



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH**



Tesis Doctoral

PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACERO TWIP MEDIANTE TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS

Presenta:

Karen Adriana García Aguirre

Para obtener el grado de:

Doctora en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Director: Dr. José Antonio Benito Páramo

Codirectora: Dra. Gemma Herranz Sánchez-Cosgalla

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est
Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona, noviembre de 2019

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral es el resultado de la dedicación y el esfuerzo no solamente de mi parte, sino también de un gran número de personas que a lo largo de estos años se han implicado tanto académica como personalmente, y que sin su contribución este trabajo no sería lo que es.

En primer lugar, me gustaría agradecer a los profesores José Antonio Benito Páramo, Gemma Herranz Sánchez-Cosgalla y José María Cabrera Marrero por su apoyo brindado e implicación en todo momento, desde el inicio de esta etapa hasta su culminación. A Toni Benito, mi director de tesis, por su gran disponibilidad y tiempo para atender todas mis dudas, enseñarme a utilizar equipos y software, discutir e interpretar resultados... pero sobre todo por su gran paciencia y tranquilidad, ayudarme a serenarme cuando lo necesitaba, sus consejos que fueron más allá del deber como director de tesis y su característico sentido del humor que ayudó a que todo fuera más llevadero. A Gemma, mi codirectora de tesis, por aceptar este reto conmigo, por su confianza en mí para utilizar todos los equipos de los laboratorios sin limitante, por sus acertadas sugerencias que incrementaron la calidad del trabajo, por promover el desarrollo de mi autosuficiencia y siempre hacerme sentir bienvenida durante todas mis estancias realizadas en UCLM. A José María, por aceptarme en PROCOMAME a pesar de lo complicado de la situación y darme una nueva oportunidad para desarrollar mi tesis doctoral, por demostrar su faceta más profesional en todo momento y sus sabios consejos. Los tres han sido mentores y buenos amigos.

A todos los integrantes del grupo PROCOMAME: la profesora Jessica Calvo por prestar interés en el seguimiento de la tesis, Casimir Casas por tener a punto todo lo referente a los laboratorios y su ayuda cuando algo falló, a mis compañeros Jairo, Wang Lei, Víctor, Jeshan, Humberto, Jonathan, Sandra, Antoine, Mohammed, que hicieron los laboratorios mucho más amenos y divertidos, siempre los recordaré con cariño. A Deniz, Pedro, Elvira y Marcel, que compartimos tiempo dentro y fuera de

la oficina, gracias por estar en los momentos difíciles y levantar mi ánimo cuando hacía falta. Me llevo de ustedes una afectuosa amistad.

Al personal del departamento CMEM: a Isaac por su aportación y entusiasmo en las sesiones del SEM, a Kim por su ayuda en los laboratorios, a Pedro por su pronta asistencia respecto a servicios informáticos, a Irene por toda su ayuda y buena disposición con los trámites administrativos.

Al grupo DYPAM en UCLM, Guillermo, Eduardo, Cristina, Juan Alfonso y Alberto, por el compañerismo e intercambio de experiencias, y especialmente a Juan Luis por su gran ayuda con la experimentación y preparaciones metalográficas. A los matemáticos y físicos de UCLM, Manolo, Mariajo, Magda, Juan y Pilar, gracias por compartir las comidas, los secretos de Ciudad Real y las noches de tapas.

He conocido a muchas personas que han tenido una influencia positiva, a lo largo de estos años. Me disculpo si he olvidado mencionar a alguno.

Finalmente quiero agradecer a mi familia, que a pesar de estar a la distancia siempre me han hecho sentir su cariño y apoyo. A mi hermana, que al encontrarse haciendo también un doctorado y al ser mi mejor amiga, me entendía mejor que nadie. Gracias por esas largas pláticas y por escuchar. A mi hermano, que siempre procura relajarme, hacerme reír, y mostrarme otra perspectiva de las cosas. A mis padres, por enseñarme a creer en mí misma, por forjarme una voluntad inquebrantable y mostrarme que con perseverancia y trabajo duro todo es posible. A mi esposo, que se atrevió a soñar junto conmigo y tuvo el valor para cumplirlo. Gracias por aguantar mi estrés, las desveladas, por ayudarme con todo lo que estuviera a tu alcance y por ser mi pilar. Esta tesis está dedicada a ustedes.

RESUMEN

Los aceros de plasticidad inducida por maclaje, TWIP por sus siglas en inglés (“TWinning Induced Plasticity”) combinan una extremadamente alta resistencia con alta ductilidad y formabilidad, y un excepcional endurecimiento por deformación. El conjunto único de sus características distintivas los hace muy interesantes para su comercialización, pues la potencial reducción de peso de un componente metálico se vuelve muy importante cuando se consideran los aceros de muy alta resistencia, y su capacidad de endurecimiento aumenta la energía absorbida por impacto. Sin embargo, la complejidad de su fabricación y procesamiento han limitado la expansión de su producción.

En la presente tesis se ha estudiado la factibilidad de fabricación de piezas de acero con efecto TWIP mediante cuatro técnicas pulvimetalúrgicas, para ofrecer vías alternativas a la ruta de fabricación convencional dados los múltiples problemas que se presentan en la producción de este tipo de aceros.

Se han obtenido piezas a partir de la mezcla de polvos elementales y de ferroaleaciones procesados mediante las técnicas de pulvimetalurgia convencional y de aleado mecánico. Asimismo, se han obtenido piezas a partir de un polvo prealeado de composición Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si obtenido por atomización y procesado a través de la técnica de molienda mecánica y de la tecnología de moldeo por inyección de metales.

Se han evaluado las piezas obtenidas para determinar su grado de consolidación. Para validar la obtención de acero TWIP, se han realizado análisis de composición química, de difracción de rayos X y caracterización microestructural y mecánica. La caracterización microestructural se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y análisis EBSD, y se han evaluado las propiedades mecánicas mediante ensayos de microdureza y de microtracción.

En general, en las técnicas de pulvimetalurgia convencional y de aleado mecánico se han formado microestructuras complejas debido a problemas de difusión y oxidación. En las técnicas de molienda mecánica y de moldeo por inyección de metales se han desarrollado la fase cristalográfica y microestructura típicas de los aceros TWIP. Sin embargo, se ha observado que se necesitan temperaturas de sinterización bastante elevadas para conseguir un buen grado de consolidación y las densidades relativas usuales en ambas técnicas. Para el caso de moldeo por inyección de metales, se ha empleado una distribución de polvo bimodal que mejoró la densidad de empaquetamiento en el “feedstock” de manera que fue posible aumentar la carga metálica para unas mismas características de flujo. En las piezas finales los ensayos de microtracción han demostrado que se presentan valores mantenidos de endurecimiento por deformación en todo el periodo plástico, típico de los aceros TWIP, debido a la activación del maclado mecánico. Los valores de resistencia máxima, límite elástico y de microdureza son similares a los de los aceros TWIP obtenidos mediante la técnica de fabricación convencional. Por lo que respecta a las probetas obtenidas por molienda mecánica, estas han presentado mayores valores de endurecimiento por deformación, de límite elástico y de microdureza, pero con menores porcentajes de ductilidad.

Mediante la tecnología de moldeo por inyección de metales ha sido posible fabricar piezas acabadas con características microestructurales y mecánicas similares a las obtenidas por la técnica convencional, mientras que mediante la técnica de molienda mecánica ha sido posible fabricar piezas con un límite elástico superior que las habilita para aplicaciones industriales.

ABSTRACT

Twinning induced plasticity (TWIP) steels possess both, very high tensile strength and large elongation together with high formability and an outstanding high strain hardening. The unique combination of its distinctive features makes possible to reduce cross section of components providing as well enhanced impact energy absorption ability, which in turns make them attractive for its commercialization. Nevertheless, their complicated fabrication process has limited the widespread of their industrial production.

In this thesis it has been explore whether TWIP steel production is feasible by means of four powder metallurgy processes, as alternative to conventional fabrication route because of the multiple issues presented along the fabrication process of these kind of steels.

It has been obtained samples from the mixture of elemental and ferroalloy powders processed by conventional powder metallurgy and by mechanical alloying techniques. It has been obtained samples as well from prealloyed Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si atomized powder processed through mechanical milling technique and metal injection molding technology.

Manufactured bulk samples have been evaluated to determine its consolidation degree. In order to validate obtaining a TWIP steel, chemical composition and X-ray diffraction analyses have been performed, as well as microstructural and mechanical characterization. Microstructural characterization has been carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy and EBSD analyses, and the mechanical properties have been evaluated by microhardness and microtensile tests.

In general, in the conventional powder metallurgy and mechanical alloying techniques it has been formed complex microstructures due to diffusion and oxidation issues. On the other hand, in the mechanical milling

and metal injection molding techniques it has been developed the typical crystallographic phase and microstructure of TWIP steels. However, it has been observed that both, the mechanical milling technique as well as the metal injection molding technology require quite high sintering temperatures in order to achieve the usual relative density of those techniques. In the case of metal injection molding, it has been used a bimodal powder distribution that improved the feedstock packing density in such a way that make it possible to increase the metallic loading for the same flow characteristics. In the final pieces the microtensile test have demonstrated that strain hardening rate vales are sustained along the plastic regime, typical in TWIP steels, due to the activation of mechanical twinning. The tensile strength, yield strength and microhardness values are like those of TWIP steels obtained by conventional fabrication process. Regarding the samples manufactured by mechanical milling, they have had higher strain hardening rate, yield strength and microhardness values, but less ductility.

By means of metal injection molding technology it has been possible to manufacture final pieces with microstructural and mechanical properties similar to those obtained by the conventional fabrication route, on the other hand through mechanical milling technique it has been possible to manufacture pieces with higher yield strength that enables them for industrial applications.

Contenido

Planteamiento del problema.....	1
Esquema general de la tesis.....	3
Objetivos.....	4
1. Introducción.....	6
1.1. Los aceros TWIP. Propiedades fundamentales y problemas de fabricación.....	6
1.1.1. Orígenes: aceros avanzados de alta resistencia AHSS.....	6
1.1.2. Introducción a los aceros TWIP.....	7
1.1.3. Efecto de los elementos de aleación.....	10
1.1.4. Mecanismos de deformación.....	14
1.1.5. Propiedades mecánicas.....	18
1.1.5.1. Límite elástico y efecto del refinamiento de grano.....	18
1.1.5.2. Endurecimiento por deformación.....	21
1.1.6. Procesamiento.....	26
1.2. Procesos pulvimetalúrgicos.....	28
1.2.1. Molienda mecánica y metales de grano ultrafino.....	34
1.2.1.1. Materiales nanoestructurados y ultrafinos.....	34
1.2.1.2. Deformación plástica severa.....	36
1.2.1.3. Molienda mecánica.....	37
1.2.1.4. Parámetros fundamentales en la molienda mecánica.....	39
1.2.1.5. Consolidación del polvo.....	43
1.2.2. Proceso de moldeo por inyección de metales (MIM).....	45
1.2.2.1. Preparación de la materia prima (“feedstock”).....	48
1.2.2.2. Moldeo por inyección.....	51
1.2.2.3. Eliminación de ligante.....	55
1.2.2.4. Sinterización.....	58
1.2.3. Pulvimetalurgia de aceros de alto manganeso. Estado del arte.....	61
1.2.3.1. Pulvimetalurgia convencional de aceros Hadfield.....	61
1.2.3.2. Molienda mecánica de aceros de medio y alto manganeso.....	65

1.2.3.3. Moldeo por inyección de metales de aceros Hadfield....	69
Bibliografía.....	72
2. Procedimiento experimental.....	80
2.1. Material de partida.....	80
2.1.1. Polvos para pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico.....	80
2.1.2. Polvo para molienda mecánica y moldeo por inyección de metales.....	81
2.2. Pulvimetalurgia convencional.....	83
2.2.1. Cálculo de carga.....	83
2.2.2. Prensado.....	83
2.2.3. Sinterización.....	84
2.3. Aleado mecánico.....	84
2.3.1. Aleado mecánico.....	84
2.3.2. Compactación de polvos aleados mecánicamente.....	89
2.3.3. Sinterización de polvos aleados mecánicamente.....	89
2.4. Molienda mecánica.....	90
2.4.1. Molienda mecánica.....	90
2.4.2. Consolidación de polvo molido mecánicamente.....	92
2.4.3. Tratamientos térmicos.....	96
2.5. Moldeo por inyección de metales (MIM).....	97
2.5.1. Preparación de mezclas (“feedstocks”).....	97
2.5.2. Caracterización de las mezclas inyectables.....	101
2.5.2.1. <i>Análisis termogravimétrico</i>	101
2.5.2.2. <i>Índice de fluidez</i>	102
2.5.3. Inyección a baja presión.....	104
2.5.4. Eliminación de ligante.....	106
2.5.4.1. <i>Eliminación por disolvente</i>	106
2.5.4.2. <i>Eliminación térmica</i>	107
2.5.5. Sinterización.....	109
2.6. Caracterización inicial de compactos.....	113
2.6.1. Densidad relativa.....	113
2.6.2. Composición química.....	114
2.6.3. Difracción de rayos x.....	115

Contenido

2.7. Caracterización microestructural.....	116
2.7.1. Microscopía óptica.....	116
2.7.2. Microscopía electrónica de barrido.....	117
2.8. Caracterización mecánica.....	121
2.8.1. Ensayos de microdureza.....	121
2.8.2. Ensayos de microtracción.....	122
Bibliografía.....	124
3. Propiedades de los polvos de partida.....	126
3.1. Polvos para pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico... 126	
3.1.1. Morfología.....	126
3.1.2. Composición.....	126
3.1.3. Densidad.....	128
3.2. Polvo para molienda mecánica y moldeo por inyección de metales..... 128	
3.2.1. Morfología.....	128
3.2.2. Distribución de tamaño de partícula.....	129
3.2.3. Composición química.....	130
3.2.4. Densidad.....	132
Bibliografía.....	133
4. Pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico.....	134
4.1. Pulvimetalurgia convencional.....	134
4.1.1. Sinterización.....	134
4.1.2. Composición química.....	136
4.1.3. Difracción de rayos X.....	138
4.1.4. Conclusiones.....	140
4.2. Aleado mecánico.....	141
4.2.1. Aleado mecánico.....	141
4.2.2. Consolidación.....	142
4.2.3. Composición química.....	144
4.2.4. Difracción de rayos X.....	146
4.2.5. Conclusiones.....	148
Bibliografía.....	150

5. Molienda mecánica.....	153
5.1. Molienda mecánica.....	153
5.1.1. Soldadura en frío.....	154
5.1.2. Morfología del polvo molido.....	155
5.1.2.1. <i>Relación bolas:polvo 27 a 1</i>	155
5.1.2.2. <i>Relación bolas:polvo 36 a 1</i>	157
5.1.2.3. <i>Mecanismo de molienda mecánica</i>	159
5.2. Consolidación (compactación en tibio).....	161
5.2.1. Densidad relativa.....	162
5.2.2. Microdureza.....	165
5.3. Tratamientos térmicos.....	167
5.3.1. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.....	167
5.3.2. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.....	170
5.4. Composición química.....	174
5.4.1. Evolución de la composición química con la molienda.....	174
5.4.2. Análisis de precipitados.....	178
5.5. Caracterización microestructural por EBSD.....	182
5.5.1. Compactos de polvo inicial.....	183
5.5.2. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.....	186
5.5.3. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.....	192
5.6. Caracterización mecánica por microtracción.....	196
5.6.1. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.....	196
5.6.2. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.....	211
5.7. Caracterización de microestructuras deformadas por EBSD.....	215
5.7.1. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.....	215
Bibliografía.....	217
6. Moldeo por inyección de metales.....	220
6.1. Preparación de mezclas.....	220
6.1.1. Mediciones del par de torsión.....	221
6.1.2. Análisis termogravimétricos.....	228
6.2. Caracterización del flujo de las mezclas.....	230
6.2.1. Índice de fluidez MFI.....	230
6.2.2. Carga crítica y carga óptima.....	235
6.3. Procesado mediante inyección de baja presión.....	238

6.3.1. Densidad en verde.....	245
6.4. Eliminación del ligante.....	246
6.4.1. Eliminación por disolvente.....	247
6.4.2. Eliminación térmica.....	250
6.5. Sinterización.....	258
6.5.1. Mezcla fina 64%.....	258
6.5.2. Mezcla bimodal 64%.....	266
6.5.3. Mezcla fina 68%.....	272
6.5.4. Mezcla bimodal 70%.....	277
6.5.5. Influencia de rampas de calentamiento lento en atmósferas reductoras.....	283
6.5.6. Influencia del enfriamiento rápido.....	285
6.5.7. Composición química.....	287
6.5.8. Difracción de rayos X.....	289
6.6. Caracterización microestructural por EBSD.....	291
6.6.1. Mezcla bimodal 64%.....	292
6.6.2. Mezcla fina 68%.....	293
6.6.3. Mezcla bimodal 70%.....	293
6.7. Caracterización mecánica por microtracción.....	294
6.7.1. Mezcla bimodal 64%.....	294
6.7.2. Mezcla fina 68%.....	297
6.7.3. Mezcla bimodal 70%.....	302
6.8. Caracterización de microestructuras deformadas por EBSD.....	305
6.8.1. Mezcla bimodal 64%.....	305
6.8.2. Mezcla fina 68%.....	306
6.8.3. Mezcla bimodal 70%.....	307
Bibliografía.....	308
7. Discusión conjunta de resultados.....	313
7.1. Caracterización microestructural.....	315
7.1.1. Sin deformación.....	315
7.1.2. Zonas deformadas.....	318
7.2. Caracterización mecánica.....	321
7.2.1. Propiedades de tracción.....	321
7.2.2. Endurecimiento por deformación.....	326

Contenido

7.2.3. Microdureza.....	329
Bibliografía.....	331
Conclusiones.....	334

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los aceros de plasticidad inducida por maclaje o TWIP (por sus siglas en inglés) son aceros avanzados de alta resistencia que combinan una extremadamente alta resistencia con alta ductilidad y formabilidad. Tienen un elevado contenido de Mn (>15%) que provoca que el acero sea completamente austenítico a temperatura ambiente. Esta microestructura, además de otros factores, dan lugar a que ocurra maclado dentro de los granos durante la deformación, lo que causa un alto valor del coeficiente de endurecimiento por deformación a medida que la microestructura se vuelve más fina. Los límites de macla actúan como límites de grano y endurecen al acero. Su resistencia a la tensión puede llegar a valores incluso mayores que 1000 MPa.

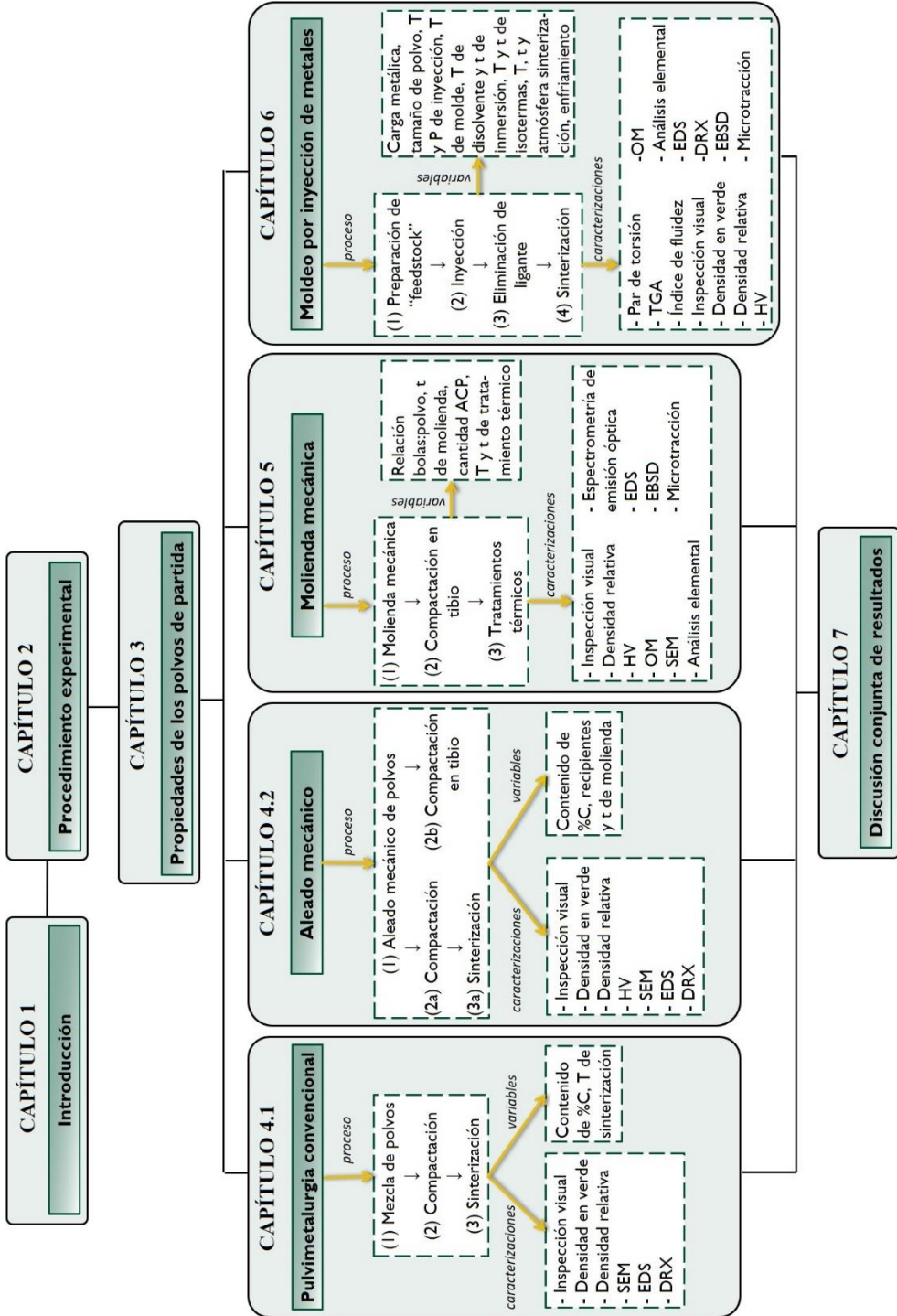
A menudo, la resistencia se logra a expensas de la formabilidad y ductilidad, por lo que actualmente una investigación global está dirigida hacia los aceros TWIP, que son una clase de aceros relativamente nueva de interés para aplicaciones industriales como, por ejemplo, la automoción.

El conjunto único de las características distintivas de los aceros TWIP los hacen muy interesantes para su comercialización; sin embargo, para ello es necesario afrontar una serie de problemas. El simple hecho de que contienen un alto grado de aleación ya complica su proceso de producción. Actualmente, su única ruta de fabricación es mediante colada continua, seguida de laminación en caliente y en frío, y tratamiento térmico de recocido. En cada una de las etapas del proceso se presentan complicaciones y obstáculos a superar, entre ellos se encuentran el uso de ferroaleaciones y fundentes especiales durante la fusión, pobre colabilidad y formación de profundas grietas transversales durante la colada continua, fuerte microsegregación durante la solidificación, esfuerzos elevados para su laminación en frío, aplicación de tratamiento térmico de homogenización a alta temperatura por tiempos prolongados y fractura retardada después de su conformado. Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, el inconveniente que presentan los aceros TWIP es

un bajo límite elástico que restringe su uso en elementos que corren el riesgo de sufrir una colisión.

En esta Tesis Doctoral se pretende mitigar los problemas mencionados a través de la pulvimetalurgia como ruta de procesamiento alternativa. El uso de polvos evitará problemas de segregación y todos aquellos asociados con la fusión, colada continua y laminación del acero. Se proponen las técnicas de pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico para obtener aceros con efecto TWIP a partir de la mezcla de polvos elementales y ferroaleaciones. Asimismo, se analiza la procesabilidad de un polvo prealeado mediante la técnica de molienda mecánica y la tecnología de moldeo por inyección de metales. La primera involucra grandes deformaciones que provocan el afino de grano, por lo cual se podría lograr un aumento del límite elástico del acero; y la segunda se caracteriza por alcanzar máximas densificaciones, por lo que se espera conseguir propiedades similares a las obtenidas por la ruta convencional.

ESQUEMA GENERAL DE LA TESIS



OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar el procesado de acero TWIP mediante técnicas pulvimetalúrgicas evaluando su procesabilidad y propiedades mecánicas finales, comparándolas con las rutas de fabricación convencional. Asimismo, se pretende incrementar el límite elástico de la aleación mediante refinamiento de tamaño de grano manteniendo un endurecimiento y ductilidad aceptables para que pueda ser utilizada en aplicaciones industriales.

Objetivos específicos

- Obtener piezas de acero TWIP mediante cuatro técnicas de metalurgia de polvos: pulvimetalurgia convencional, aleado mecánico, molienda mecánica y moldeo por inyección de metales.
- Determinar los alcances y limitaciones de las técnicas de pulvimetalurgia convencional y de aleado mecánico para producir acero con efecto TWIP a partir de la mezcla de polvos elementales y de aleaciones maestras.
- Determinar los alcances y limitaciones de la técnica de molienda mecánica y de la tecnología de moldeo por inyección de metales para procesar polvo prealeado de acero TWIP.
- Incrementar el límite elástico del acero mediante el refinamiento del tamaño de grano producido por la técnica de molienda mecánica. Asimismo, evaluar la capacidad de esta técnica para producir acero TWIP con estructura de grano ultrafino.
- Lograr máxima densificación del producto sinterizado a través del moldeo por inyección de metales. Asimismo, evaluar el efecto del

- empleo de polvo con distribución de tamaño bimodal en la formulación de mezclas inyectables y su procesabilidad.
- Evaluar las características microestructurales y propiedades mecánicas de las piezas de acero TWIP obtenidas por las cuatro técnicas pulvimetalúrgicas. En cuanto a la caracterización microestructural, se buscará la presencia de austenita estable a temperatura ambiente (requisito indispensable), la formación de maclas de recocido y de maclas de deformación y se determinará el tamaño de grano. Respecto a la caracterización mecánica, se estudiará la microdureza, el límite elástico, la resistencia máxima, la elongación y el endurecimiento por deformación.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Los aceros TWIP. Propiedades fundamentales y problemas de fabricación.

1.1.1. Orígenes: aceros avanzados de alta resistencia AHSS.

Durante la última década, en la industria automotriz han crecido los requerimientos de seguridad de los pasajeros en caso de una colisión, de rendimiento del vehículo y de ahorro de combustible. El acero es el material más utilizado en la fabricación de los automóviles [1], de modo que para el año 2011 entre el 60 y 70% del peso total del automóvil consistía en partes hechas de acero [2]. La problemática del peso es alta, ya que está relacionada directamente con las preocupaciones medioambientales como son las emisiones de CO₂ y el rendimiento del combustible [1,2].

En respuesta a estas demandas se desarrollaron los aceros avanzados de alta resistencia, AHSS por sus siglas en inglés (“Advanced High Strength Steel”) que se caracterizan por combinar alta resistencia con formabilidad mejorada en comparación con los aceros convencionales [3], además se pueden obtener por los métodos de producción ya conocidos [4]. La potencial reducción de peso se vuelve muy importante cuando se consideran los aceros de muy alta resistencia [2], es posible aminorar el peso del vehículo mediante el uso de láminas con secciones transversales menores [3].

Las familias de aceros AHSS tienen unas microestructuras peculiares que conducen a complejos procesos de deformación y transformación de fases que a su vez logran una combinación de resistencia y deformación que antes nunca se habían alcanzado. El gráfico de la figura 1.1 sitúa los aceros AHSS según sus propiedades de resistencia y deformación, junto con aceros de grados convencionales a manera de comparación, en el

conocido “gráfico del plátano” o “curva del plátano” (“banana curve”). La parte más baja de la curva muestra los aceros AHSS conocidos como Generación 1, son aceros multifásicos: los de doble fase (DP) y de plasticidad inducida por transformación (TRIP) proveen un alargamiento adicional comparados con los aceros convencionales dentro del mismo rango de resistencia, mientras que los aceros de fase compleja (CP) y martensíticos (MS) extienden el rango de resistencia, pero en detrimento de ductilidad. Con la finalidad de superar éste inconveniente nació la Generación 2, que consiguen mejorar la deformación y por tanto se sitúan por encima de la Generación 1 en la curva. Son aceros austeníticos con alto contenido de Mn que presentan el mecanismo de deformación conocido como plasticidad inducida por maclado (TWIP). Dicho mecanismo brinda simultáneamente alta resistencia y ductilidad, por lo que presentan menor dificultad para su conformación en frío. Entre ambas generaciones, recae el área de la Generación 3 que son los aceros en actual desarrollo, éstos últimos son diseñados para partes que requieren menor alargamiento que los aceros de la segunda generación y mejor capacidad de unión a un menor costo [4].

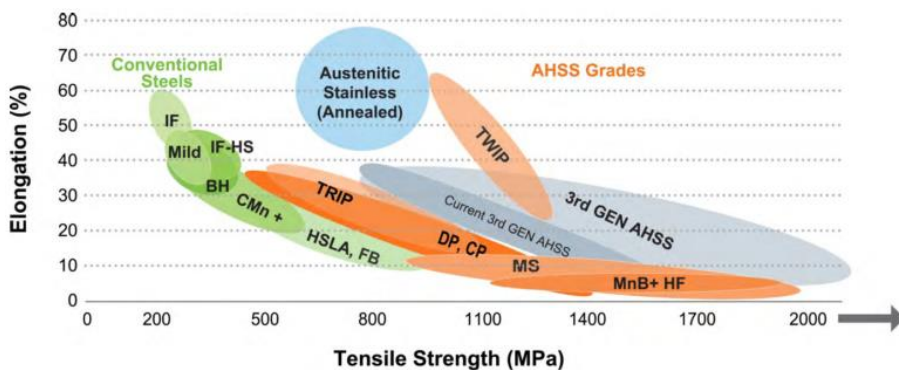


Figura 1.1. Resistencia a la tracción frente al alargamiento para aceros AHSS y aceros convencionales [4].

1.1.2. Introducción a los aceros TWIP.

La presente tesis se enfoca en la procesabilidad por metalurgia de polvos de los aceros de plasticidad inducida por maclaje, TWIP por sus siglas en

inglés (“TWinning Induced Plasticity”). A partir del año 2006 se ha incrementado significativamente el número de publicaciones científicas y patentes dedicadas a estos aceros en particular [5], lo que claramente indica que hay un creciente interés científico y tecnológico [5,6].

Actualmente, los aceros TWIP son uno de los materiales más atractivos para aplicaciones estructurales en la industria automotriz debido a su única combinación de resistencia y elongación [5,7] que se ilustra en la figura 1.2. Su resistencia a la tracción puede ascender a valores superiores a 1000 MPa, y alcanzar un alargamiento mayor del 50% [4]. Son aceros austeníticos de alto manganeso que poseen alta resistencia conservando alta ductilidad [1,2,12–17,4–11] y formabilidad [2,5,7,10], y se caracterizan por su elevado índice de endurecimiento por deformación [1,2,4–7,10,12,16,18] debido a la formación de maclas mecánicas durante la deformación [1,2,4,5,7,10–12,16,18]. Este tipo de deformación es el que les da su nombre [4].

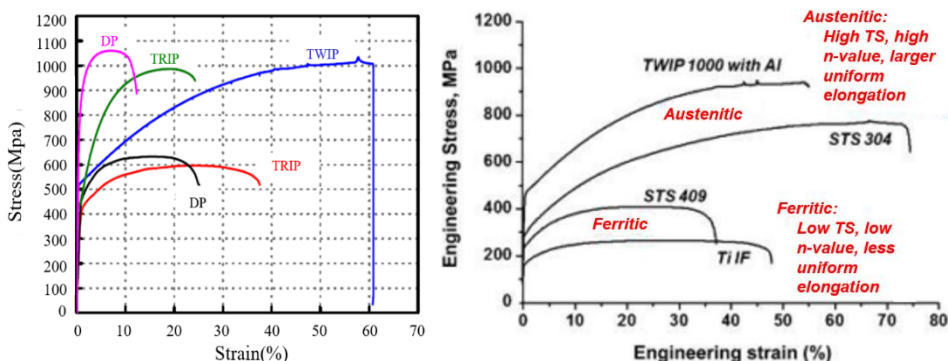


Figura 1.2. Curva esfuerzo-deformación de un acero TWIP en comparación con (izquierda) otros aceros AHSS que exhiben solamente alta resistencia o alta deformación [1] y (derecha) en comparación con aceros austeníticos y ferríticos comunes [10].

El desarrollo de los aceros austeníticos de alto manganeso comenzó en 1888 con el trabajo de Sir Robert Hadfield [5,7,19–21]. Para 1970, se empezaron a hacer estudios sobre aceros con plasticidad inducida por maclaje [5], pero los estudios de Schuman (1972) en Alemania, de Remy y Pineau (1977) en Francia, y de Kim (1993) en Corea del Sur no recibieron mucha atención originalmente. Fue gracias al trabajo de Frommeyer y

Grässel (1997, 2000, 2003) desarrollado en el Instituto Max Planck en Alemania y a la ambición de aplicar los aceros AHSS en la industria automotriz lo que propició el gran interés en los aceros TWIP [2,7].

El mecanismo de deformación y de endurecimiento de los aceros TWIP se puede describir de la siguiente manera. Durante la deformación, se forman constantemente maclas mecánicas que involucran la creación de nuevas orientaciones cristalográficas. Así, la formación de maclas reduce progresivamente el camino medio libre “mean free path”, o la distancia efectiva de deslizamiento de dislocaciones e incrementa el esfuerzo de deformación [2,10]. El inusualmente elevado endurecimiento por deformación observado en los aceros TWIP es el resultado del progresivo aumento de la densidad de maclas [1,2,5,7,10,16,18] junto con la propia capacidad de endurecimiento de las estructuras FCC (austeníticas). Una baja energía de falla de apilamiento (EFA) es esencial para que ocurra la deformación inducida por maclaje [2,5,7,10], ya que es la que controla el costo energético para crear tal efecto (maclaje) [5]. Los valores más reportados para producir este efecto oscilan entre 20-50 mJ/m² [7,10,17].

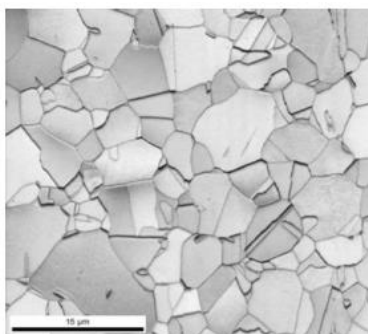


Figura 1.3. Micrografía que muestra la microestructura de un acero TWIP recocido [4].

El alto contenido de Mn (17-24%) provoca que el acero sea completamente austenítico a temperatura ambiente [4,7]. Su microestructura es monofásica, de grano grueso y frecuentemente presenta maclas de recristalización anchas (ver figura 1.3). Para obtener las propiedades características de estos aceros que se asocian al maclaje como mecanismo de deformación activo, es necesario alejar con C, Al y/o Si [2,7].

Actualmente, el área de investigación de los aceros TWIP se enfoca en la influencia que tienen los elementos de aleación y microaleación sobre la microestructura que se desarrolla durante la deformación y las propiedades resultantes [2].

1.1.3. Efecto de los elementos de aleación.

Los principales elementos de aleación en los aceros TWIP son C, Mn, Al y en algunos casos, Si. Mediante el preciso control del contenido de cada uno de estos elementos se logra una EFA entre 20 y 50 mJ/m² [10].

Manganeso

El objetivo principal del manganeso es estabilizar la austenita [15,19,22,23]. Su contenido en el acero es del orden de 15-30 % en masa [2,5,7,11], si es menor a 15% se formará martensita α' (BCC) que afecta negativamente la formabilidad, y si es mayor que 30-32% aparecerá la fase frágil de Mn β [7].

Frommeyer et. al., 2003, [24] demostraron la importancia del efecto del manganeso como estabilizador de la austenita. En un acero Fe-XMn-3Al-3Si, variaron únicamente la cantidad de Mn. Un contenido de 15% de Mn, produjo una microestructura multifásica: austenita, martensita α' y martensita ϵ (HCP), que resultó en el mecanismo de plasticidad inducida por transformación (TRIP, del acrónimo “TRansformacion Induced Plasticity”). Un contenido del 20% de Mn suprimió la formación de martensita α' , y permitió que el acero presentara los mecanismos de deformación TRIP y TWIP simultáneamente. Un contenido del 25% de Mn produjo una microestructura completamente austenítica que durante la deformación presentó únicamente el efecto TWIP. Estos resultados se resumen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición química de los aceros TRIP/TWIP y sus fases presentes antes y después del ensayo de tracción a temperatura ambiente [24]. Nótese que a medida que aumenta la cantidad de manganeso se tiende a estabilizar la austenita.

	Mn [wt%]	Si [wt%]	Al [wt%]	C ppm	N ppm	Fe	constituent prior to tensile testing	phases after deformation
Fe-15Mn-3Si-3Al (TRIP-steel)	15,8	3,0	2,9	200	<30	bal.	$\gamma_{fcc} + \alpha_{bcc}^{ferr} + \epsilon_{hcp}^{Ms}$	$\gamma_{fcc} + \alpha_{bcc}^{ferr} + \alpha_{bcc}^{Ms}$
Fe-20Mn-3Si-3Al (TRIP/TWIP-steel)	20,1	2,8	2,9	400	<30	bal.	$\gamma_{fcc} + \epsilon_{hcp}^{Ms}$	$\gamma_{fcc} + \epsilon_{hcp}^{Ms} + \alpha_{bcc}^{Ms}$
Fe-25Mn-3Si-3Al (TWIP-steel)	25,6	3,0	2,8	300	<30	bal.	γ_{fcc}	γ_{fcc}

Carbono

El contenido de carbono varía en el rango de 0 a 1,2% en masa [2,5,7]. El C es un estabilizador de la austenita y promueve el endurecimiento por solución sólida. Además, inhibe la formación de martensita ϵ . Contenidos de aproximadamente 0,6% en masa producen una estructura de austenita metaestable a temperatura ambiente libre de martensita para contenidos de Mn tan bajos como 12% en masa [2,7,10]. Adiciones menores a 1% en masa disminuye la energía de falla de apilamiento (EFA) a un valor de aproximado de 22 mJ/m² [7,10].

Aluminio

El aluminio se adiciona hasta un 3% en masa [2,7], incrementando la EFA del acero y evitando así la transformación martensítica ϵ ($\gamma \rightarrow \epsilon$) [1,2,7,10,12,23–26]. Así, por ejemplo, la inhibición de la martensita ϵ se logró gracias a la adición de 1,5 % en masa de Al en un acero Fe-15%Mn-0,6%C [2,7]. Adicionalmente, el aluminio inhibe la formación del carburo Fe₃C [7,10,12,25,27], suprime el fenómeno de fractura retardada [2,10,12,25], produce endurecimiento por solución sólida [12,14,15,27], mejora la tenacidad y reduce ligeramente la densidad del acero [7,10] (6,8-7,3 g/cm³, dependiendo del contenido de Al [7]). Los resultados experimentales de Dumay y colaboradores en el 2008 demostraron que el Al aumenta la EFA alrededor de 5 mJ/m² por cada % en masa de aluminio añadido, y que el Si también la incrementa aproximadamente 1 mJ/m² por

cada % en masa de silicio añadido. Pero en ese mismo año, Tian y colaboradores reportaron un menor incremento de EFA, 1,4 mJ/m² por cada % en masa de aluminio añadido [2,10]. A pesar de que el Al y el Si aumentan la EFA, sus adiciones logran una estructura completamente austenítica con una baja energía de falla de apilamiento (EFA) (15-30 mJ/m²) [2,7].

En la mayoría de las aleaciones ternarias Fe-Mn-C de alto carbono, ocurre una interacción dinámica entre el deslizamiento de dislocaciones y los átomos de carbono móviles, cuya característica más reconocida es la aparición del fenómeno “dynamic strain aging” (DSA), envejecimiento dinámico por deformación [5]. Las consecuencias de este mecanismo son inestabilidad a tracción y sensibilidad negativa a la velocidad de deformación [5,10,19]. La inestabilidad a tracción se manifiesta en la curva esfuerzo-deformación alterando su forma continua a una forma dentada, o aserrada [5]. La alteración de la curva ocurre porque acumulaciones de átomos de C sujetan fuertemente las dislocaciones y causan apilamiento de dislocaciones; sin embargo, la fuerza de fijación no es lo suficientemente fuerte para bloquear definitivamente al movimiento de dislocaciones, por lo tanto, todas las dislocaciones fijadas en los cúmulos de átomos de C son liberadas a la vez y continúan con su propagación [12]. La adición de Al evita este fenómeno [2,5,10,12,27,28], tal como se muestra en la figura 1.4, ya que el aluminio disminuye la actividad [5,12] y difusividad del carbono [10,12,25,28].

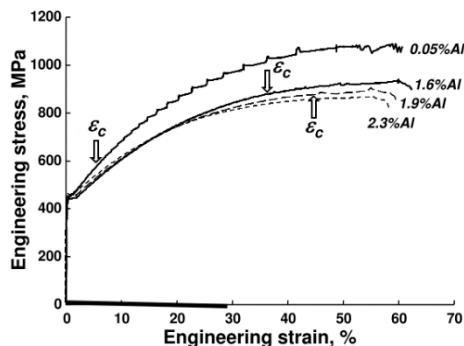


Figura 1.4. Curvas esfuerzo-deformación de un acero TWIP Fe-18%Mn-0.6%C con distintas adiciones de Al. Las adiciones retrasan el inicio de la curva aserrada (marcado por ϵ_c), y a 2.3% Al no se observaron formas dentadas [2].

Sin embargo, a pesar de los numerosos beneficios que brinda la adición de aluminio, también tiene un efecto perjudicial en el acero. El aluminio disminuye el endurecimiento por deformación porque reduce la formación de maclas que se producen durante la deformación [10,12,23,25,27] debido al incremento que provoca en la energía de falla de apilamiento. Un acero TWIP de composición Fe-18Mn-0,6C alcanzó un endurecimiento por deformación de un valor de 740 MPa, pero al adicionarlo con 1% de Al el valor disminuyó a 560 MPa, y al agregar 2% de Al el valor se redujo a 426 MPa como consecuencia de que hace disminuir el maclado secundario. La figura 1.5 muestra la reducción en la cantidad de maclas de deformación, siendo especialmente crítico para las maclas secundarias, con la adición de Al para dicho acero mediante imágenes EBSD [12].

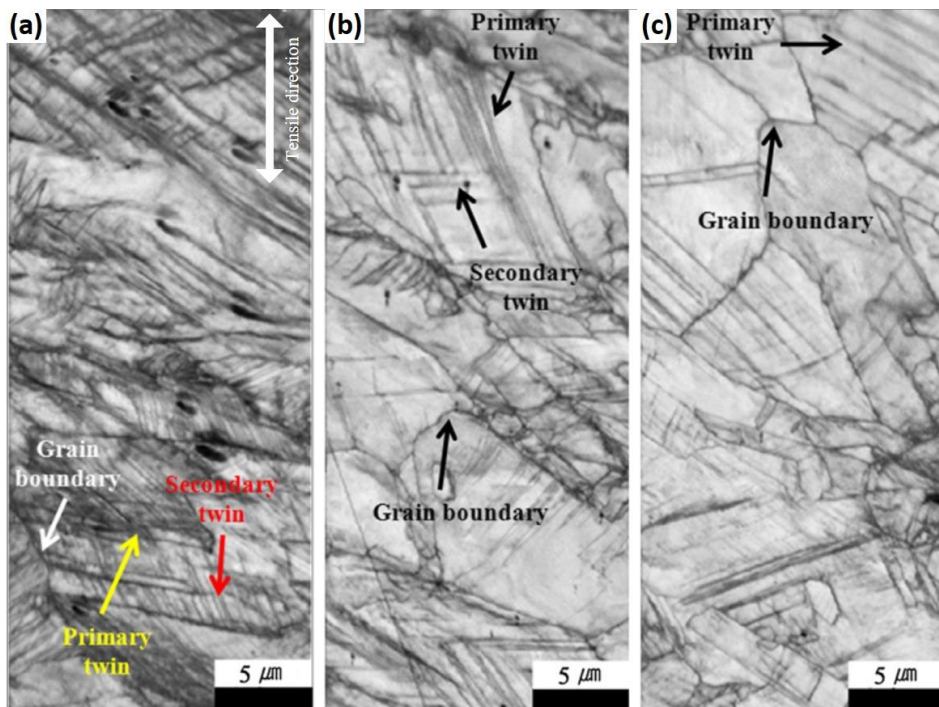


Figura 1.5. Imagen EBSD, calidad de mapa SEM, para adiciones de (a) 0, (b) 1 y (c) 2% Al de aceros TWIP Fe-18Mn-0,6C con 25% de deformación [12].

Silicio

El contenido de silicio en el rango de 0-3% en masa [2,17], mejora la resistencia mediante endurecimiento por solución sólida [7,22,23,29] e

incrementa la resistencia a la fractura [7]. No hay un acuerdo sobre el efecto del Si en la energía de falla de apilamiento, algunos autores [2,10,29] aseguran que la incrementa mientras que otros [22–26,29] reportan que la reduce, lo que a su vez promueve el mecanismo de deformación por maclado [25].

Otros

Pequeñas adiciones de B y Ti en los aceros de alto manganeso aleados con aluminio pueden mejorar su ductilidad en caliente. El N es un efectivo elemento endurecedor de la austenita [7].

La tabla 1.2 muestra el efecto de diversos elementos de aleación sobre las propiedades de los aceros de alto manganeso.

Tabla 1.2. Efecto de los elementos de aleación en las propiedades de aceros de alto Mn

Efecto	C	Mn	Al	Si	N
Estabilizador de austenita	✓	✓	✓		✓
Endurecimiento por solución sólida	✓		✓	✓	✓

1.1.4. Mecanismos de deformación.

El mecanismo de deformación dominante en los aceros TWIP es el deslizamiento de dislocaciones [2,7,10], sin embargo, los aceros austeníticos de alto manganeso pueden presentar adicionalmente dos mecanismos de deformación: maclado γ (FCC) $\rightarrow \gamma^T$ (FCC) (efecto TWIP), y/o múltiples transformaciones martensíticas del tipo γ (FCC) $\rightarrow \epsilon$ (HCP), o en dos etapas según γ (FCC) $\rightarrow \epsilon$ (HCP) $\rightarrow \alpha'$ (BCC) (efecto TRIP) [22,24,26].

Los mecanismos de deformación activos dependen de la energía de falla de apilamiento [8], por lo que juega un papel esencial en el efecto TWIP [2,5,7,10] tal como se mencionó en la sección 1.1.2. Para que ocurra el maclaje inducido por deformación, ésta debe estar dentro de un rango muy específico como se muestra en la figura 1.6. Una EFA muy baja activa la transformación inducida por deformación. Si es menor que 20 mJ/m²

favorece la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ [2,5,7,22,26] precipitando martensita ϵ o α' [2]. Cuando la EFA aumenta a un valor superior a 50 mJ/m², se inhibe la formación de maclas [10] y el mecanismo de deformación cambia de maclado y movimiento de dislocaciones a deslizamiento de dislocaciones parciales [15].

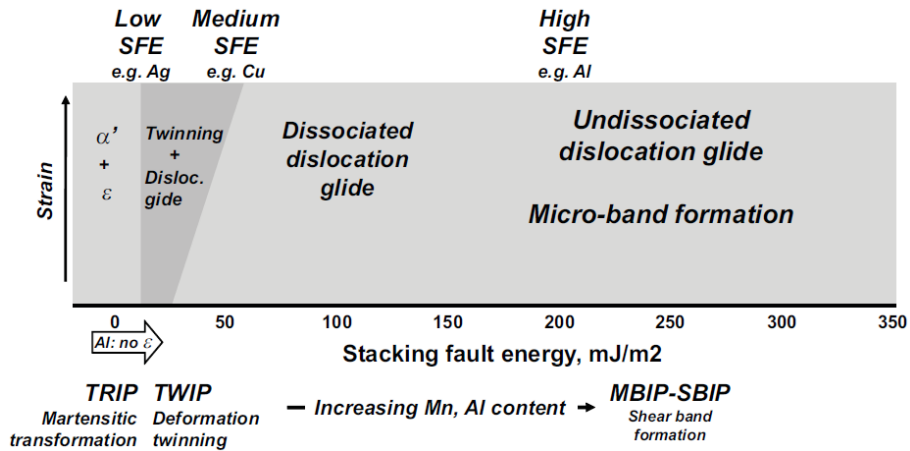


Figura 1.6. Esquema que muestra la relación entre la EFA y el mecanismo de deformación activo en metales y aleaciones FCC [2].

En los aceros TWIP, el proceso de deslizamiento de dislocaciones es fuertemente influenciado por las maclas inducidas por deformación. Las maclas actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones [2,6,27,30,31,7,10,12,16,17,22,24,26], como consecuencia reducen la distancia efectiva para el deslizamiento de dislocaciones lo que resulta en el “efecto dinámico de Hall-Petch” [2,7,10,17,30,31] (ver figura 1.7). La deformación se logra gracias al movimiento de dislocaciones y formación de maclas [2,5,8,16,27,31].

La nucleación de maclas está íntimamente relacionada con la previa actividad de dislocaciones, debido a que el maclaje siempre ocurre después de que se genere cierta cantidad de dislocaciones y de interacciones entre ellas mismas en diversos sistemas de deslizamiento [2,7,10,17,29,32]. Las maclas se inician en configuraciones especiales creadas por estas interacciones [2,5,10,17,29], las cuales provocan fallas de apilamiento en múltiples capas, que pueden actuar como núcleos de maclas [2,5,10,29].

Cuando el acero es sometido a bajas deformaciones, se incrementa la densidad de dislocaciones sin indicio de maclaje, por lo que el mecanismo de deformación implica deslizamiento planar y la formación de fallas de apilamiento [2].

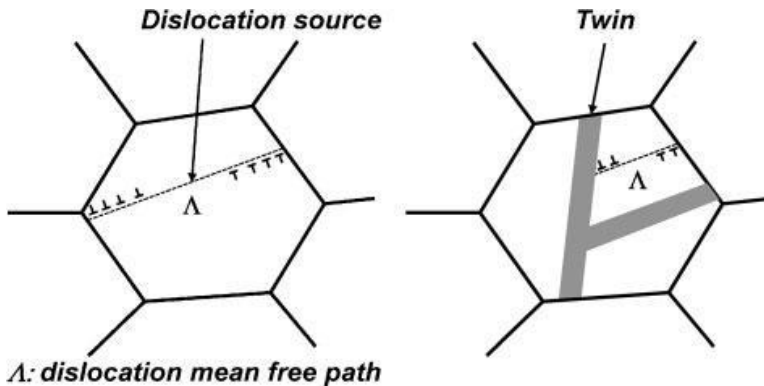


Figura 1.7. Esquema del mecanismo de endurecimiento por deformación de los aceros TWIP. La formación de maclas gradualmente reduce la distancia efectiva de deslizamiento de dislocaciones, dando como resultado el muy alto endurecimiento por deformación de éstos aceros [2,10].

Para que ocurra la transición de deformarse únicamente por deslizamiento de dislocaciones, a deformarse por la acción conjunta del movimiento de dislocaciones y formación de maclas, el esfuerzo que actúa sobre el acero debe superar el esfuerzo de maclado [2,5,10,31]. El esfuerzo de maclado aumenta con el incremento de la EFA [2,10].

Una vez superado este esfuerzo, las primeras maclas que aparecen (maclas primarias) se extienden a través del grano entero y las que se forman posteriormente (maclas secundarias) se desarrollan entre las maclas primarias y el límite de grano, siendo más cortas y más finas que las maclas primarias. Hay una continua nucleación de nuevas maclas cuyo tamaño es cada vez menor [2,10].

A medida que el esfuerzo aumenta, la fracción volumétrica de maclas se incrementa por la repetida nucleación de nuevas maclas de deformación para poder permitir desplazamientos permanentes dentro del material. De esta manera los granos son continuamente divididos en unidades más

pequeñas [1,2,12,31] por las maclas de origen mecánico [31]. El tamaño de grano efectivo es disminuido repetidamente [2,6,12] (efecto dinámico de Hall-Petch [2,12]). Así, induce el continuo endurecimiento por deformación [1,30,31], lo que resulta en una ductilidad mejorada. El proceso de maclaje interviene en la deformación de dos formas: el cizallamiento de la macla contribuye minoritariamente a la deformación y los límites de macla reducen la distancia de deslizamiento efectiva de las dislocaciones [2]. El pronunciado endurecimiento por deformación de éstos se aceros se relaciona al mecanismo de almacenamiento de dislocaciones por la acción de las maclas mecánicas [16,27,30,31].

Las maclas de deformación o mecánicas tienden a ser muy finas [2,10,31], su grosor es estimado a un valor que varía de 15 a 100 nm [2,31], por lo que para poder conocer mejor su morfología y fracción son necesarios estudios por microscopía electrónica de transmisión (MET) [10]. Esta técnica ofrece una resolución espacial alta, pero debido a la naturaleza local de los datos se dificulta hacer una deducción estadística [25,33]. Adicionalmente, las maclas mecánicas pueden estudiarse por análisis de difracción de electrones retrodispersados, EBSD por sus siglas en inglés (“Electron BackScatter Diffraction”). Esta técnica de caracterización brinda información cristalográfica y una imagen con resolución espacial del rango nanométrico [34]. Sin embargo, dependiendo del tamaño de paso programado (e. g. 30, 50, 100 nm) y debido a la menor tasa de indexación que se logra en muestras deformadas, las maclas mecánicas más finas no son visibles por ésta técnica [25,35,36].

A pesar de que la EFA es un factor importante, no puede predecir por sí misma el mecanismo de deformación que se activará [5,10]. En los aceros TWIP, el maclaje solamente ocurre si se cumplen ciertas condiciones en la orientación de grano [10,17,28], dirección del esfuerzo, cantidad de deformación, temperatura y EFA [10,26]. Adicionalmente, el tamaño de grano influye considerablemente en la formación de maclas durante la deformación [7,17,28].

1.1.5. Propiedades mecánicas

1.1.5.1. Límite elástico y efecto del refinamiento de grano.

A pesar de que los aceros TWIP tienen un alto endurecimiento por deformación, poseen un límite elástico relativamente bajo [5,6,10,12,18,24,25,27,29,32] de 200 a 400 MPa que restringe sus aplicaciones industriales [6]. Este factor es particularmente importante en el sector automotriz porque limita su implementación en componentes que tienen el riesgo de sufrir un choque, para los cuales es esencial tener un alto límite elástico [5]. Se puede elevar por refinamiento del tamaño de grano, mediante endurecimiento por solución sólida, por la adición de elementos de microaleación [10], y por tratamiento termomecánico (laminación en frío seguido de un tratamiento de recocido).

Un valor razonable de límite elástico para una aplicación automotriz es entre 600 y 700 MPa. En una aleación TWIP de Fe-22Mn-0,6C, estos valores se alcanzan cuando el tamaño de grano es reducido a aproximadamente 1 μm . Desafortunadamente, mediante los procesos de fabricación convencionales la mínima reducción de tamaño de grano posible es de aproximadamente 2,5 μm para este grado en particular. Por lo tanto, su máximo límite elástico es de 450 MPa [5]. Consecuentemente, surge la necesidad de proponer rutas de procesamiento alternativas no convencionales para incrementar el límite elástico.

Se ha reportado que aceros BCC de grano ultrafino presentan una resistencia considerablemente alta, pero pequeños porcentajes de elongación [11,37]. Sin embargo, para metales y aleaciones FCC con baja EFA como lo son los TWIP, aún es limitada la información respecto al efecto del tamaño de grano en la resistencia y ductilidad. De los estudios disponibles se acepta que al disminuir el tamaño de grano, las maclas de deformación disminuyen [7,32,35,38], así como su grosor [35]. Gutierrez-Urrutia et al. [38] en el 2010 y Dini et al. [32] en el mismo año sugirieron por separado que el refinamiento de grano retarda el maclado mecánico en un acero Fe-22Mn-0,6C y Fe-31Mn-3Al-3Si, respectivamente, debido a

que aumenta el esfuerzo necesario para iniciar el maclado. Jin y Lee [12] en el 2012 reportaron que las maclas mecánicas disminuyen probablemente por el incremento de la energía de falla de apilamiento cerca de los límites de grano. Por su parte, Kang et al. [38] en el 2016 sugirieron que al afinar el grano, se reducen las interacciones entre las dislocaciones requeridas para iniciar el maclaje. La causa de la reducción en el maclado mecánico con el refinamiento de grano aún sigue en discusión, pero sí parece que en general, con la reducción de tamaño de grano se genera una cierta reducción de la ductilidad [7,32,38].

Por otro lado, el número de maclas de deformación se incrementa con el aumento del tamaño de grano, por lo que el efecto TWIP es mayor en aceros de tamaño de grano grueso que en los de tamaño fino y esto conlleva un cierto aumento de la ductilidad [7,32]. A pesar de ello, en el caso de los aceros TWIP, el refinamiento de grano (sin llegar al rango de ultrafino) proporciona alta resistencia y aún conservan buena ductilidad [11,35], tal como se muestra en la figura 1.8.

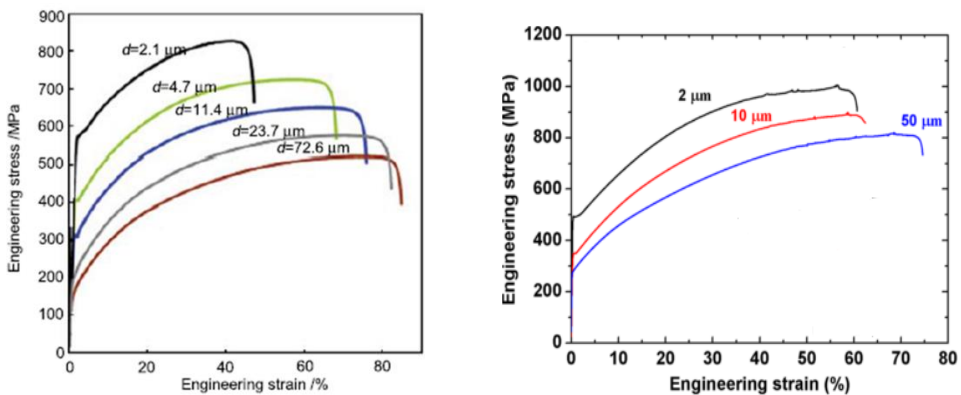


Figura 1.8. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril mostrando la evolución del límite elástico, resistencia a tracción y ductilidad con el afino de tamaño de grano, para un acero TWIP (izquierda) $Fe-31Mn-3Al-3Si$ [32], y (derecha) $Fe-18Mn-0,6C-1,5Al$ [38].

El tamaño de grano también tiene una marcada influencia en el límite elástico. En un estudio [17] de un acero TWIP $Fe-22Mn-0,6C$ se encontró que el acero con un tamaño de grano de $50 \mu m$ exhibió un límite elástico de 210 MPa y cuando su tamaño de grano se redujo a $3 \mu m$ el límite elástico

aumentó a 330 MPa. En otro estudio, un acero TWIP de composición Fe-31Mn-3Al-3Si que se afinó a un tamaño de $1,8 \mu\text{m}$, exhibió un límite elástico de 543 MPa, una resistencia a la tensión de 811 MPa y un alargamiento de 52%. Siguiendo la misma tendencia, al extrapolar el tamaño de grano hacia valores más finos por medio de la relación de Hall-Petch, se encontró que un tamaño de grano medio de 210 nm tiene un límite elástico mayor que 1 GPa [11]. Hay que indicar que para la obtención de materiales con grano ultrafino de tamaño medio menor a $1 \mu\text{m}$ o incluso submicrométricos, usualmente se utilizan técnicas de severa deformación plástica [7,11,35].

Este mismo efecto sobre el límite elástico se puede observar en varios estudios sobre una ruta de procesamiento simple que consiste en combinar laminación en frío con un tratamiento de recocido de recuperación [2,6,10,11,18]. Dini [11] muestra que la aplicación de grandes reducciones mediante laminación en frío seguido de un tratamiento de recocido es un método efectivo para obtener un acero TWIP de tamaño de grano submicrométrico con excelente resistencia y buena ductilidad. Por su parte, De Cooman [2,10] afirma que un acero TWIP nanoestructurado producido mediante este proceso tiene un límite elástico muy alto y aceptable ductilidad. Más recientemente, Haase [6] y Antin [18] reportan resultados similares para un acero TWIP y para un acero inoxidable austenítico con efecto TWIP, respectivamente. La ruta de procesamiento refina el tamaño de grano efectivo como consecuencia del maclaje que se produce durante la deformación, y al mismo tiempo disminuye la densidad de dislocaciones debido al proceso de recuperación que ocurre durante el recocido [6,11,18].

Respecto al endurecimiento por solución sólida y microaleación, cabe decir que el Al eleva el límite elástico por endurecimiento por solución sólida [10,12] tal como se muestra en la figura 1.9, este efecto también se puede lograr con la adición de elementos de microaleación. Para adiciones menores al 0,1% en peso, el elemento que proporciona mayor endurecimiento es el Ti, seguido del V y por último el Nb [5].

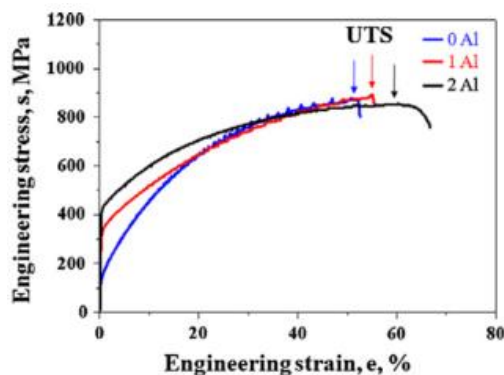


Figura 1.9. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril de un acero Fe-18Mn-0,6C aleado con 0, 1 y 2% de Al. El límite elástico tiende a aumentar con las adiciones de Al [12].

1.1.5.2. Endurecimiento por deformación.

El valor de endurecimiento por deformación cambia constantemente con el estado de deformación, por lo que para su estudio se analiza su evolución/cambio con la deformación, es decir, $d\sigma/d\varepsilon$ (donde σ y ε son la tensión y deformación reales, respectivamente), y nace el concepto de tasa de endurecimiento por deformación. Se suele representar en un gráfico del tipo $d\sigma/d\varepsilon - \varepsilon$, cuyo trazo es la conocida curva de endurecimiento.

En los aceros TWIP, el endurecimiento por deformación puede dividirse en cinco etapas [12,17,25,29,35,36,38] que se denominan de A-E. En la curva de endurecimiento algunas veces no es tan evidente diferenciar las etapas entre sí. En tales casos, para distinguir las etapas y analizar mejor cada una de ellas, se suele utilizar el análisis modificado Crussard-Jaoul (C-J), que es un gráfico $\ln(d\sigma/d\varepsilon) - \ln\sigma$ [12,25,32,35,36].

Las etapas que se describen a continuación, se ilustran en la figura 1.10. Es importante aclarar que las etapas B y C observadas en esta figura, no se presentan siempre de esa manera, las diferencias se discuten enseguida.

Etapa A: es la etapa de endurecimiento inicial. Es controlada por la evolución de la densidad de dislocaciones en la ausencia de maclado. La tasa de endurecimiento por deformación disminuye continuamente. Se reduce el ritmo de almacenamiento de dislocaciones porque la generación

de dislocaciones se mantiene relativamente constante mientras que aumenta la proporción de aniquilación de dislocaciones (recuperación dinámica) [12,17,25,29,38], ya sea por deslizamiento cruzado o por dislocaciones helicoidales de signo opuesto. Esta etapa prevalece en un intervalo de deformación relativamente breve. Se ha observado el solapamiento de fallas de apilamiento, por lo que puede considerarse una etapa de incubación donde se generan los núcleos de maclas mecánicas [29].

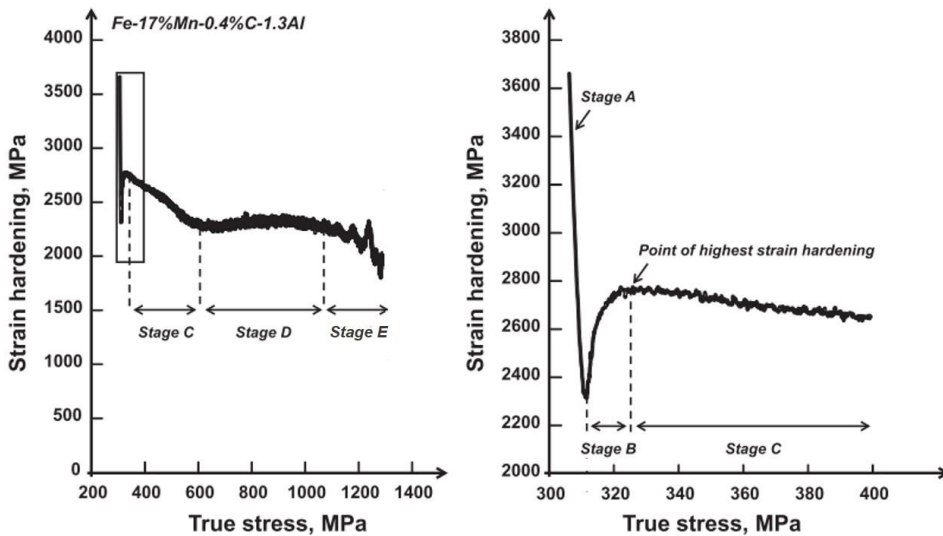


Figura 1.10. Curva de endurecimiento por deformación de un acero Fe-17Mn-0,4C-1,3Al mostrando (izquierda) cinco etapas de endurecimiento. (derecha) Ampliación del rango inicial de endurecimiento [29].

Etapa B: es la etapa que frecuentemente se asocia al maclado primario. Se suele caracterizar por el aumento en la tasa de endurecimiento por deformación. Comienza cuando se activan las maclas de deformación primarias [25,29,32,33,35,38]. A lo largo de esta etapa, inicialmente el endurecimiento aumenta y después permanece relativamente constante con la deformación. Sin embargo, no hay un consenso general en la literatura de que inequívocamente la etapa B está ligada al inicio de las maclas de deformación. Rahman et al. (2015) sugirieron que el incremento del endurecimiento se debe al aumento de la formación de maclas, en lugar del inicio de éste mecanismo; mientras que Barbier et al. (2009) y Lebedkina

et al. (2009) lo atribuyeron a la activación del maclaje secundario. Asimismo, no siempre se observa el aumento súbito del endurecimiento al inicio de la Etapa B representado en la figura 1.10, habitualmente es mucho más suave [29], e inclusive dicha etapa no se ha llegado a observar en bastantes ocasiones [36].

Etapa C: la mayor tasa de endurecimiento por deformación se observa en la transición de la etapa B a la etapa C. El endurecimiento puede descender gradualmente con la deformación, o permanecer constante. Este decremento se atribuye a que se reduce el ritmo de formación de maclas primarias. Dado que el tamaño de grano original se ha refinado por la progresiva segmentación provocada por las maclas mecánicas, se requieren tensiones cada vez mayores para generar más maclas [29,33].

Etapa D: es la etapa de activación del maclaje secundario. Se forman múltiples intersecciones macla-macla, que limitan considerablemente las distancias de deslizamiento para las dislocaciones. Esto conlleva a una tasa de endurecimiento por deformación más o menos constante durante la etapa D [29,33]. Esta etapa no es observada en algunos aceros TWIP, en dichos casos se considera como un indicador de la ausencia de maclaje secundario [12,29].

Etapa E: hay un continuo decremento en la tasa de endurecimiento por deformación. Ocurre una saturación de las maclas de deformación [12,29,32,35,36]. Se desarrollan regiones intra- e inter-granulares con alta densidad de dislocaciones que provocan una notable deformación localizada previo a la fractura del material [29,33].

Cabe destacar que en aleaciones de múltiples componentes, como es el caso de los aceros TWIP, diferencias relativamente pequeñas en la composición química influyen en el valor de la energía de falla de apilamiento, y por lo tanto, en el comportamiento de endurecimiento por deformación [22,28,29].

Jin y Lee [12] estudiaron el efecto del aluminio en el endurecimiento por deformación de un acero Fe-18Mn-0,6C al compararlo con 0, 1 y 2% de adición de aluminio (trabajo mostrado previamente en la figura 1.5). Para examinar con mejor detalle el comportamiento de endurecimiento, se realizó el análisis modificado C-J que se muestra en la figura 1.11. La curva de endurecimiento por deformación fue cambiada con la adición de aluminio. Primero, el valor del endurecimiento se redujo en toda la región de deformación plástica (figura 1.11(a)). Inicialmente el valor de endurecimiento para 0% Al fue de 4045 MPa, y al adicionar 1% Al y 2% Al el valor se redujo a 3500 y 2500 MPa, respectivamente. Segundo, desaparecieron las regiones de valor constante: etapa B y D (figura 1.11(c) y (d)). Tercero, la pendiente de la curva de endurecimiento se redujo en toda la región de deformación plástica.

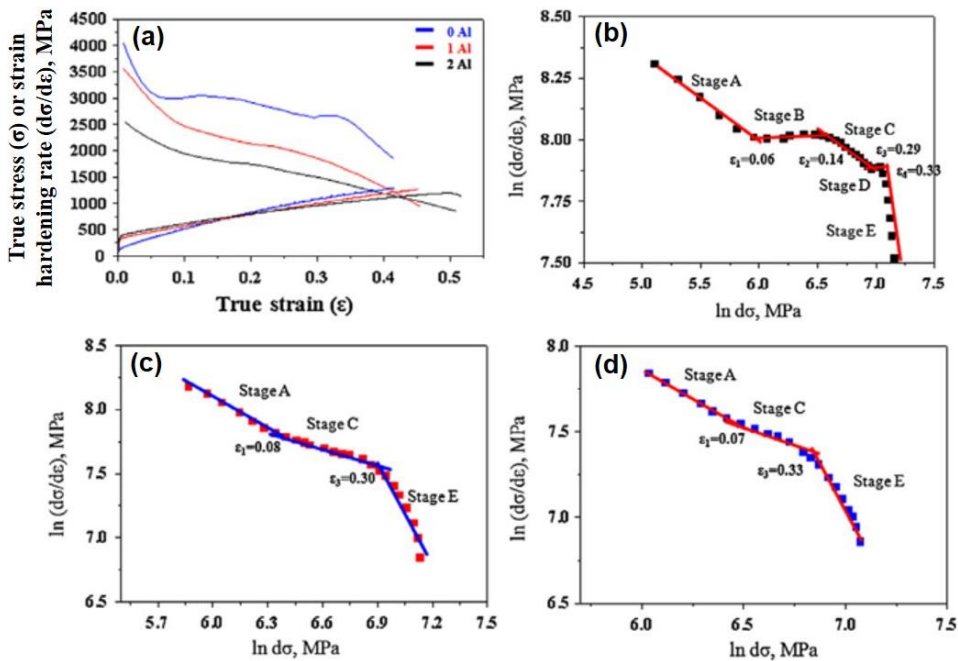


Figura 1.11. (a) Curvas tensión-deformación real y curvas de endurecimiento por deformación de un acero TWIP con (0-2)Al. Gráficas $\ln(d\sigma/d\varepsilon) - \ln\sigma$ por el análisis modificado C-J para aceros con (b) 0Al, (c) 1Al y (d) 2Al [12].

En los aceros aleados con Al, la etapa B desapareció probablemente debido a que disminuye la tasa de maclas mecánicas derivado del aumento

de EFA. No se observó la etapa D porque disminuye la actividad del maclaje secundario. Lo anterior fue confirmado por la técnica EBSD (figura 1.5), en la muestra con 2% Al incluso no se encontró evidencia de maclaje secundario.

Comportamientos similares a los descritos se han reportado en otros estudios [17,25,33,39] para aceros TWIP tipo FeMnC en donde se asocia la etapa B a la activación del maclado primario, la etapa C a la reducción de este mecanismo y la etapa D a la activación del maclaje secundario. Las publicaciones [25,27,28,32,35,38,39] sobre aceros TWIP tipo FeMnCAI reportan cambios en las etapas B, C, y D y concuerdan que éstos muestran menos actividad de maclas mecánicas y menor tasa de endurecimiento por deformación que los aceros FeMnC (figura 1.12).

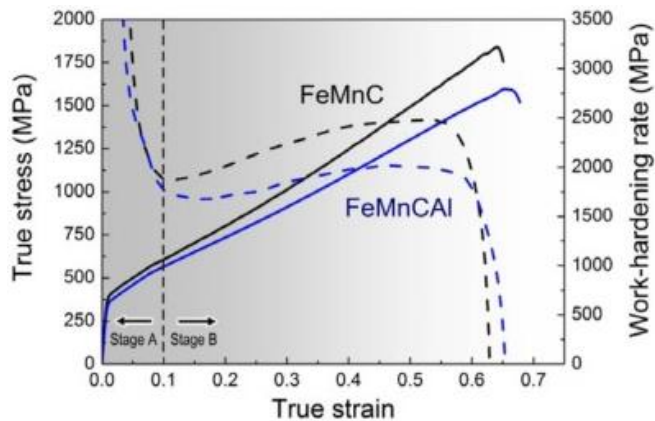


Figura 1.12. Curvas de tensión-deformación real (líneas sólidas) y curvas de endurecimiento por deformación (líneas punteadas) de un acero tipo FeMnC (líneas negras) y FeMnCAI (líneas azules) [39].

Cabe señalar que la adición y/o modificación de Al no es la única capaz de cambiar el endurecimiento por deformación, Benito et al. [27] reportaron un valor de endurecimiento 300 MPa mayor que el valor presentado por Jin y Lee [12], a pesar de que ambos estudiaron una aleación tipo FeMnCAI. Esta diferencia se atribuyó al mayor contenido de C del acero del primer estudio.

1.1.6. Procesamiento.

En los inicios de la década de 1990, la producción industrial de los aceros TWIP enfrentó una gran variedad de dificultades técnicas [10]. La productora de acero surcoreana POSCO probó exitosamente producir el acero TWIP, pero el intento no se extendió a la comercialización debido a las limitaciones en las instalaciones y productividad. También se hicieron producciones de prueba en pocas acereras en Europa, pero su producción comercial no resultó exitosa debido a una serie de problemas asociados a su fabricación [1].

Sin embargo, en la actualidad POSCO ha logrado producir comercialmente los aceros TWIP [7,10] usando las instalaciones de producción convencionales para procesar acero ferrítico de bajo carbono, mediante el uso de métodos de trabajo y precauciones clave. Producen industrialmente el acero TWIP en forma de chapa a través de colada continua, seguido de los procesos de laminación en caliente, decapado, laminación en frío y recocido continuo, pudiendo ser galvanizado en caliente o electrolgalvanizado [10]. Por su parte, las acereras ThyssenKrupp Steel Europe y Hoesch Hohenlimburg prefieren el uso del horno de arco eléctrico seguido de colada continua, o colada continua de bandas [9]. La multinacional ArcelorMittal también comercializa chapa de acero TWIP.

Uno de los retos en la producción de acero TWIP es la aleación de ferromanganeso que se requiere para el proceso de fabricación. La aleación estándar no es adecuada para producir acero TWIP de alta calidad, así que se han desarrollado aleaciones de ferromanganeso de ultra bajo contenido de P (0,05%). Además, se requiere de métodos de trabajo alternativos como uso de fundentes especiales [10].

El hecho de que este grado de acero contiene una gran cantidad de elementos de aleación implica retos especiales en su proceso de producción. Entre las características de su procesado se encuentra que:

- 1) Su colabilidad es extremadamente pobre [40].
- 2) Ocurren interacciones químicas en el molde.

- 3) Es alta la demanda mecánica sobre la máquina de colada continua.
- 4) Hay una fuerte microsegregación, principalmente de Mn [12,15]. Por su parte, el Al puede segregarse en los límites de grano y producir un compuesto intermetálico (e.g. Fe_2Al_3) de bajo punto de fusión (e.g. 1170°C) causando debilitamiento de la estructura de colada [7]. La heterogeneidad química produce como consecuencia que las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los aceros TWIP no sean homogéneas (en la condición de microestructura de solidificación) [14].
- 5) El metal obtenido directamente de colada no es adecuado para fines industriales, por lo que es necesario aplicar un tratamiento térmico de homogenización. Se requiere de una temperatura alta (superior a 1100°C), un tiempo de permanencia muy largo [12,14], y un enfriamiento que sea lo más lento posible. Durante éste recocido el grano austenítico crece inevitablemente, aunque es posible afinarlo a través de un recocido de recristalización [14].
- 6) Se presentan varios tipos de defectos superficiales en los productos de colada. Uno de los problemas más graves que ocurren durante la colada es la formación de profundas grietas en la superficie [15,40] que surgen como consecuencia de la estructura de solidificación de dendritas columnares gruesas y de la severa microsegregación [40]. Este problema se conoce como agrietamiento transversal y puede ser el responsable del rechazo de grandes cantidades de acero que se traducen en grandes pérdidas económicas y restan competitividad al producto [15].
- 7) Se requiere de altas cargas para la laminación en frío y las reducciones que se logran son limitadas debido al alto endurecimiento por deformación [10].
- 8) Es importante limitar el nivel de nitrógeno en el metal líquido, pues un contenido inadecuado promueve la formación de nitruros de aluminio gruesos que deterioran las propiedades del material.

- 9) Fractura retardada. Este efecto se manifiesta después de cierto tiempo de haber sido estampada la chapa de acero formando profundas grietas en el borde del vaso [2]. La adición de Al retarda o elimina el efecto de fractura retardada [2,10,12,27].

Afortunadamente, mediante procesos de optimización de las etapas del procedimiento, se pueden ir resolviendo con el tiempo algunos de los puntos señalados [9].

1.2. Procesos pulvimetalúrgicos.

Debido a todos los inconvenientes que se presentan durante la fusión, colada continua y forja de los aceros TWIP descritos en la sección 1.1.6. (única ruta de procesamiento por la que se comercializan actualmente estos aceros), es necesario explorar los alcances y limitaciones de procesos alternativos. Asimismo, es importante recordar que el bajo límite elástico obtenido mediante la ruta de fabricación actual (fundición y forja) representa un problema fundamental para poder aplicar esta clase de aceros en componentes para la industria automotriz, por lo que es primordial aumentarlo a niveles aceptables para dicha aplicación.

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia es un proceso tecnológico que transforma sin fundir a un polvo metálico en un componente másico (i.e. en forma de “bulk”, término en inglés). Este proceso de fabricación con acabado casi final (“near-net”, “net-shape” o “near-net-shape”) combina las tecnologías de conformado para la compactación de polvos con el desarrollo del material final y diseño de propiedades físicas y mecánicas durante el subsecuente proceso de densificación o consolidación, conocido como sinterización [41–44]. La sinterización es un tratamiento térmico que sustituye la fundición tradicional y se realiza a temperatura inferior a la del punto de fusión del aleante principal. Uno de los factores determinantes en el desarrollo de la pulvimetalurgia ha sido la posibilidad de fabricar nuevos materiales que no pueden ser obtenidos por

otros procesos [42], como la fabricación de materiales porosos, de metales con un punto de fusión muy elevado, de productos con propiedades de fricción, magnéticas y eléctricas especiales [43], y pseudoaleaciones de metales con puntos de fusión muy diferentes. Adicionalmente, se emplea para evitar las segregaciones de aceros de alta aleación [45].

Entre sus ventajas se encuentra la de poder obtener componentes de buen acabado superficial con una homogeneidad y precisión dimensional superior a la conseguida por otras técnicas y a un costo menor, debido a la necesidad de mínimas operaciones de mecanizado y al eficiente uso del material [42–46]. Sin embargo, la porosidad residual en las piezas sinterizadas es una característica inherente del proceso. Consecuentemente, las propiedades mecánicas alcanzadas mediante la metalurgia de polvos tales como resistencia a la tracción, límite elástico, alargamiento y resistencia a la fatiga, son, en principio, inferiores a las obtenidas por el mismo grado de acero al ser procesado por forja [44–47]. Además, las dimensiones y complejidad geométrica de las piezas producidas son limitadas [41,44,45].

Uno de los principales usuarios de piezas sinterizadas es la industria automovilística [42,44]. También se emplean en los sectores de electrodomésticos, la industria nuclear, militar, aeroespacial, de metales duros, metales refractarios, aleaciones ligeras, aleaciones de titanio, superaleaciones y el sector de materiales compuestos [42].

La metalurgia de polvos abarca los siguientes procesos: fabricación de polvos, mezcla de polvos, conformado, sinterización y operaciones de acabado [42,45]. Estos procesos se pueden correlacionar según se explica en la figura 1.13.

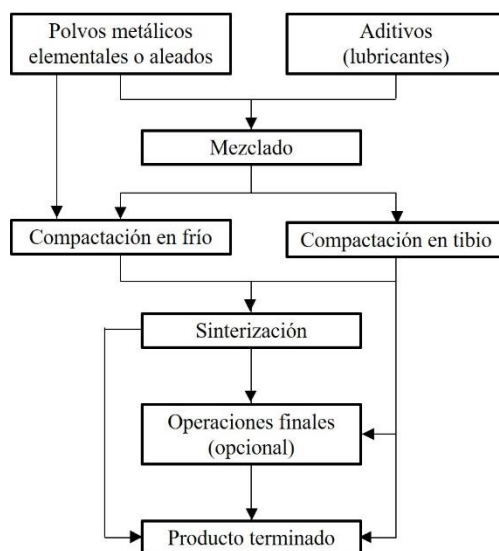


Figura 1.13. Pasos generales del proceso de metalurgia de polvos [41].

Fabricación de polvos

Existen distintos métodos de fabricación de polvos metálicos, generalmente se clasifican en 3 categorías: métodos físicos, químicos y mecánicos. El método físico más importante es la atomización. Consiste en romper el flujo de un metal fundido o aleación en pequeñas gotas, las cuales solidifican como partículas en forma de polvos. El metal fundido pasa a través de un orificio, y se utiliza un fluido que puede ser agua, aire o gas inerte, para incidir en el metal líquido y romperlo. La forma, el tamaño y la distribución de tamaño de partícula obtenido se controlan con las propiedades del metal fundido, atmósfera, agente de atomización y geometría del chorro de atomización. El control de la forma de la partícula es importante en la metalurgia de polvos. En general, por medio de la atomización con gas se obtienen partículas de geometría redonda, mientras que la atomización con agua produce partículas de polvo irregulares. Los polvos de forma esférica son preferibles cuando van a ser consolidados en caliente [43]. Por otro lado, los polvos con forma irregular se requieren para la consolidación por prensado en frío [43,44].

Los métodos químicos son aquellos en los que los polvos metálicos son producidos a través de la descomposición química de un compuesto

metálico. Estos incluyen la reducción de óxidos sólidos con reductores gaseosos, sólidos o líquidos, o reacciones de reducción en soluciones acuosas como la electrodeposición. También incluye la descomposición térmica de ciertos compuestos metálicos [43].

Los métodos mecánicos de producción de polvos se aplican principalmente para materiales frágiles, como minerales. Se desintegra el metal sólido en partículas de polvo. Es el menos común [43].

Las características de los polvos metálicos determinan las propiedades finales del componente y repercuten en las etapas de sinterización y compactación [45]. Dependiendo del tipo de procesamiento posterior, los polvos deben de cumplir con ciertas características, como de tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma de la partícula, área superficial [43,45].

Mezcla de polvos

Es la mezcla o aglomerado de polvo o polvos [42] de distinta naturaleza y lubricante. Un componente esencial en la mezcla de polvos es el lubricante, cuya finalidad es incrementar la fluidez del sistema para que la densidad del componente acabado sea elevada y homogénea. Reduce la fricción entre las paredes de la matriz y el punzón, entre las partículas de polvo, entre las partículas y las paredes, entre las partículas durante la deformación y entre el compacto y las paredes de la matriz [44,45].

Compactación

En seguida se lleva a cabo la consolidación de los polvos, mediante la aplicación de presión. Esto se realiza frecuentemente en moldes de acero de herramientas o carburos cementados [43,45]. Se llena la matriz o molde con la mezcla de polvos y mediante la aplicación de una determinada fuerza de compresión, se obtiene un compacto con la suficiente cohesión para ser manipulado hasta la siguiente etapa. Este compacto se le denomina “en verde”[42,43,45], y es poroso [43].

Sinterización

El compacto en verde se calienta, normalmente en atmósfera controlada, a una temperatura inferior a la del punto de fusión del aleante principal. Esto provoca la unión entre partículas, confiriendo al compacto la suficiente resistencia para su uso final [42,45]. En ciertos casos uno o varios de los constituyentes minoritarios llegan a fundir a la temperatura de sinterización, por lo que el proceso es llamado sinterización con fase líquida. La cantidad de esta fase debe ser limitada para que la pieza conserve la forma conferida durante su compactación. En casos especiales la compactación se realiza mientras que se eleva la temperatura simultáneamente, dicho proceso se conoce como compactación en caliente [42].

Operaciones de acabado

En muchos casos los sinterizados se someten posteriormente a procesos opcionales de acabado [42,45] como reprensado, sellado [42], acuñado, mecanizado, tratamientos térmicos, aplicación de recubrimientos, etc [45].

Las técnicas de procesado pulvimetalúrgico pueden clasificarse en dos categorías principales: procesos de prensado y sinterizado convencionales, y procesos de alta densidad en los cuales la densidad alcanzada es muy próxima a la densidad teórica [41,44].

Procesos convencionales (prensado y sinterizado)

En los procesos de prensado y sinterizado tradicional la densificación más significativa ocurre durante la etapa de compactación. La sinterización tiene un impacto muy pequeño en la densificación y su función principal es unir permanentemente las partículas. Estos procesos se basan en temperaturas de sinterización más bajas, tamaños de partícula más grandes, y presiones de compactación mayores para densificar el polvo [44]. Si el mecanismo de sinterización principal es la difusión por estado sólido, ocurre una densificación muy pequeña, el cambio dimensional es mínimo, y el control de tolerancias es muy bueno. Si se utiliza la sinterización en fase líquida, el cambio en densidad es más significativo, los cambios dimensionales son mayores y el control de tolerancias es mucho menor

[41]. Ejemplos de técnicas de este tipo son prensado isostático en frío, compactación uniaxial, compactación en molde, doble compactación y doble sinterización [44].

Procesos de alta densidad

El objetivo principal de estos procesos es alcanzar una densidad del producto final lo más cercana posible a la densidad completa, o densidad teórica [41]. Dado que una alta densidad conduce a alta resistencia, la tendencia es lograr mayores densidades para mejorar las propiedades mecánicas. La etapa de conformado se utiliza para darle forma al polvo, más que compactarlo. Las partículas son densificadas durante la etapa de sinterización, y no durante la compactación. Estos procesos se basan en presiones de conformado bajas, temperaturas de sinterización altas y polvos pequeños [44]. Entre estas técnicas pulvimetalúrgicas se encuentran el forjado de polvos metálicos, prensado isostático en caliente, compactación por rodillos, prensado en caliente, extrusión de polvos y moldeo por inyección de polvos (PIM) [41].

Entre las dos clasificaciones descritas, hay unas técnicas que combinan la sinterización y la compactación para lograr mayor densificación. Aplican temperatura y presión simultáneamente para obtener un producto libre de poros [44]. La compactación en tibio se utiliza para aumentar la densidad en verde. Cuando se combina con sinterización a alta temperatura, este proceso puede brindar propiedades mecánicas equivalentes a la técnica de doble prensado y sinterizado, pero a un menor costo [41].

Hay una gran variedad de técnicas pulvimetalúrgicas, sin embargo, de acuerdo a los objetivos de esta tesis hay dos técnicas de especial interés: compactación en matriz convencional y moldeo por inyección.

De lo expuesto en la sección 1.1, el acero TWIP tiene como principales problemas su dificultad para ser fabricado por métodos tradicionales y su bajo límite elástico para ser utilizado como componente estructural o en la industria automotriz. Surge la necesidad de explorar métodos no convencionales como vías alternativas. Dado que los aceros TWIP son

aceros de alto grado de aleación, la pulvimetalurgia se convierte en un atractivo candidato como ruta de procesamiento alternativa para los mismos. Para poder gozar de las ventajas que ofrece la pulvimetalurgia es necesario lograr la máxima densificación del producto sinterizado, lo que puede alcanzarse empleando una técnica pulvimetalúrgica avanzada de alta densificación. Para ello, en esta tesis se ha optado por emplear una técnica pulvimetalúrgica, como la tecnología de moldeo por inyección de metales (MIM) que aúna la capacidad de procesar geometrías altamente complejas con alta densificación de las piezas. Por otro lado, con el objetivo de lograr un aumento del límite elástico, se ha decidido explorar también la técnica de molienda mecánica con compactación en tibio.

1.2.1. Molienda mecánica y metales de grano ultrafino.

1.2.1.1. Materiales nanoestructurados y ultrafinos.

Los materiales nanocristalinos (NC) han sido el tema de un sinnúmero de investigaciones en las últimas décadas. Son materiales policristalinos, monofásicos o multifásicos con tamaño de grano en la escala nanométrica, del orden de 1 a 250 nm. En el límite superior de dicho rango, se utiliza el término tamaño de grano “ultrafino (UFG, UltraFine Grained)”, que corresponde a tamaños de grano de 250 a 1000 nm. A los materiales de tamaño de grano convencional se les conoce como de grano grueso (CG, Coarse Grained) y en general presentan un tamaño de grano entre 10 y 300 μm [48]. Otros autores manejan que el rango ultrafino abarca de 100–1000 nm y el nanocristalino es por debajo de 100 nm [49,50].

Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener una gran fracción volumétrica de límites de grano, los cuales sirven de obstáculo, bloqueando el movimiento de las dislocaciones, obteniendo de esta manera propiedades físicas, mecánicas y químicas muy diferentes en comparación con sus homólogos de tamaño de grano convencional [37,48–51]. El principal objetivo de fabricar una estructura de grano ultrafino es la obtención de materiales con una resistencia mecánica cercana a su valor

teórico [48], esto es debido a la reducción del tamaño de grano, suposición que viene dada por la conocida ecuación de Hall – Petch [48,52].

Los materiales nanoestructurados y de grano ultrafino poseen propiedades superiores con respecto a los materiales convencionales que se encuentran en la escala micrométrica, debido a su alto porcentaje de átomos localizados en los límites de grano [53].

La importancia del campo de los materiales nanoestructurados en la ciencia de materiales moderna repuntó su auge en 1981 cuando Gleiter sintetizó metales nanoestructurados usando condensación con gas inerte y consolidación in situ. Por su parte, hay registros de investigaciones en materiales con tamaño de grano ultrafino desde 1960 por Langford, Cohen y Rack. Cabe mencionar que el uso de materiales nanocristalinos y ultrafinos data desde hace más de un siglo, pero fue hasta las fechas mencionadas que fueron reconocidos como tales y se intensificó su estudio [48].

Los materiales nanocristalinos y ultrafinos pueden obtenerse por dos aproximaciones: la “bottom-up” que construye la nanoestructura átomo por átomo, y capa por capa, y la “top-down” en donde la microestructura de un material másico (“bulk”) se desglosa en una nanoestructura [48,52]. Existen muchos métodos para fabricar estas estructuras, entre ellos los más comunes son 1) condensación por gas inerte, 2) molienda mecánica, 3) electrodeposición, 4) cristalización de sólidos amorfos y 5) deformación plástica severa [48].

Los materiales de grano ultrafino usualmente tienen alta resistencia pero baja ductilidad, como resultado de su baja capacidad de endurecimiento por deformación. La forma más efectiva para mejorar su ductilidad, es incrementar su tasa de endurecimiento por deformación. Es necesario diseñar estructuras que puedan bloquear y acumular efectivamente las dislocaciones en el interior de los granos. Algunas estrategias exitosas para este fin incluyen precipitados de segunda fase y el maclaje por deformación [54].

1.2.1.2. Deformación plástica severa.

Las técnicas de deformación plástica severa son frecuentemente utilizadas para crear materiales de grano ultrafino [7,11,37,54]. Los procesos de deformación plástica severa (SPD), son procesos en los que se introduce una gran deformación a los metales a temperaturas relativamente bajas mediante la aplicación de alta presión, con la finalidad de reducir el tamaño de grano, a un grano ultrafino o en ocasiones, a un grano nanocristalino [48,52,55]. Una de sus principales características es que produce materiales con una gran resistencia mecánica [48].

En los procesos de conformado de metales como forja, laminación o extrusión, se impone una deformación plástica que incrementa las propiedades mecánicas, pero modifican inevitablemente las dimensiones de los componentes. Además, las estructuras generadas son realmente subestructuras del tipo celular con límites de bajo ángulo de desorientación. Con los procesos SPD se puede lograr una mayor deformación en el metal sin generar cambios en sus dimensiones, y produce estructuras con muchos límites de grano de alto ángulo de desorientación [52,55].

Los métodos de deformación plástica severa deben de cumplir con algunos requisitos: 1) Las estructuras de grano ultrafino deben de contar con límites de grano con ángulo de desorientación alto. 2) Es necesaria la formación de nanoestructuras uniformes en toda la muestra. 3) Las muestras no deben de presentar daños mecánicos ni grietas, a pesar de la gran deformación mecánica sufrida.

Los métodos tradicionales de deformación plástica no cumplen con los requisitos anteriormente mencionados. Para la formación de nanoestructuras en muestras sólidas, es necesario la aplicación de regímenes especiales de deformación mecánica que proporcionen grandes deformaciones a temperaturas relativamente bajas [55]. La molienda mecánica y posterior consolidación no se considera como un proceso SPD estricto debido a los problemas de fragilidad que se presentan como consecuencia de ella, y que no cumple el requisito 3 previamente

mencionado [52]. Sin embargo, en la práctica, se habla de ella como una técnica de SPD debido al grado de deformación que introduce en el polvo.

1.2.1.3. Molienda mecánica.

Entre las diversas técnicas disponibles para inducir una deformación plástica severa, se encuentra la molienda mecánica o aleado mecánico [37,50]. Es una técnica simple, aplicable a todo tipo de materiales, de bajo costo y que puede ser proyectada a la escala industrial, por lo que ha sido ampliamente utilizada en el campo de la investigación [56,57].

El proceso de molienda mecánica (MM) en molino planetario de bolas, es un proceso que se deriva del aleado mecánico (MA), desarrollado por John Benjamin et al. en 1966 [58–61]. A principios de la década de 1960, la International Nickel Company (INCO) buscó un método para producir una superaleación de níquel con dispersión de óxidos finos. Después de diversos intentos que no fueron exitosos, dirigieron su atención al proceso de molienda con bolas que habían utilizado previamente para recubrir fases duras. Así, desarrollaron un método de molienda mecánica en el molino planetario de bolas, introdujeron bolas de molienda y polvo metálico en un vial (recipiente de molienda); la fricción y el impacto de las bolas contra la pared del recipiente, atrapando partículas, generó grandes índices de deformación plástica en el material y fracturó las partículas metálicas. Desde entonces la molienda mecánica ha sido ampliamente utilizada para la producción de nuevos materiales [58,59].

El aleado mecánico hace referencia a la molienda de mezclas de polvos de diferentes metales o aleaciones. Involucra la transferencia de materia para obtener una aleación homogénea. Su producción se realiza generalmente en medio seco, en un molino de alta energía [58–60]. Permite la producción de fases estables y metaestables, soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias cristalinas, casi cristalinas y aleaciones amorfas [60–63].

Cuando se muelen metales de composición uniforme, tales como metales puros, interméticos o polvos prealeados, donde no se requiere transferencia de materia para lograr homogenización, se habla de molienda mecánica. En esta técnica se introduce una gran cantidad de deformación por cizalla; el proceso de reducción de tamaño de grano conlleva un menor tiempo de procesado, de aproximadamente el 50%, con respecto a la técnica de aleado mecánico [58,59].

La molienda mecánica consiste en utilizar un molino de bolas para moler el material en forma de polvo [50]. Se emplean molinos de alta energía como molinos vibratorios (Spex), molinos de atrición (Szegvari) y molinos planetarios (Fritsch y Retsch) [48,58,61]. En un molino planetario de bolas, la molienda mecánica aplica un movimiento rotacional – traslacional, sobre las partículas de polvo que se encuentran en el interior de los recipientes [58,64]. Al girar el molino, y el recipiente (en dirección contraria a la del molino) sobre su propio eje, las bolas girarán unas sobre otras triturando el material entre ellas mismas (figura 1.14) [58,61]. Cuando dos bolas colisionan, una pequeña cantidad de polvo de aproximadamente 0,2 mg queda atrapada entre ellas, que equivale a 1000 partículas [63]. Se genera un efecto de fricción (las bolas se deslizan por el interior de las paredes del recipiente), y un efecto de impacto (las bolas impactan entre ellas y contra la pared del recipiente) [58]. Estos fenómenos son los responsables de la deformación plástica severa de las partículas, producen repetidamente soldadura en frío, fractura y re-soldadura de las partículas de polvo [48,50,62,63], lo cual crea una estructura celular de dislocaciones que se transforman en límites de grano y consecutivamente, un refinamiento del tamaño de grano [63–65]. Durante la molienda se produce una gran deformación a una alta velocidad en los puntos de colisión, se estima que los valores de velocidad de deformación son de 10^4 s^{-1} [64,65] y los valores de deformación verdadera se encuentran entre 4 y 5 [64]. Adicionalmente, ocurre un incremento de la temperatura del polvo [60,62–64], dependiendo de las propiedades térmicas del material, después de 30 minutos de molienda cada partícula ha experimentado al menos una colisión que puede aumentar su temperatura de 100 a 350°C sobre la temperatura ambiente [60].

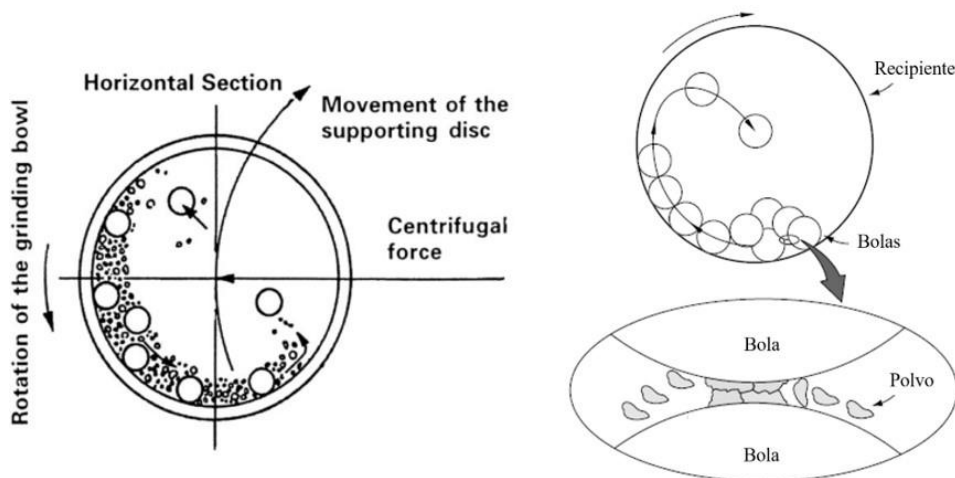


Figura 1.14. Esquema del proceso de molienda mecánica, a la izquierda se muestran los movimientos del molino y recipiente de molienda [58] y a la derecha cómo ocurre la trituración y deformación de las partículas de polvo entre las bolas [50].

1.2.1.4. Parámetros fundamentales en la molienda mecánica.

La técnica de molienda mecánica es un proceso complicado, sus parámetros y variables juegan un papel importante en la energía transferida al polvo y por tanto, en la formación de la estructura nanocrystalina y ultrafina. Cabe mencionar que no son completamente independientes:

Tipo de molino

Se diferencian en su capacidad de carga, velocidad de molienda y sistema de operación. Como se mencionó anteriormente, se utilizan molinos vibratorios, planetarios o de atrición. Los molinos horizontales o de atrición son los más utilizados a escala industrial debido a que pueden soportar una mayor capacidad de carga. Según el sistema de operación se debe de considerar problemas de sobrecalentamiento y contaminación del polvo molido [58,60].

Recipiente de molienda

Debido a la fricción y el impacto originados por la molienda, existen impurezas provenientes del recipiente, que alteran la composición química de los polvos. Es prácticamente imposible no tener contaminación. Los

materiales más comunes utilizados para la fabricación de los recipientes son aceros de herramientas [58], inoxidable [58,61], metal duro (WC-Co) [58,61], o cerámicas técnicas [58]. El nivel de contaminación no sólo depende del material del recipiente de molienda, también del tipo de molino, velocidad de molienda, etc. Se puede evitar al utilizar un recipiente de la misma composición del polvo a moler, sin embargo es difícil llevarlo a la práctica en muchos casos [61] y aún puede descompensar la composición por la cantidad de elementos adicionados. El diseño de la forma interna del recipiente también es importante [58].

Velocidad de molienda

A mayor velocidad, mayor energía transmitida al polvo, por lo tanto, menor tiempo de molienda [58,63]. Sin embargo, existe una velocidad máxima o valor crítico; un exceso de velocidad provocará un incremento en la temperatura del proceso y mayor contaminación [58,61]. En el molino planetario, superar el valor crítico supone que las bolas quedan en estado estacionario en las paredes del recipiente, sin producir impactos, reduciendo el rendimiento de la deformación plástica del material. Se ha reportado que, durante la formación de nanoestructuras, el tamaño de grano aumenta y la deformación interna disminuye con la velocidad de molienda muy alta, debido a recristalización dinámica [58].

Tiempo de molienda

Es considerado el parámetro principal, ya que debe de seleccionarse un periodo de tiempo adecuado que permita situarse entre el estado estacionario de fragmentación y de soldadura de las partículas de polvo para obtener una microestructura nanoestructurada. El tiempo de molienda debe de ser limitado por dos motivos: evitar la contaminación cruzada del polvo debido al desgaste de las bolas y de las paredes del recipiente que den lugar a la formación de fases indeseables, y evitar un exceso de consumo de energía. El tiempo requerido depende del tipo de molino, la intensidad de la molienda, la relación bolas:polvo y la temperatura [58]. El tamaño de grano y de partícula de polvo disminuye con el tiempo de molienda [63].

Tipo, tamaño y distribución de las bolas

Los materiales más comunes utilizados en la fabricación de las bolas son aceros de herramientas, aceros inoxidable, aceros tratados térmicamente, metal duro (WC-Co) o cerámicas tecnológicas. Se recomienda que el material de las bolas sea el mismo que el del recipiente para evitar la contaminación cruzada [58]. El tamaño, distribución de tamaño y número de bolas debe ser el adecuado para lograr un empaquetamiento óptimo dentro del recipiente de molienda, si es muy denso reduce el movimiento de las bolas, pero si es holgado se minimiza la frecuencia de colisiones [61]. Cuanto más densas y grandes son las bolas, mayor energía se transmite al polvo [58,61]. Sin embargo, bolas de tamaño pequeño favorecen la formación de fases amorfas, ya que producen mayor cantidad de fricción [58,66]. Para la mayoría de los estudios se utilizan bolas del mismo diámetro, las cuales circulan por el interior del recipiente por trayectorias definidas en vez de manera aleatoria, por lo que se necesitan varias bolas. Al emplear bolas de distintos tamaños, se obtiene un mayor índice de colisiones, lo cual se traduce en una mayor transferencia de energía [58].

Relación de peso entre elementos de molienda-polvo

También conocida como relación de carga. Ha sido variada por distintos investigadores, desde valores tan bajos como 1:1, hasta valores tan altos como 220:1 [58]. En general, la relación más usada es 5:1–10:1 según [61], de 10:1 [58], y de 10:1 o mayor de acuerdo a [63]. Para cada tipo de recipiente existe una relación máxima, por encima de la cual, no existe un incremento en la energía total de impactos, debido a que no se cuenta con suficiente espacio disponible para el movimiento de las bolas [58]. Una relación de carga elevada reduce el tiempo del proceso, esto se atribuye al aumento del número de colisiones por unidad de tiempo, lo que lleva a un incremento en la energía transferida a las partículas [58,63].

Atmósfera

Se utiliza una atmósfera controlada de un gas inerte dentro de los recipientes, con la finalidad de reducir la contaminación de oxígeno [60,61] y nitrógeno en el polvo molido, ya que la presencia de aire en el vial favorece la formación de óxidos y nitruros. Se utiliza el gas inerte ya sea

para llenar el recipiente de molienda y sellarlo, o encerrando el molino en una glove-box con argón [61,62]. Lo más comúnmente empleado es argón de alta pureza, pero también se usa helio [58,61] o incluso el vacío. La contaminación por oxígeno es más severa para metales reactivos [61]. Asimismo, el proceso de extracción del polvo se realiza en una glove-box con atmósfera inerte, para evitar contaminación de la muestra [58].

Agente de control del proceso.

Es una sustancia cuyo objetivo es evitar la excesiva soldadura de los polvos a las bolas de molienda y a las paredes del vial debido a la deformación plástica que sufren las partículas. Ayuda a alcanzar un balance adecuado entre la soldadura y fractura. Son compuestos orgánicos en su mayoría [58,60,61,63], algunos de los agentes más comunes son ácido esteárico, metanol [58,61], hexano, etanol, grafito [58], etilen-bis-estearamida [60] y tolueno. Se debe de considerar que su uso puede introducir contaminaciones en las partículas, sin embargo, si se añaden en cantidades menores al 1% no es motivo de preocupación [61]. Se agrega entre 1 y 5% de la carga total de polvo. Si el agente es un hidrocarburo, introduce carbono en las partículas de polvo que pueden formar carburos dispersos uniformemente incrementando la resistencia y dureza. El hidrógeno posteriormente escapará en forma de gas durante la sinterización [58].

Temperatura de molienda.

Durante la molienda, una parte de la energía de las bolas es disipada como calor el cual incrementa la temperatura del polvo y de los medios de molienda [60,61,63]. Es un parámetro fundamental ya que influye en la microestructura del polvo. Materiales molidos a alta temperatura tendrán un tamaño de grano mayor. Las temperaturas de molienda bajas favorecen una microestructura amorfa [58,61], debido a un incremento en la energía libre de la fase cristalina por la introducción de defectos, como lo es el incremento en la densidad de límite de grano [58]. El crecimiento del tamaño de grano se puede frenar mediante el enfriamiento, lo cual normalmente se logra mediante el uso de ventiladores, recirculando agua, nitrógeno líquido o efectuando pausas durante la molienda.

1.2.1.5. Consolidación del polvo

Muchos estudios se han enfocado en la producción y caracterización de polvos de acero molido mecánicamente, pero son pocos los que han analizado la posterior etapa de consolidación y las propiedades mecánicas y características microestructurales del producto sinterizado [67,68].

Una vez obtenido el polvo con las características deseadas, se procede a su consolidación. Esta etapa es difícil puesto que la temperatura se debe mantener baja para evitar excesivo crecimiento del tamaño de grano y al mismo tiempo debe ser lo suficientemente alta para lograr la densificación del material [50,63,67,68]. Asimismo, se requiere de la aplicación de grandes presiones para poder deformar plásticamente las partículas ya deformadas con la finalidad de minimizar los espacios entre ellas [63,68]. Dado que estas partículas poseen gran área superficial, exhiben una reactividad química alta, por lo que se deben tomar precauciones especiales al momento de consolidar el polvo [63].

Los objetivos de la consolidación de estos polvos son 1) alcanzar una densificación completa, sin porosidad, 2) minimizar el engrosamiento microestructural como tamaño de grano, y 3) evitar transformaciones de fase indeseables [63].

Algunas técnicas utilizadas para la compactación del polvo con estructura de grano ultrafino y materiales nanoestructurados son la presión estática en frío, presión dinámica en frío, explosiva, presión estática en tibio, presión isostática en caliente (HIP), rápida HIP, presión impacto, extrusión y spark plasma sintering (SPS). La compactación isostática en frío es considerada no satisfactoria debido a que las partículas no se unen de manera mecánica, afectando las propiedades mecánicas obtenidas. La consolidación dinámica en frío tiene la desventaja de ser altamente costosa y compleja, lo que lo hace poco atractiva.

Los métodos HIP y consolidación estática en tibio tienen una gran eficiencia a escala industrial. La compactación estática en tibio es

considerada óptima para obtener estructuras rápidas y la HIP para conseguir piezas de grandes dimensiones [68].

El SPS [37,48,63], la compactación estática en tibio [37,67,68], laminado en caliente [63,65] y torsión por alta presión [54,63], actualmente son las técnicas más utilizadas en la consolidación de polvos de grano ultrafino y de materiales nanoestructurados.

Compactación estática en tibio

La compactación en tibio de polvo nanoestructurado es prometedora porque usa equipos que están disponibles en la mayoría de los laboratorios y que, con pequeñas modificaciones, pueden ser adaptados para aplicaciones comerciales [68].

La compactación uniaxial en tibio ha sido ampliamente utilizada en la obtención de materiales nanoestructurados y grano ultrafino. La temperatura, el tiempo y la presión son variables elementales para la obtención de estos materiales, así como para lograr una buena compactibilidad [69]. Sin embargo, la compactibilidad del polvo ultrafino es limitada debido a la gran dureza de las partículas. El principal impedimento para el desarrollo de esta técnica es que no es posible la obtención de un material completamente denso y simultáneamente tener un control óptimo del crecimiento del tamaño de grano [70].

Para controlar el tamaño de grano, la temperatura debe de encontrarse por debajo de la temperatura a la que ocurre la recrystalización. Asimismo, el tiempo juega un importante papel debido a que este es directamente proporcional al crecimiento del tamaño de grano.

La ductilidad obtenida por la compactación estática en tibio durante un ensayo de tracción convencional, es menor que la de los consolidados obtenidos por otras técnicas a temperaturas altas.

1.2.2. Proceso de moldeo por inyección de metales (MIM).

El moldeo por inyección de polvos, PIM por sus siglas en inglés (“Powder Injection Molding”), es una tecnología de conformado de materiales que se desarrolló en los años 20, pero su expansión comercial ocurrió hasta en los años 80 [71]. Es una tecnología empleada para fabricar componentes de formas geométricas complejas, de una manera precisa y con un acabado casi final (“near-net-shape”) a partir de polvos cerámicos y metálicos [72]. Combina las tecnologías del moldeo por inyección de plásticos y la metalurgia de polvos [72–75]. La flexibilidad de diseño que proporciona la tecnología del moldeo por inyección de plásticos en conjunto con las opciones de materiales casi ilimitadas que ofrece la metalurgia de polvos y los materiales cerámicos, dan como resultado el enorme potencial que ofrece el PIM, haciendo posible la combinación de múltiples partes en una sola [72]. El término abarca el moldeo por inyección de metales, MIM por sus siglas en inglés (“Metal Powder Injection Molding”) y el moldeo por inyección de cerámicos (CIM) [73].

La principal subdivisión del moldeo por inyección de polvos, es el moldeo por inyección de polvos metálicos [72,75,76]. En esencia, la modificación que realiza al tradicional proceso de moldeo por inyección de plásticos es que sustituye una gran fracción volumétrica de plástico con fino polvo metálico [77]. Sin embargo, a diferencia de la metalurgia de polvos convencional donde se emplea el prensado y sinterizado, el producto final del MIM posee una densidad próxima a la densidad teórica [71,75], del orden de 95 a 99.5% de la densidad teórica [71,72,78].

Por consiguiente, sus productos son competitivos con los productos metálicos obtenidos mediante otras rutas de fabricación. Dependiendo del material y el componente, a veces pueden ofrecer mejores tolerancias en comparación con las obtenidas mediante fundición de precisión o a la cera perdida, lograr formas geométricas más complejas que las conseguidas por la mayoría de las rutas de conformado [72,75], y a menudo su costo es menor con respecto a la competencia si la productividad es alta [75].

Las ventajas principales de usar esta técnica son: 1) productos de alta densidad con mayores propiedades mecánicas [71,72,75,77–79], como resistencia mecánica, ductilidad, y resistencia a desgaste, en comparación con los procesos de pulvimetalurgia convencional [71,78,79]. 2) Mejor resistencia a la corrosión [72,78,79]. 3) Formas más intrincadas y mejor acabado superficial que los productos de la metalurgia de polvos tradicional [71,75,77], los acabados superficiales pueden ir desde 1 hasta 0,4 μm [78]. 4) Ensamblajes reducidos, es posible la fabricación de piezas complejas como muescas, roscas, superficies curvas complejas en una sola etapa, evitando pérdidas de material. 5) Desperdicio reducido, elimina la necesidad de operaciones secundarias. 6) Bajo costo, si se fabrican series de al menos 10 mil piezas se puede ahorrar hasta un 80%. 7) Reciclabilidad, las piezas con defectos, así como los canales de alimentación pueden ser reciclados reduciendo costos. 8) Automatización [71,78,79].

Por otra parte, no es competitivo con la pulvimetalurgia tradicional para formas geométricas simples. El tamaño del componente es una limitación, piezas grandes requieren equipos de moldeo y sinterización mayores, que son más costosos y difíciles de controlar. Usualmente, la dimensión más grande es menor que 100 mm para poder eliminar el ligante durante el procesado y el volumen total del componente por debajo de 100 cm^3 ; no obstante, es posible producir componentes mucho más grandes. Varios fabricantes han establecido como espesor límite entre 10 y 50 mm. Es preferible que la sección transversal no varíe. El costo del polvo y su disponibilidad es una barrera en muchas aplicaciones, las partículas pequeñas necesarias para PIM son más costosas que las partículas grandes empleadas en la pulvimetalurgia convencional [71].

En comparación con otras tecnologías para procesar polvos, la tecnología MIM es aún relativamente nueva [73,75] y pequeña [75], pero ha crecido muy rápido en los últimos años [74,75]. La tasa de crecimiento del mercado del PIM se ha incrementado considerablemente, prueba de ello es que en el año 2007 sus ventas fueron aproximadamente seis veces mayores que 15 años atrás. El moldeo por inyección de polvos metálicos se considera el segmento más grande de este mercado [72], representando

alrededor del 80% de la producción mundial [72,75,76]. En el año 2007 las ventas globales de MIM fueron valoradas por 800 millones de dólares [76], en el año 2011 ascendieron a un valor de un billón de dólares [75], y en el año 2017 se incrementaron a 2.4 billones de dólares [80]. A pesar de que el PIM se ha extendido globalmente, Europa y Asia cuentan con una parte importante del sector de MIM, mientras que Estados Unidos tiene el mayor mercado de CIM (moldeo por inyección de polvos cerámicos) [72].

El moldeo por inyección de polvos metálicos es utilizado en la fabricación de componentes pequeños, complejos y de alto valor, variando ampliamente sus aplicaciones [71,75]. En Norteamérica se usa más frecuentemente para producir soportes de ortodoncia, armas de fuego y aplicaciones médicas. En Asia se utiliza principalmente para la fabricación de componentes electrónicos. En Europa, la mayoría de la producción de MIM se dedica a aplicaciones de automoción, defensa y al llamado mercado de consumo (relojes, anteojos) [72,75,76].

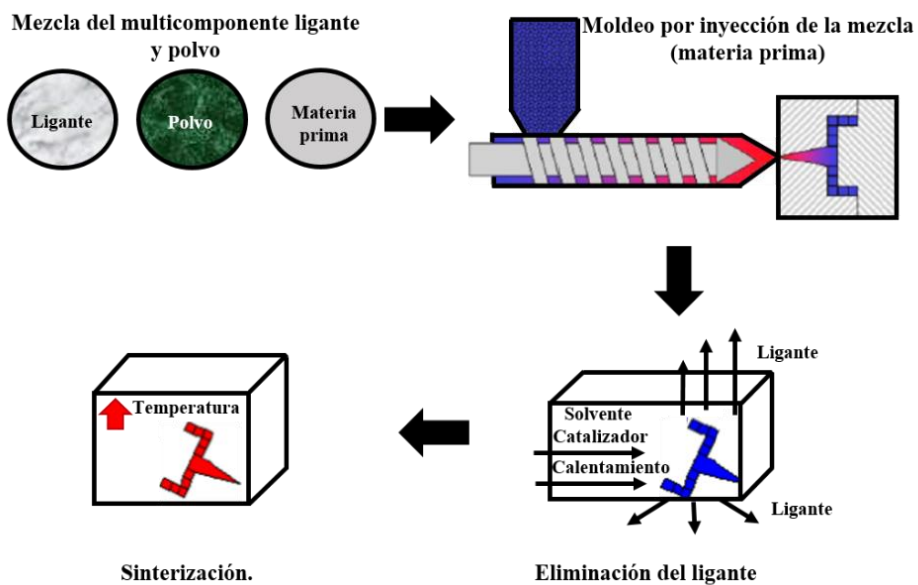


Figura 1.15. Esquema de las etapas principales del moldeo por inyección de polvos [72].

Se puede decir que en general el proceso PIM se compone de cuatro etapas: mezclar polvos metálicos muy finos con un ligante plástico para

formar lo que se conoce como material de carga (“feedstock”), moldear ese material mediante un equipo convencional de moldeo de termoplásticos para obtener la pieza con la forma deseada, extraer el ligante y finalmente sinterizar el producto [71–73,75,77]. En las secciones posteriores se discutirá cada etapa a mayor detalle. En la figura 1.15 se ilustra esquemáticamente el moldeo por inyección de polvos.

1.2.2.1. Preparación de la materia prima (“feedstock”).

El material inicial para el MIM conocido como “feedstock” es una mezcla de polvo metálico y ligante orgánico (generalmente multicomponente y polimérico) [71,72,74,75,81,82] que es homogénea [72], moldeable [81] y se maneja en forma de granulados o pellets [72,81]. El ligante es simplemente un medio portador del polvo metálico [72,74,82] que le concede la capacidad de adoptar la forma deseada [74] y una vez que la pieza ha sido moldeada, éste se elimina.

El ligante está conformado por varios componentes, el principal es un polímero termoplástico conocido como “backbone”, columna vertebral, puesto que mantiene la forma deseada de la mezcla hasta la última etapa de eliminación del ligante. Para este propósito se usan polímeros como acetato de etileno vinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno, polietilenglicol y polimetil metacrilato. El segundo componente del ligante es una cera, como por ejemplo la parafina o la cera de carnauba, la cual proporciona fluidez. Se elimina fácilmente en la etapa de eliminación, creando poros que facilitan la eliminación del “backbone” sin dañar la estructura de la pieza. Finalmente, el ligante se compone de aditivos, como surfactantes, siendo el ácido esteárico el más común. Su propósito es formar una capa delgada en la superficie de las partículas, lo cual proporciona una estructura más homogénea. Sin embargo, la formación de grietas y burbujas se incrementa conforme la cantidad de surfactante es mayor [72].

Respecto al polvo metálico empleado, debe cumplir ciertos requisitos. Debe tener un tamaño de partícula pequeño, se recomienda que sea menor

a 20 μm [41,71,78,83]. Adicionalmente, las partículas de polvo deben ser esféricas [41,71,78,83,84], densas y sin porosidad [71,78,84].

El ligante y el polvo metálico son mezclados utilizando diversos equipos como extrusores (de doble tornillo frecuentemente [81]) o mezcladoras, para asegurar una composición uniforme [72,81]. Normalmente este proceso se lleva a cabo a la temperatura de fusión de los polímeros implicados (100-220°C) [81]. Una vez que es homogénea, la mezcla es cortada en gránulos o pellets de forma y tamaño apropiados para poder alimentar la máquina de inyección [72,81]. Una de las propiedades más importantes de la materia prima es la homogeneidad. Una distribución homogénea de los polvos y del ligante ayuda a minimizar la segregación durante el proceso de inyección y posteriormente tener una contracción isotrópica después de las etapas de eliminación del ligante y sinterización. Evitar la segregación del “feedstock” es necesario para prevenir defectos visuales, porosidad excesiva y grietas durante la sinterización [72].

Es esperado que en el “feedstock”, cada partícula metálica esté envuelta por una película muy delgada de ligante y al mismo tiempo las partículas metálicas deben estar en estrecho contacto unas con otras, es decir, los poros entre partículas deben estar rellenos del ligante. Pero es muy difícil conseguir dicha mezcla ideal [71,74].

Es de importancia trascendental cuidar la relación ligante-polvo metálico, conocida como carga metálica, de ello dependerá el éxito del proceso. Si el ligante es excesivo, al eliminarlo de la pieza moldeada ésta se puede desmoronar porque las partículas metálicas no pueden conservar su posición al retirar el ligante. Por otro lado, un exceso de polvo metálico eleva la viscosidad de la mezcla de materia prima provocando que falle el moldeo por inyección. Cuando las partículas de polvo están lo más cerca posible entre sí y el ligante llena los espacios entre ellas, se obtiene la carga metálica máxima conocida como carga crítica. Sin embargo, debido a que su viscosidad es muy alta, en la práctica se utiliza una carga ligeramente menor a la crítica, conocida como carga óptima [71,74]. La carga óptima suele ser entre 2 y 5% menor que la carga crítica [71].

La carga metálica generalmente se encuentra entre un 50% a un 65% en volumen, aunque hay algunas mezclas comerciales optimizadas en las que el polvo puede encontrarse hasta en un 80%. Si la mezcla tiene menos del 50% la densidad será significativamente baja. Por otro lado, es importante mantener una viscosidad baja de la mezcla con el propósito de facilitar la inyección durante el moldeo, por lo que un contenido mayor al 65% de polvo deberá de ser manejado con sumo cuidado [72]. Es preferible tener el mayor contenido posible de partículas metálicas dentro de la mezcla para minimizar la cantidad de contracción propia de la sinterización [74,81].

Para que esta relación sea la adecuada es necesario estudiar la reología de la mezcla, además ésta influye en la calidad del producto final [77]. La caracterización reológica simula las condiciones de inyección como velocidad de deformación y temperatura, dando una idea respecto a si el “feedstock” de estudio puede ser inyectado. Uno de los estudios de reología más accesibles es el realizado empleando un índice de fluidez para determinar si el flujo del “feedstock” es el adecuado.

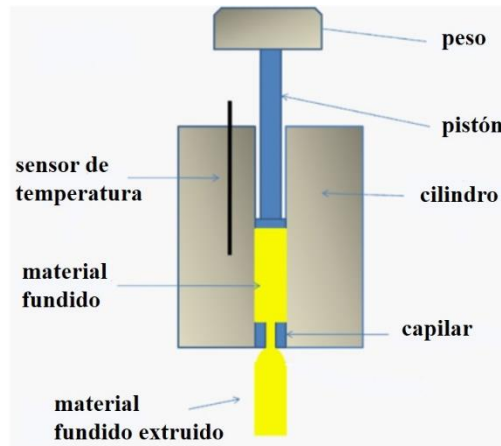


Figura 1.16. Esquema de un equipo medidor de índice de fluidez [85].

El índice de fluidez, MFI por sus siglas en inglés (“Melt Flow Index”) puede ser evaluado como índice de fluidez en masa MFR (“Melt mass Flow Rate”) y como índice de fluidez en volumen MVR (“Melt Volume flow Rate”). Durante el ensayo, una cantidad de material fundido es forzada a pasar a través de una matriz cilíndrica (capilar) de longitud y diámetro

conocidos, bajo unas condiciones de carga y temperatura predefinidas, como se muestra en la figura 1.16. MFR es la cantidad de masa (expresada en gramos) de “feedstock” que son extruidos durante 10 minutos, mientras que el MVR expresa el volumen en cm^3 de “feedstock” extruido por el mismo periodo de tiempo. El MVR es particularmente útil al comparar diferentes cargas metálicas para un mismo “feedstock” [86].

El MFI en sus dos expresiones es una medida cuantificable de la capacidad de fluir de los “feedstocks”, la cual a su vez está relacionada con la viscosidad. Un valor de MFI más alto indica un flujo más fácil, y por consiguiente, menor viscosidad [87,88]. Así, a medida que la carga metálica de un “feedstock” es incrementada, el MFI disminuye. Cuando la carga metálica se aproxima a su valor crítico, la mezcla tiende a dejar de fluir [71].

1.2.2.2. Moldeo por inyección.

En esencia, el proceso de moldeo por inyección de metales es igual al moldeo por inyección de plásticos convencional; sin embargo, es necesario realizar algunos cambios en la máquina de inyección para que sea capaz de procesar el material de carga cuyas propiedades de compresibilidad y viscosidad son diferentes a las de un plástico. El control durante esta etapa es de vital importancia para mantener las estrechas tolerancias en los pasos posteriores [72,78].

Las máquinas de moldeo por inyección constan de una unidad de sujeción, unidad de inyección y sistema de control (figura 1.17). En la unidad de sujeción se encuentra el molde, el cual generalmente se compone de dos partes. Cuando la unidad de sujeción está cerrada, el material puede inyectarse en el molde, cuando ésta se encuentra abierta la parte inyectada puede ser retirada. La unidad de inyección consta del tornillo, el sistema de calentamiento y la boquilla. El tornillo o husillo transporta el material dentro del cilindro, lo comprime y remueve las burbujas. El sistema de calentamiento otorga al material la temperatura adecuada para que pueda

fluir fácilmente; la boquilla es el conducto a través del cual el material es inyectado en el molde por medio de presión [72].

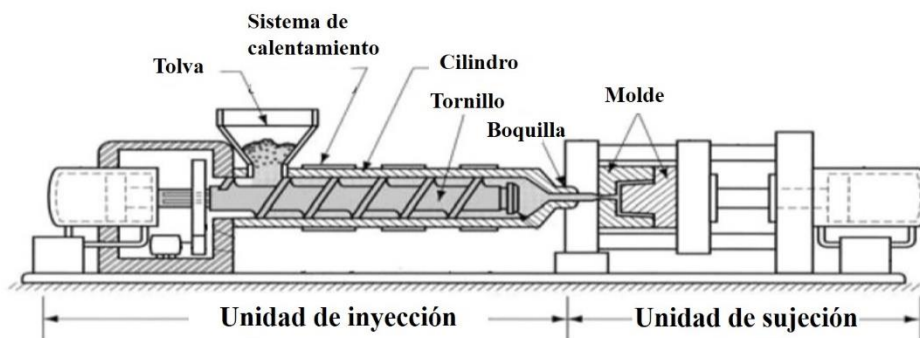


Figura 1.17. Máquina de moldeo por inyección de polvos [89].

El “feedstock” es introducido en la tolva del equipo de inyección y calentado para producir una masa semifluida. La secuencia de llenado del molde es crítica para asegurar la calidad de la pieza final. Durante la inyección aumentan la presión y temperatura dentro del molde, para su enfriamiento se utiliza un sistema de recirculación de agua. El tiempo de permanencia de la mezcla dentro del molde depende del grosor de la pieza y de las características térmicas del molde. Después del enfriamiento, las piezas moldeadas tienen una consistencia suficientemente fuerte como para ser expulsadas del molde automáticamente a través de pernos de eyección o anillos de expulsión [81]. La pieza moldeada recibe el nombre de “en verde” [72,77], y sus dimensiones son mayores que las de la pieza final para compensar la contracción que ocurre durante el sinterizado [72,75].

Los componentes obtenidos mediante esta técnica utilizan presiones alrededor de los 200 MPa. Sin embargo, se ha desarrollado una variante de este proceso, llamado moldeo de inyección de polvos a baja presión, el cual ha tenido una gran aceptación comercial, debido a su habilidad para producir componentes tanto en grandes como en pequeños volúmenes, los cuales son más difíciles de obtener por medio del moldeo por inyección de polvos tradicional, o de alta presión [90].

Moldeo por inyección de polvos a baja presión

El moldeo por inyección de polvos a baja presión LPIM (“Low-Pressure Powder Injection Molding”) consiste en mezclar polvos cerámicos o metálicos con un ligante de baja viscosidad, es decir un ligante sin “backbone”, para obtener la materia prima, la cual es inyectada en la cavidad del molde y finalmente sinterizada obteniendo una pieza de alta densidad. Gracias a la inyección a baja presión, la máquina de inyección y los moldes son muy pequeños en comparación al moldeo por inyección de polvos tradicional [90]. Además, el bajo costo de los componentes de la máquina, el bajo consumo de energía, el prescindir de un sistema hidráulico complejo, el desgaste relativamente bajo de los moldes y la ausencia de contaminación de la mezcla por el desgaste del pistón, brindan la oportunidad de fabricar piezas a costos relativamente bajos [90,91]. Las diferencias entre el moldeo por inyección de polvos tradicional y el moldeo por inyección de polvos a baja presión se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Comparación entre LPIM y PIM convencional [90].

Característica	LPIM	PIM
Tipo de polvo	Metálicos y cerámicos	Metálicos y cerámicos
Tamaño de partícula (µm)	1 - 20	1 - 20
Ligante	Cera, surfactantes, agente espesante.	Polímero, cera, surfactantes.
Viscosidad (Pa·s)	0,1 - 20	100 - 1000
Cizalla durante el mezclado	Bajo	Alto
Presión máxima de inyección (MPa)	1	200
Temperatura máxima de inyección (°C)	120	200
Fuerza de sujeción máxima (kN)	5	1000

Las características de los polvos utilizados son similares a las utilizadas en el proceso PIM tradicional. La principal diferencia es la formulación del ligante, el cual se compone principalmente de 3 constituyentes: un portador, un surfactante y un agente espesante. El ligante no contiene un polímero “backbone”, para disminuir su viscosidad. Como agente espesante se usa etileno acetato de vinilo o polietileno de baja densidad.

El primer principio del proceso de inyección a baja presión consiste en presurizar el contenedor del “feedstock” con gas o aire comprimido a presiones que varían entre 0,1 y 1 MPa, mediante el uso de un pistón que transporta el “feedstock” del contenedor a la cavidad del molde. El segundo principio utiliza un cilindro de inyección, el “feedstock” es inyectado en la cavidad del molde utilizando un transmisor de fuerza hidráulico, eléctrico o neumático [90].

Existen diferentes tipos de moldes según el componente a fabricar, por ejemplo, para la producción de hojas y barras, de tubos, cilindros, etc. En la figura 1.18 se ilustran los moldes.

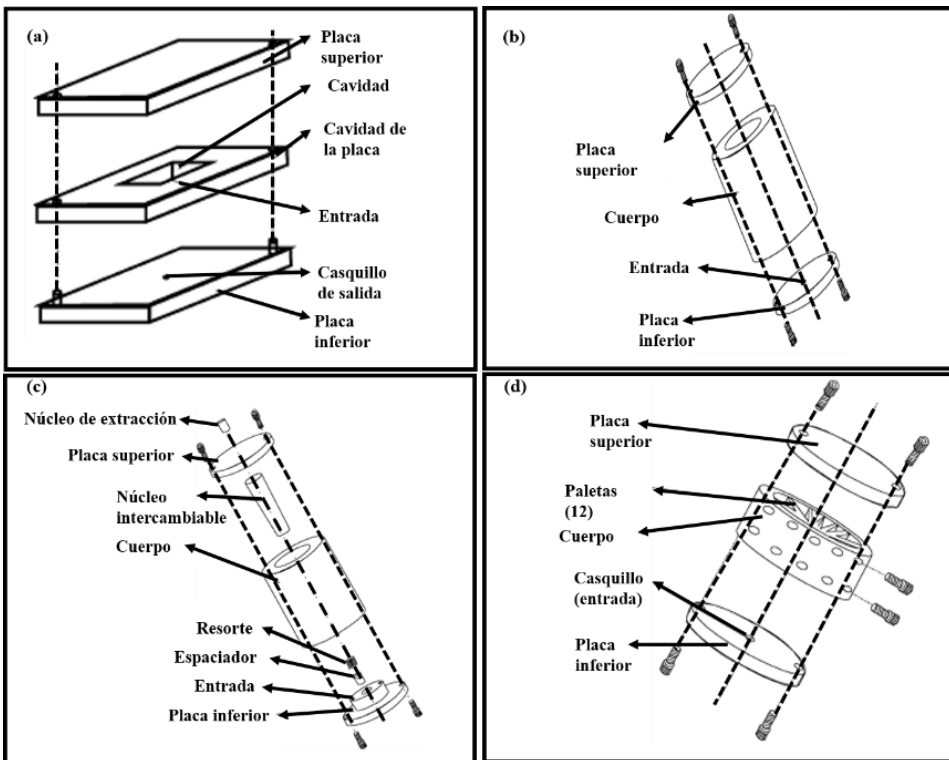


Figura 1.18. Moldes utilizados en el moldeo por inyección de polvos a baja presión, (a) molde para barras, (b) molde para cilindro, (c) molde para tubo y (d) molde para turbina [91].

Los problemas típicos de cualquier proceso de moldeo también pueden aparecer en el MIM tales como líneas de soldadura, llenado incompleto del

molde, rechupes, burbujas y patrones que asemejan la forma de una serpiente en la superficie de la pieza moldeada (“jetting”) producidos por una turbulencia inadecuada. Todos estos inconvenientes pueden ser evitados con el apropiado diseño de molde y el adecuado control del tiempo, la presión y el perfil de temperatura de la secuencia de moldeo [71,81].

1.2.2.3. Eliminación de ligante.

Antes de proceder con la etapa de sinterización, es necesario eliminar el ligante de la pieza en verde [71,72,81]. Si no se elimina la mayoría de éste antes de la sinterización, puede producir distorsiones del componente, grietas y contaminación. Retirar el ligante sin desorganizar las partículas es un proceso delicado que se logra mejor en múltiples pasos [71]. Es la etapa más costosa y la que consume mayor tiempo [72]. El lapso de tiempo depende del grosor de la pieza y del tamaño de las partículas de polvo, pudiendo extender su duración desde horas hasta incluso días [81]. Para cumplir este objetivo hay tres rutas generales que se aplican según la composición del ligante. Éstas son mediante el uso del calor, de solventes o catalizadores [72,73,81].

En la eliminación térmica el ligante es eliminado por degradación, evaporación o extracción líquida en un rango de temperaturas de 60 a 600°C [72], a través del calentamiento controlado consume progresivamente diferentes constituyentes del ligante. Mientras que los componentes de baja temperatura de degradación o evaporación son extraídos de la superficie de la pieza, los componentes de alta temperatura mantienen la forma de la pieza. Los componentes de baja temperatura que se encuentran a mayor profundidad dentro de la sección transversal del cuerpo, lentamente abren canales entre las partículas metálicas para poder ascender a la superficie y abandonar la parte moldeada (figura 1.19). Después, la temperatura se incrementa para retirar los componentes de alta temperatura de descomposición [81].

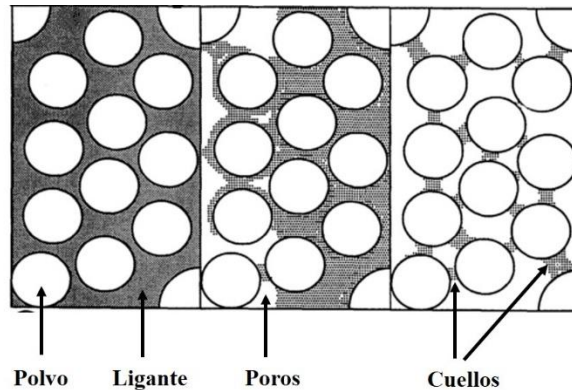


Figura 1.19. Proceso de eliminación de ligante. A la izquierda se representa el compacto en verde al inicio del ciclo de eliminación, en el centro es la fase intermedia donde se forma la estructura de poros y a la derecha es el estado pendular, las partículas se mantienen unidas por las fuerzas de capilaridad del ligante remanente [78].

Si la pieza moldeada es calentada muy rápido, se incrementa la presión de vapor en el núcleo del molde [72], además los componentes del ligante podrían fundirse [81], ambos sucesos pueden ocasionar defectos en la pieza y alterar su forma geométrica. Por lo que para reducir el riesgo de grietas o cambios en las dimensiones de la muestra se realiza un calentamiento lento, el cual se encuentra entre 10 y 46 horas. A pesar de ello, la eliminación térmica es ampliamente utilizada debido a que es una técnica simple, segura y amigable con el medio ambiente.

La atmósfera en la que se lleva a cabo la eliminación térmica es también un factor importante, ya que influye en la velocidad de la remoción del ligante y en algunas características de la pieza final como la densidad, y el contenido de oxígeno o carbono [72].

El uso de disolventes orgánicos o incluso agua puede reducir en gran medida el tiempo que tarda la ruta térmica en eliminar el ligante. Se utilizan disolventes como etanol, hexano, metano y acetona, y temperaturas entre los 50 y 60°C [72]. Después de la inmersión de la pieza en disolventes se procede a su secado y finalmente los constituyentes insolubles (que mantienen la forma de la pieza) son retirados por descomposición térmica [72,81]. Los disolventes no solo actúan sobre la pieza a través de su

inmersión en ellos, también pueden actuar en forma de vapor o en estado supercrítico [72,82]. La efectividad de la eliminación por medio de disolvente depende de la forma del cuerpo en verde debido a que el disolvente necesita penetrar el compacto [72]. La temperatura y la porosidad también influyen en este proceso de eliminación. La temperatura cambia la solubilidad y el coeficiente de difusión del ligante [72,78].

Tabla 1.4. Comparación entre las principales técnicas de eliminación de ligante [72]

Tipo de eliminación	Características clave	Ventajas	Desventajas
Térmica	Calentamiento lento del compacto, con un flujo de gas continuo para la eliminación del ligante.	<ul style="list-style-type: none"> * Proceso de un solo paso * No se requiere un procedimiento extra antes de la sinterización. * Bajo costo. * Se aplica a un gran rango de ligantes. 	<ul style="list-style-type: none"> * Poco control dimensional * Es un proceso lento. * Cuando se utiliza un sustrato poroso la separación del compacto es difícil.
Por disolvente	El compacto se coloca en un disolvente gaseoso o líquido para extraer el ligante por disolución.	<ul style="list-style-type: none"> * Los componentes no sufren reacciones químicas. * Las temperaturas bajas minimizan los defectos y distorsiones dimensionales. * Es más rápido que la eliminación térmica. 	<ul style="list-style-type: none"> * Posible disolvente peligroso, manejo químico y daño al medio ambiente. * El equipo es costoso para la extracción supercrítica. * Se requiere un secado antes de la sinterización.
Catalítica	Calentamiento del compacto en atmósfera con catalizador para despolimerizar el ligante, el cual pasa del estado sólido al gaseoso.	<ul style="list-style-type: none"> * Proceso relativamente rápido. * Se puede usar en muestras de espesor grande y pequeño * El compacto conserva sus dimensiones. 	<ul style="list-style-type: none"> * Posible peligro con los productos de descomposición * La extracción de los productos debe de ser tratada con propiedad para evitar problemas en la salud y en medio ambiente.

Los catalizadores se enfocan en la degradación catalítica sólido a vapor [72], reaccionan progresivamente con los constituyentes del ligante e inician su descomposición y volatilización [81], resultando en una eliminación de ligante más rápida en comparación con las otras dos rutas. Existen algunas limitaciones como el posible daño a la salud, ya que la

descomposición del ligante puede resultar en sustancias tóxicas, además causa daños al medio ambiente [72].

Los defectos producidos durante esta etapa son muy diversos y sus causas pueden provenir del propio proceso de eliminación del ligante (parámetros del proceso no óptimos), o de las etapas anteriores, como un incorrecto proceso de inyección o una mala preparación de “feedstock” (mezcla no homogénea). Si el proceso de eliminación es muy rápido, puede formar grietas y ampollas en la superficie. Además, es posible encontrar hundimientos, pliegues, huecos, salientes, entre otros [82].

Indistintamente del método de eliminación que se use, a menudo se deja un esqueleto de ligante remanente en la pieza para que le imparta la resistencia adecuada y retenga su forma hasta el inicio de la sinterización. Este ligante remanente es térmicamente eliminado entre 200 y 600°C en una etapa de pre-sinterización [72]. La pieza moldeada ya sin ligante se le conoce como “en marrón” [72,82]. La tabla 1.4 muestra las ventajas y desventajas de cada método de eliminación.

1.2.2.4. Sinterización.

La sinterización es la última etapa del proceso. En ella se unen metalúrgicamente las partículas proporcionándoles atractivas propiedades a lo que de otra forma sería una masa de polvo suelto [72]. Es una eliminación de poros acompañada por la fuerte adhesión entre partículas adyacentes y crecimiento de esos enlaces, provocando una reducción dimensional de la pieza de 10 a 20% de contracción lineal usualmente [72,81]. La contracción ocurre porque la pieza moldeada contiene entre 40 y 50% en volumen de diversos polímeros (ligante) distribuido entre las partículas de polvo metálico. La mayoría de los metales deben ser sinterizados en atmósferas protectoras, como de nitrógeno o de argón, aunque muchos metales se calientan mejor dentro de una atmósfera reductora conteniendo hidrógeno para evitar su oxidación. Dependiendo del material, el cuerpo en marrón es sinterizado a una temperatura que

oscila de 1000 a 1300°C [81]. El producto final es una versión comprimida de la pieza moldeada [75].

Conforme la temperatura se incrementa, ocurre la termólisis, el cual es un proceso en el que los componentes orgánicos hacen combustión, tales como los remanentes del ligante. Durante la sinterización hay un gran movimiento de partículas y transporte de masa. Se han identificado por lo menos seis mecanismos de transferencia de masa involucrados durante este proceso, los cuales son 1) la difusión de la superficie, 2) evaporación – condensación, 3) difusión de los límites de grano, 4) difusión de la red cristalina, 5) flujo viscoso y 6) flujo plástico. Estos mecanismos llevan al crecimiento de cuellos entre las partículas, lo cual incrementa la dureza de los polvos consolidados. Algunos mecanismos provocan la contracción de la muestra. La difusión de la superficie es el mecanismo que ocasiona que la superficie sea lisa, que las partículas se unan y el redondeo de los poros. La difusión a través de los límites de grano y a través de la red cristalina produce el crecimiento de cuellos y la contracción volumétrica. El flujo viscoso juega un importante papel en la densificación si hay presencia de fase líquida, mientras que la deformación plástica es importante cuando se aplica una presión mecánica [72].

La etapa de sinterización afecta la densidad final del producto y, por consiguiente, sus propiedades mecánicas. Los factores importantes en esta etapa son la velocidad de calentamiento, y el tiempo, temperatura y atmósfera de sinterización. Estos factores además de la densidad también pueden afectar la microestructura y el tamaño y forma de poros del producto [73].

La densificación lograda por la sinterización en el proceso MIM es mayor que la alcanzada por la metalurgia de polvos convencional, debido a que el tamaño de partícula requerido para el MIM es mucho más fino; consecuentemente su área superficial será mayor, así como su energía libre, que es la principal fuerza motriz para que ocurra la sinterización. Adicionalmente, la gran porosidad provocada por la etapa de eliminación de ligante permite que la superficie de las partículas esté más expuesta al

proceso de sinterización en comparación con la pulvimetalurgia tradicional. Estos efectos actúan de forma sinérgica, activando la sinterización de tal forma que se logran densificaciones mayores al 95% de la densidad teórica [82].

El proceso de moldeo por inyección de polvos es un proceso complejo que requiere de muchas iteraciones para lograr la optimización de cada etapa. En la figura 1.20 se muestran estas iteraciones y las variables asociadas a las etapas. La figura 1.21 presenta esquemáticamente el proceso de moldeo por inyección de polvos.

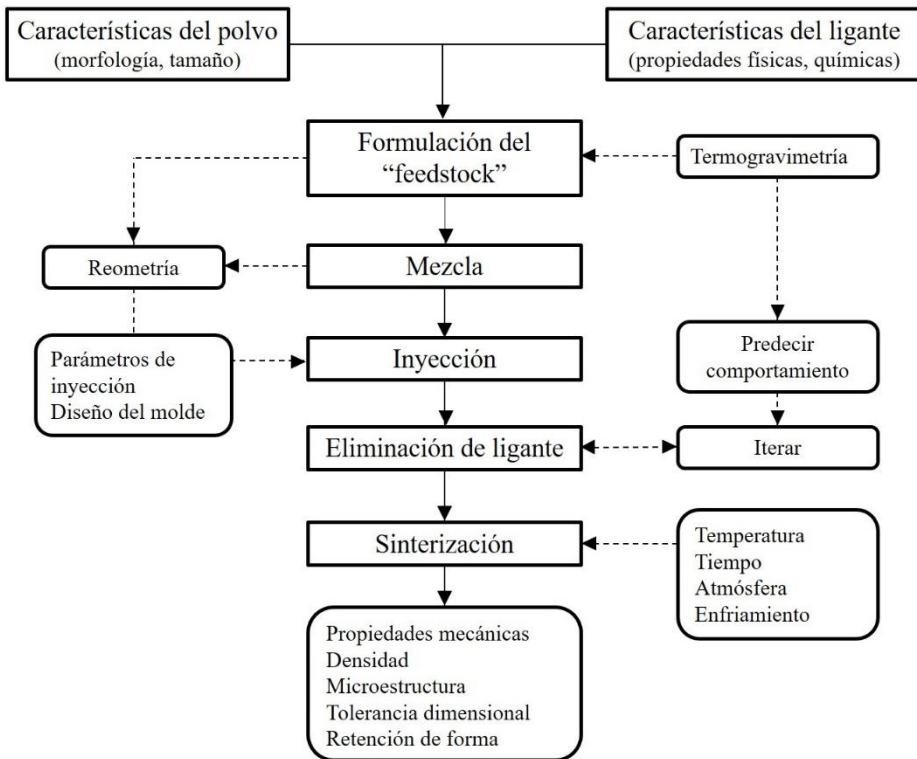


Figura 1.20. Diagrama de flujo del proceso PIM mostrando las variables involucradas y el continuo desarrollo del proceso [78].

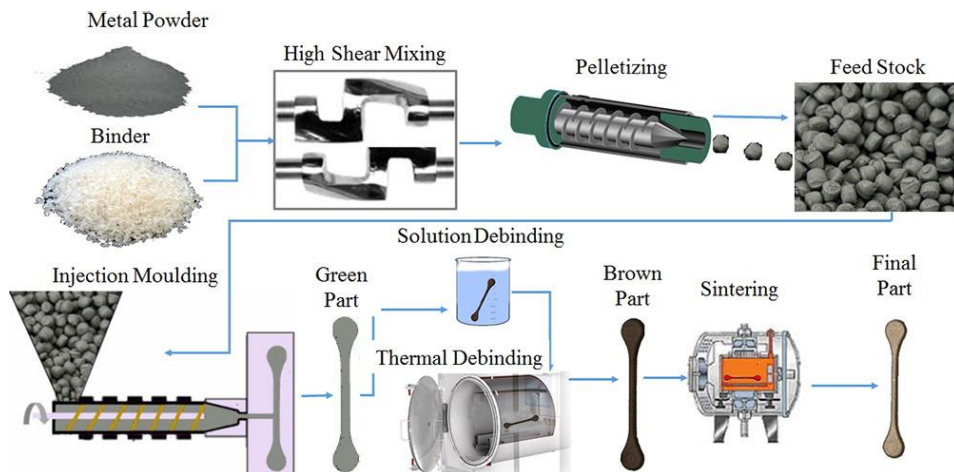


Figura 1.21. Representación esquemática de todo el proceso MIM [92].

1.2.3. Pulvimetalurgia de aceros de alto manganeso. Estado del Arte.

La sinterización de aceros que contienen manganeso representa un gran desafío [20,21,46,47,93,94] y ha sido un reto durante las últimas décadas [20,21]. La razón principal es que el Mn tiene una alta afinidad por el oxígeno [20,46,47,93–95], además de una alta presión de vapor que, si no se controlan adecuadamente, conducen al fracaso de la sinterización [20]. La alta afinidad del manganeso por el oxígeno crea la necesidad de llevar a cabo la sinterización en atmósferas con un potencial de oxígeno extremadamente bajo para disminuir la formación de óxidos que cubran la superficie del compacto de polvo [46,93], esto provoca que la producción a escala industrial sea muy compleja [20,46]. La alta presión de vapor del manganeso provoca que durante la sinterización se sublime este elemento [21,46,47,93,95]. La sublimación de manganeso comienza a tener lugar a partir de temperaturas relativamente bajas [47,94], aproximadamente entre 700 y 800°C [94,95].

1.2.3.1. Pulvimetalurgia convencional de aceros Hadfield.

El primer acero austenítico al manganeso fue inventado por sir Robert Hadfield. La composición nominal de los aceros Hadfield es de 12% Mn y

1,2% C como elementos de aleación, pero las aleaciones varían en el rango de 10-14% Mn y 1,0-1,4% C como se estipula en la norma ASTM A128 [96–98]. Sin embargo, es inusual encontrar aleaciones comerciales con más de 12 o 13% de Mn debido a su costo. Presenta distintos mecanismos de endurecimiento como el TRIP, TWIP, envejecimiento por deformación, etc. [97]. El acero TWIP tiene mayores contenidos de Mn (15-30%) y menor cantidad de C (>1,2%) que los aceros Hadfield, y solamente endurece por el mecanismo TWIP. Para esta tesis se tomarán como antecedentes las previas investigaciones que se han realizado sobre la fabricación de acero Hadfield, precursor de los aceros TWIP, mediante la metalurgia de polvos convencional.

Con el objetivo de lograr que un acero Hadfield (o cualquier otro tipo de acero de algo manganeso como TWIP, TRIP, TWIP/TRIP) sea óptimo, es necesario ajustar su microestructura de tal manera que cuando esté en servicio, se desarrollen los efectos metalúrgicos responsables de sus propiedades. El diseño microestructural preciso es una de las principales ventajas de la metalurgia de polvos, por lo que la producción de aceros Hadfield a través de esta técnica debería ser una opción atractiva, además de ser interesante porque de esta manera se eliminarían las operaciones de maquinado [20,21] y así sería posible fabricar piezas de alto manganeso que no pueden ser producidas por fusión del acero debido a su nula maquinabilidad [93].

La gran dificultad que supone maquinar un acero Hadfield debido a su elevada capacidad de endurecimiento por deformación hizo que los japoneses se plantearan la alternativa de procesar estos aceros a través de la metalurgia de polvos para producir piezas de formas complicadas que requieren alta precisión dimensional. Los primeros intentos de producción hechos con mezclas de polvos y con polvos obtenidos mediante la atomización de aleaciones no fueron exitosos debido a la presencia de severa oxidación que impidió una apropiada sinterización y, por tanto, las propiedades mecánicas fueron empobrecidas [19].

Sin embargo, se han logrado sinterizaciones con buenos resultados. Wilson y Knott en el año de 1978 produjeron exitosamente un acero Hadfield de composición Fe-12Mn-1,2C. Ese mismo año, Radomiselskiy y colaboradores sinterizaron un acero Fe-14Mn-1,4C logrando una resistencia al desgaste abrasivo superior que la propia de un acero de alto manganeso convencional, por lo que este acero fue utilizado en la fabricación de herramientas para minería resistentes al desgaste [93].

Por su parte, Muramatsu al inicio de la década de los 80 estudió en un acero Fe-13Mn-1,2C el efecto de diversos tipos de manganeso en polvo en las propiedades del producto sinterizado. Éstos fueron ferromanganeso de alto carbono, ferromanganeso de medio carbono y manganeso electrolítico. La máxima resistencia a tracción y el máximo alargamiento fueron logrados con ferromanganeso de alto carbono. Además, encontró que las propiedades mecánicas aumentaban con el incremento de densidad de sinterización [93]. Detectó la formación de una fase líquida durante la sinterización que atribuyó ser responsable de lograr una estructura más homogénea [19,99].

El Mn se incorporó a las aleaciones fabricadas por metalurgia de polvos por primera vez mediante sistemas de mezclas de polvo. Una segunda forma de agregarlo es a través de aleaciones maestras (e.g. ferromanganeso). El polvo de acero prealeado es la mejor forma de introducir el manganeso, pues produce una microestructura de sinterización homogénea sin poros grandes ni residuos contaminados de las partículas portadoras de este elemento. Adicionalmente, la prealeación provoca una reducción de la actividad del manganeso, por lo que disminuye su afinidad por el oxígeno y permite unas condiciones de sinterización más prácticas y realistas [47]. Otra ventaja de reducir su actividad química es que la sublimación de Mn será menos significativa y, por tanto, menores las pérdidas de este elemento [21].

Debido a las buenas propiedades de desgaste del acero Hadfield, se han hecho estudios para reforzar este acero utilizándolo como matriz en la

fabricación de materiales compuestos mediante metalurgia de polvos [100–104].

A mediados de la década de los 80 Yablokova y colaboradores [100] fabricaron un acero Hadfield de 13% de Mn reforzado con TiC para producir piezas resistentes al desgaste y herramientas de corte. Altas temperaturas de sinterización (1300°C) promovieron la formación de una fase líquida que empobreció la matriz de Mn, por lo que el acero Hadfield cambió de ser austenítico, a ser una mezcla de austenita y ferrita. En el año 1990 Yablokova y Kul'kov [101] repitieron el estudio variando la temperatura y tiempo de sinterización y encontraron los mismos resultados. Un estudio más reciente de este material compuesto fue hecho en el año 2007 por el equipo de trabajo de Xiao Le Cheng [102]. Usaron un acero de composición Fe, 1,1-1,5%C, 11-14%Mn, 0,3-1,0%Si, 4-10%Mo y 2%Ni.

Se ha reforzado el acero Hadfield con otro tipo de materiales. A finales de la década de los 90 Liimatainen y Kumpula [103] patentaron un material compuesto de 50% en volumen de polvo de acero Hadfield (Fe-1,2C-11Mn-2,5Cr-0,4V) y 50% en volumen de polvo de acero rápido (Fe-1,3C-4,15Cr-4,95Mo-3V-6,4W-8,4Co), siendo la matriz el acero Hadfield. El material fue desarrollado especialmente para la fabricación de piezas trituradoras de rocas (mineral, hormigón, grava). Otro ejemplo es la investigación realizada en el 2012 por el equipo de Pascal [104] cuyo objetivo fue fabricar un bimaternal de acero Hadfield Fe-1,2C-12,5Mn-0,4Si-1,5Cr y carburo cementado WC mediante la metalurgia de polvos. Mediante un estudio de DTA (“differential thermal analysis”) detectaron pérdidas de C entre 1000 y 1300°C debido a que actúa como elemento reductor de los óxidos y pérdidas de masa por encima de 1300°C ocasionadas por la alta volatilización del Mn, por lo que concluyen que la temperatura de sinterización debe ser inferior a 1300°C.

Los puntos más importantes de la revisión bibliográfica recién discutida se resumen en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Resumen de revisión bibliográfica sobre aceros Hadfield procesados por pulvimetalurgia convencional.

Pulvimetalurgia	Conclusiones	Trabajos
Aceros Hadfield	<ul style="list-style-type: none"> - Fue posible la producción de acero. - El FeMn de alto C produce mayor resistencia a tracción y alargamiento. - La resistencia a tracción y el alargamiento aumentan con la temperatura de sinterización. - La mejor forma de introducir el Mn es prealeado. 	<ul style="list-style-type: none"> Wilson y Knot 1978 [93] Radomiselskiy 1978 [93] Muramatsu 1980 [93,99] Muramatsu 1984 [19,93] Hryha 2010 [47] Salak 2012 [93]
Hadfield como matriz en materiales compuestos	<ul style="list-style-type: none"> - Fue posible la producción de acero. - Temperaturas de sinterización muy altas (1300°C) son perjudiciales en el acero Hadfield, deja de ser puramente austenítico. 	<ul style="list-style-type: none"> Yablokova 1985 [100] Yablokova 1990 [101] Liimatainen 1997 [103] Cheng 2007 [102] Pascal 2012 [104]

1.2.3.2. Molienda mecánica de aceros de medio y alto manganeso.

Se ha demostrado que la creación de un acero ferrítico de grano ultrafino mediante la técnica de molienda mecánica logra un significativo aumento del límite elástico [37,67,105]. A la fecha, se han reportado pocos estudios de aceros de alto manganeso procesados por pulvimetalurgia [106].

Yoon et. al., en el 2016 [106] sinterizaron un acero Fe-12Mn-0,2C con la finalidad de estudiar el efecto de la densidad relativa en las propiedades mecánicas. Diseñaron el acero para obtener una microestructura con las siguientes fases volumétricas: 0,15% austenita, 0,82% ferrita y 0,03% cementita. Molieron polvos elementales en un molino de bolas planetario durante 4 horas, usando viales y bolas de acero inoxidable, una relación bolas:polvo de 10 a 1, atmósfera de argón y estearato de zinc como agente controlador de proceso. Los polvos molidos fueron compactados en una prensa hidráulica usando tres presiones diferentes. Los compactos en verde se sinterizaron en una atmósfera de $N_2 + 10H_2$ a 1150°C durante 30 minutos. Las densidades relativas obtenidas fueron de 78,6, 83,5 y 87,3% para las presiones de compactación de 250, 500 y 900 MPa, respectivamente. Los sinterizados fueron sometidos a ensayos de compresión. La resistencia mecánica aumentó con la densidad relativa,

como se muestra en la figura 1.22, y el efecto TRIP fue mayor en el compacto con la mayor densidad relativa.

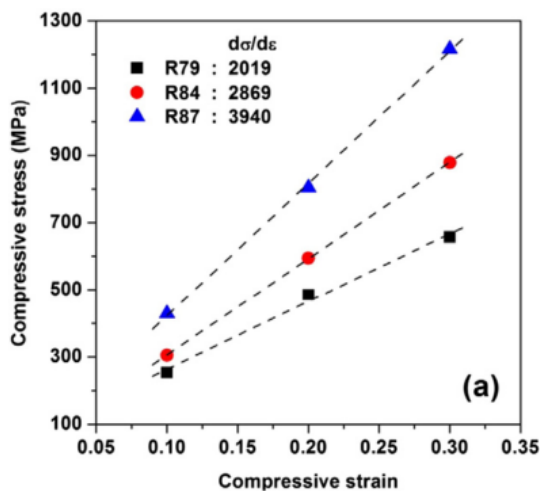


Figura 1.22. Valores de tensión-deformación de compresión para una densidad relativa de 79 (R79), 84 (R84) y 87% (R87) [106].

En el mismo año Decker y Krüger [107] sinterizaron un material compuesto de acero TRIP Fe-6Mn-16Cr-6Ni reforzado con 5% en vol de MgO zirconia parcialmente estabilizada (Mg-PSZ). La mezcla de polvos fue molida en un molino planetario de bolas durante 4 horas y con una relación bolas:polvo de 5 a 1, utilizando dos velocidades de molienda: 110r/min y 250 r/min. Los polvos fueron sinterizados en vacío mediante la técnica SPS con una presión de 51 MPa a 1100°C, durante 10 minutos. Los sinterizados se evaluaron mediante ensayos de compresión. El aumento de la velocidad de molienda promovió que la contracción durante la sinterización SPS fuera más rápida (figura 1.23(a)), que las partículas de refuerzo tuvieran una distribución más homogénea, el tamaño de grano del acero fuera más fino (figura 1.23(b) y (c)) y mejoró la resistencia a compresión del material compuesto. El 65% de la matriz presentó el efecto TRIP durante la deformación por compresión. En el 2018 Oh y colaboradores [108] también fabricaron exitosamente un acero TRIP Fe-(4-10)Mn por aleado mecánico de polvos de Fe y Mn, usando un molino de bolas planetario con una velocidad de 250 r/min durante 5 horas en atmósfera de Argón, y relación bolas:polvo 30 a 1. Los polvos fueron

sinterizados por SPS a 1000°C durante un minuto en alto vacío y bajo una presión uniaxial de 80 MPa. Obtuvieron las mejores propiedades con el mayor contenido de Mn, porque promovió el efecto TRIP.

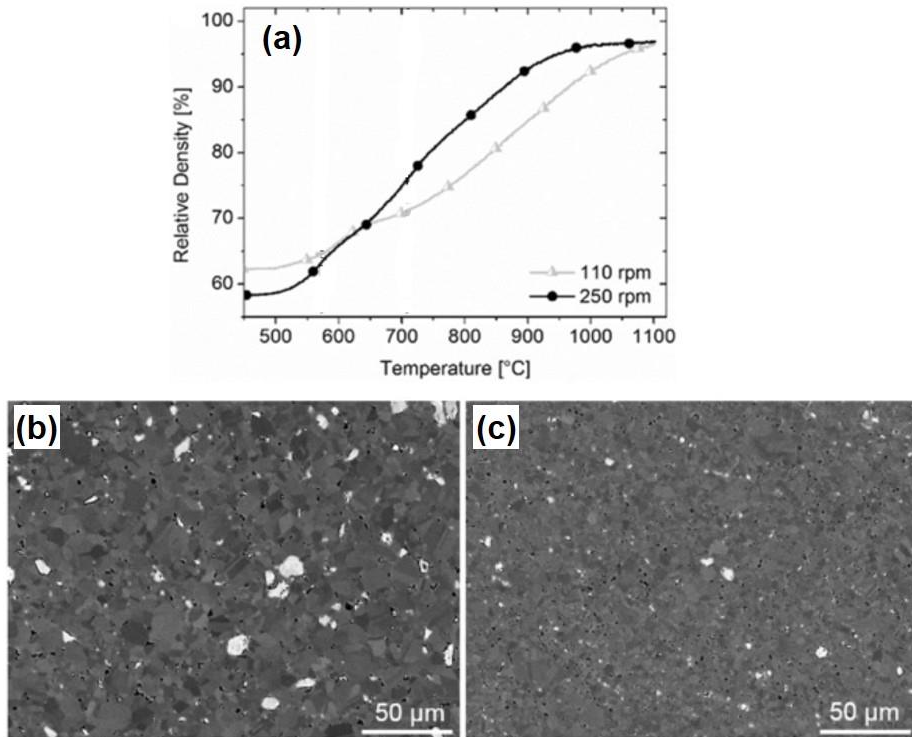


Figura 1.23. (a) Densificación con el incremento de temperatura de sinterización, y microestructura del material compuesto molido a (a) 110 r/min y (b) 250 r/min [107].

Jeon et. al., (2016) [109] produjeron dos aceros de alto manganeso con tamaño de grano ultrafino, de composición Fe-15Mn y Fe-15Mn-3Al-3Si. Mezclaron polvos elementales y ácido esteárico como agente controlador del proceso, en un molino de atrición de alta energía, con una velocidad de molienda de 500 r/min durante 24 horas en atmósfera de argón. Utilizaron bolas de acero inoxidable, y una relación bolas:polvo de 15 a 1. Se recirculó agua en la pared de la cámara del molino como refrigerante. El polvo molido fue consolidado usando SPS bajo una presión de 70 MPa a 750°C por 15 minutos en vacío. La figura 1.24 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para la mezcla de polvos durante el proceso pulvimetalúrgico. La mayoría de los elementos se disolvieron en la ferrita

durante la molienda, con excepción de un 3% en peso de Mn (marcado por un triángulo invertido en la figura 1.24). Después de la sinterización, los aceros Fe-15Mn y Fe-15Mn-3Al-3Si tuvieron una microestructura casi completamente austenítica. En la primera composición se detectaron óxidos nanocristalinos de Mn, mientras que en la segunda los óxidos fueron de Al, debido a que el Al tiende a obtener el oxígeno del Mn porque es mayor su afinidad por el oxígeno. El tamaño de grano obtenido para el acero aleado con Al y Si fue de 200 nm. Durante los ensayos de compresión, ambos aceros mostraron el efecto TWIP y en ninguno se detectó transformación martensítica. En la figura 1.25 se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas del ensayo de compresión. La mayor resistencia de la aleación Fe-Mn-Al-Si se atribuye a la contribución del endurecimiento por solución sólida.

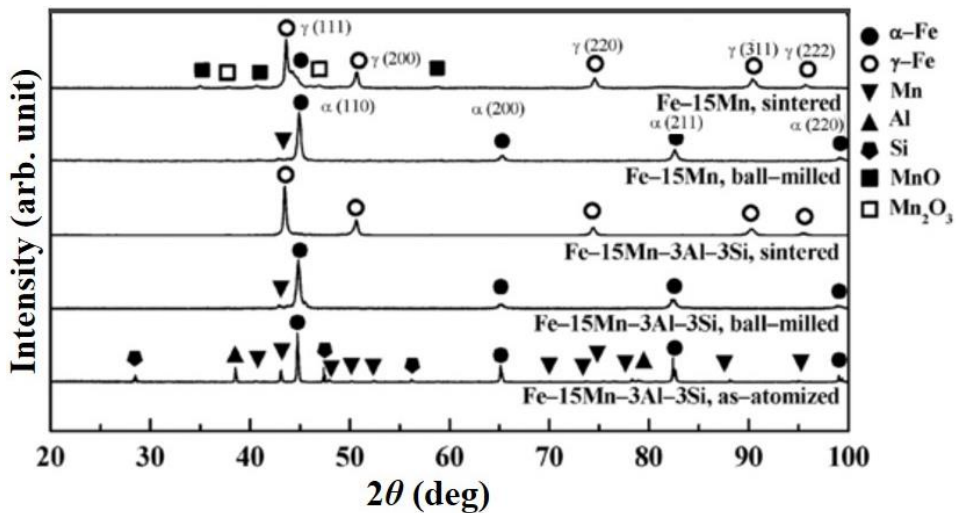


Figura 1.24. Patrón de difracción de rayos X de la mezcla de polvos antes de moler (Fe-15Mn-3Al-3Si), después de moler (Fe-15Mn y Fe-15Mn-3Al-3Si) y sinterizar [109].

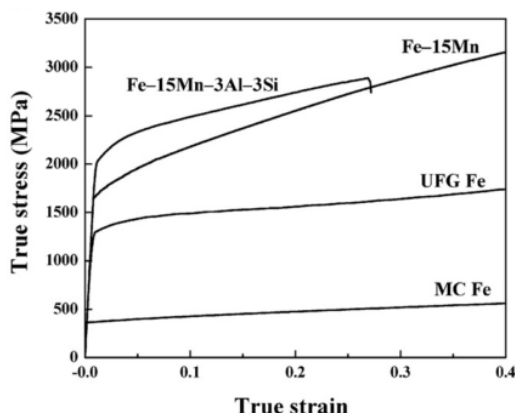


Figura 1.25. Curvas de tensión-deformación de compresión para los aceros Fe-15Mn-3Al-3Si, Fe-15Mn, Fe de grano ultrafino (UFG Fe) y Fe de grano microcristalino (MC Fe) [109].

1.2.3.3. Moldeo por inyección de metales de aceros Hadfield.

Se han hecho estudios recientes sobre la sinterización de aceros Hadfield mediante la técnica de moldeo por inyección de metales [20,21,110,111].

En el año 2013 Schroeder y colaboradores [20] investigaron la sinterización de un acero Hadfield Fe-12Mn-1C-1Si producido por MIM, a través de análisis de dilatometría y caracterización microestructural para esclarecer el efecto de la temperatura y la atmósfera de sinterización. El “feedstock” utilizado fue mezcla de 92% en peso de polvos de hierro carbonilo, grafito, ferrosilicio y ferromanganeso combinados con un sistema ligante basado en polipropileno y cera de parafina. Las temperaturas de sinterización fueron 1150, 1200 y 1250°C con tiempo de permanencia de una hora y como atmósferas se emplearon Argón, una mezcla de 95% Argón + 5% Hidrógeno y esa misma mezcla previamente tratada en una cámara con chips de Ti (un limpiador de oxígeno) para reducir el potencial químico del oxígeno. Los estudios dilatométricos revelaron que la microestructura permanece austenítica a temperatura ambiente. Las micrografías tomadas confirmaron la presencia de una estructura austenítica, además mostraron la existencia de grandes poros secundarios y de precipitados en los límites de grano, presumiblemente carburos formados por el lento enfriamiento dentro del dilatómetro (figura

1.26(a)). Se esperaba que el aumento de la temperatura de sinterización lograra minimizar los grandes poros secundarios, en cambio sólo logró cambiar su forma a una más redonda y un indeseado crecimiento de tamaño de grano (figura 1.26(b) y (c)). El uso de diferentes atmósferas de sinterización arrojó resultados más optimistas, pues en la atmósfera tratada con chips de Ti se produjo la mayor contracción durante la sinterización mientras que las partículas de FeSi se oxidaron en las otras dos atmósferas. Concluyen que es factible producir acero Hadfield por MIM, aunque es necesario eliminar los grandes poros secundarios (presumiblemente al disminuir el tamaño de partícula del ferromanganeso) y aplicar tratamientos térmicos para reducir los precipitados en los límites de grano. Un par de años después, publicaron otro trabajo [21] donde incluyen el estudio de enfriamiento rápido para evitar la formación de carburos en los límites de grano (figura 1.26(d)), el cual fue exitoso.

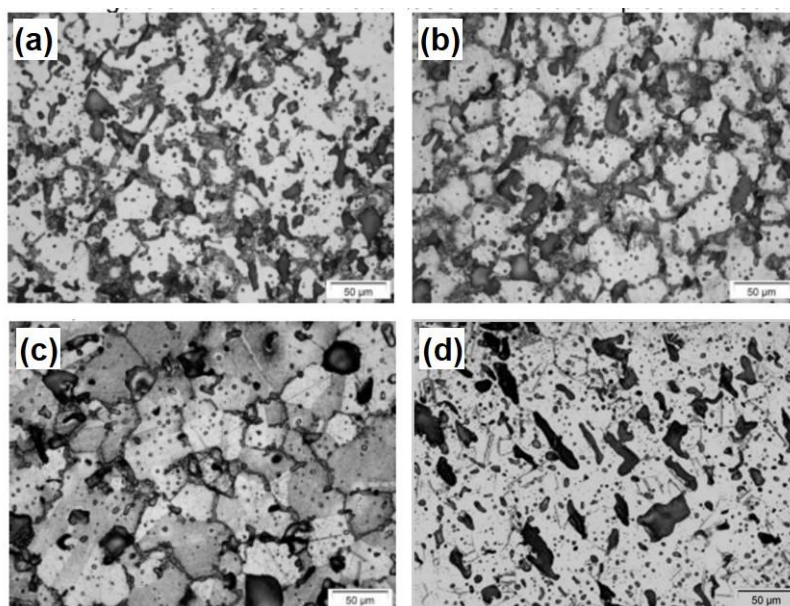


Figura 1.26. Micrografías de acero Hadfield Fe-12Mn-1C-1Si sinterizado a (a) 1150, (b) 1200 y (c) 1250°C en atmósfera de 95% Ar + 5% H₂ tratada con limpiador de oxígeno y enfriamiento de 10°C/min [20], y (d) sinterizado a 1200°C con enfriamiento de 50°C/min [21].

Cazzolli et. al., (2012) [110] procesaron un acero Hadfield Fe-13,4Mn-1,3C mediante MIM y compararon las propiedades mecánicas obtenidas

con las de un acero procesado por colada. Utilizaron un polvo de acero prealeado, y llevaron a cabo la sinterización a 1250 y 1300°C durante 90 minutos con enfriamiento en el horno. Agregaron el estudio de enfriamiento rápido mediante el empleo de nitrógeno presurizado para disolver los carburos formados en los límites de grano. El aumento en la temperatura de sinterización aumentó la densificación y el tamaño de grano, mientras que el tratamiento térmico (enfriamiento rápido) no produjo cambios en estos aspectos. El efecto del tratamiento térmico se observa en la disolución de los carburos de Mn formados en los límites de grano. Las propiedades mecánicas del material sinterizado a 1200°C con enfriamiento rápido fueron superiores a las del acero con enfriamiento lento y misma temperatura de sinterización, esto se atribuye a los carburos en los límites de grano (figura 1.27). La resistencia a tracción y alargamiento obtenidos con el enfriamiento rápido son similares a los reportados para aceros procesados por fundición. El enfriamiento rápido promovió el efecto TWIP. Cazzolli [111] mostró como conclusión de su estudio que las condiciones de sinterización óptimas para este acero Hadfield es de 1 hora a 1270°C, seguido de un enfriamiento rápido.

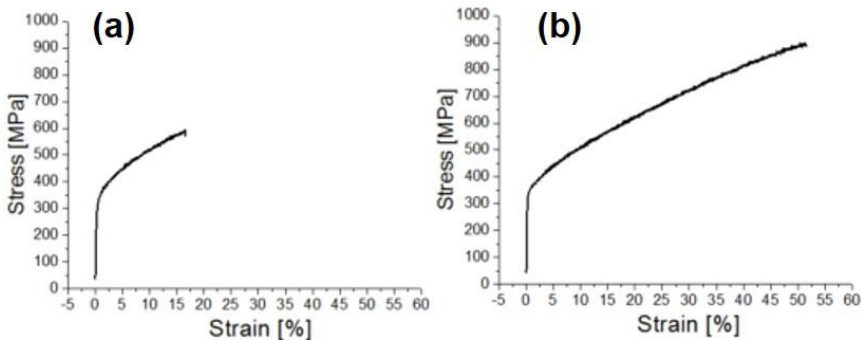


Figura 1.27. Curvas esfuerzo-deformación del acero hadfield Fe-13,4Mn-1,3C sinterizado a 1250°C (a) con enfriamiento lento y (b) con enfriamiento rápido [110].

Bibliografía.

- [1. Kwon, O., Lee, K., Kim, G. & Chin, K.-G. New trends in advanced high strength steel developments for automotive application. *Mater. Sci. Forum* **638–642**, 136–141 (2010).
2. De Cooman, B. C., Chin, K. & Kim, J. High Mn TWIP steels for automotive applications. in *New Trends and Developments in Automotive System Engineering* 101–128 (2011).
3. Kuziak, R., Kawalla, R. & Waengler, S. Advanced high strength steels for automotive industry. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **8**, 103–117 (2008).
4. Keeler, S., Kimchi, M. & Mooney, P. J. *AHSS Application Guidelines*. (2017).
5. Bouaziz, O., Allain, S., Scott, C. P., Cugy, P. & Barbier, D. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **15**, 141–168 (2011).
6. Haase, C., Barrales-Mora, L. A., Roters, F. & Molodov, D. A. Improving the strength-ductility combination of TWIP steel by retention of deformation twins during annealing. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* (2014).
7. Chen, L., Zhao, Y. & Qin, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **26**, 1–15 (2013).
8. Madivala, M., Schwich, H., Schwedt, A., Bleck, W. & Prahl, U. Influence of recrystallization on the microstructure and mechanical properties of High Manganese TWIP / TRIP steels. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* 31–34 (2014).
9. Balichev, E., Höckling, C., Menne, M. & Miller, M. Industrial aspects of the H-Mn steels production. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* (2014).
10. De Cooman, B. C., Kwon, O. & Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. *Mater. Sci. Technol.* **28**, 513–527 (2012).
11. Dini, G., Najafizadeh, A., Ueji, R. & Monir-Vaghefi, S. M. Improved tensile properties of partially recrystallized submicron grained TWIP steel. *Mater. Lett.* **64**, 15–18 (2010).
12. Jin, J. E. & Lee, Y. K. Effects of Al on microstructure and tensile properties of C-bearing high Mn TWIP steel. *Acta Mater.* **60**, 1680–

- 1688 (2012).
13. Reyes-Calderón, F., Mejía, I., Boulaajaj, A. & Cabrera, J. M. Effect of microalloying elements (Nb, V and Ti) on the hot flow behavior of high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel. *Mater. Sci. Eng. A* **560**, 552–560 (2013).
 14. Reyes Calderón, F. Efecto de los elementos microaleantes (B, Nb, B y Ti) sobre la microestructura y fluencia en caliente de un acero TWIP (Fe-C-Mn-Al-Si). Tesis doctoral. UMSNH. Morelia, México (2013).
 15. Salas Reyes, A. E. Estudio de la ductilidad en caliente de aceros Fe-Mn-C-Si-Al deplasticidad inducida por maclaje (TWIP). Tesis doctoral. UMSNH. Morelia, México (2014).
 16. Ahn, K., Yoo, D., Seo, M. H., Park, S. H. & Chung, K. Springback prediction of TWIP automotive sheets. *Met. Mater. Int.* **15**, 637–647 (2009).
 17. Gutierrez-Urrutia, I. & Raabe, D. Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **66**, 992–996 (2012).
 18. Antin, K.-N., Talonen, J., Hänninen, H. & Singh, P. M. TWIP-effect and thermo-mechanical treatment of a stable high-manganese austenitic stainless steel. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* (2014).
 19. Rama Rao, P. & Kutumbarao, V. V. Developments in austenitic steels containing manganese. *Int. Mater. Rev.* **34**, 69–86 (1989).
 20. Schroeder, R., Binder, C. & Klein, A. N. Sinterability and microstructure formation of a Hadfield steel produced by MIM. in *EURO PM 2013 - European Powder Metallurgy Congress & Exhibition* 265–270 (2013).
 21. Schroeder, R., Ramos Filho, A. I., Binder, C. & Klein, A. N. Adjusting the sintering cycle of a Hadfield sintered steel produced by metal injection molding. *Mater. Res.* **18**, 83–90 (2015).
 22. Hamada, A. S. Manufacturing, mechanical properties and corrosion behaviour of high Mn TWIP steels. PhD thesis. University of Oulu. Oulu, Finland (2007).
 23. Li, D. Z., Wei, Y. H., Xu, B. S., Hou, L. F. & Han, P. D. Development in fundamental research on TWIP steel used in automobile industry. *Ironmak. Steelmak.* **38**, 540–545 (2011).
 24. Frommeyer, G., Brüx, U. & Neumann, P. Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ Int.* **43**, 438–446 (2003).
 25. Jeong, K., Jin, J. E., Jung, Y. S., Kang, S. & Lee, Y. K. The effects

- of Si on the mechanical twinning and strain hardening of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steel. *Acta Mater.* **61**, 3399–3410 (2013).
26. Grässel, O., Krüger, L., Frommeyer, G. & Meyer, L. W. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application. *Int. J. Plast.* **16**, 1391–1409 (2000).
 27. Benito, J. A., Cobo, R., Lei, W., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Stress-strain response and microstructural evolution of a FeMnCAI TWIP steel during tension-compression tests. *Mater. Sci. Eng. A* **655**, 310–320 (2016).
 28. Kim, J. K. & De Cooman, B. C. Stacking fault energy and deformation mechanisms in Fe-xMn-0.6C-yAl TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **676**, 216–231 (2016).
 29. De Cooman, B. C., Estrin, Y. & Kim, S. K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Mater.* **142**, 283–362 (2018).
 30. Lei, W., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Ultra fine-grained TWIP steel by ECAP. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* (2014).
 31. Sevillano, J. G. An alternative model for the strain hardening of FCC alloys that twin, validated for twinning-induced plasticity steel. *Scr. Mater.* **60**, 336–339 (2009).
 32. Dini, G., Najafzadeh, A., Ueji, R. & Monir-Vaghefi, S. M. Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size. *Mater. Des.* **31**, 3395–3402 (2010).
 33. Barbier, D., Gey, N., Bozzolo, N., Allain, S. & Humbert, M. EBSD for analysing the twinning microstructure in fine-grained TWIP steels and its influence on work hardening. *J. Microsc.* **235**, 67–78 (2009).
 34. Engler, O. & Randle, V. *Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping*. (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010).
 35. Wang, L., Benito, J. A., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Equal channel angular pressing of a TWIP steel: microstructure and mechanical response. *J. Mater. Sci.* **52**, 6291–6309 (2017).
 36. Jin, J. E. & Lee, Y. K. Strain hardening behavior of a Fe-18Mn-0.6C-1.5Al TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 157–161 (2009).
 37. Casas, C., Tejedor, R., Rodríguez-baracaldo, R., Benito, J. a. & Cabrera, J. M. The effect of oxide particles on the strength and ductility of bulk iron with a bimodal grain size distribution. *Mater. Sci. Eng. A* **627**, 205–216 (2015).
 38. Kang, S., Jung, J. G., Kang, M., Woo, W. & Lee, Y. K. The effects

- of grain size on yielding, strain hardening, and mechanical twinning in Fe-18Mn-0.6C-1.5Al twinning-induced plasticity steel. *Mater. Sci. Eng. A* **652**, 212–220 (2016).
39. Yang, H. K., Zhang, Z. J. & Zhang, Z. F. Comparison of work hardening and deformation twinning evolution in Fe-22Mn-0.6C-(1.5Al) twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **68**, 992–995 (2013).
 40. Cho, J.-W. Solidification structure refining of high manganese TWIP steel. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* 2014 (2014).
 41. ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications*. (ASM International, 1998).
 42. Ruiz Prieto, J. M., García Cambronero, L., Torralba, J. M. & Velasco, F. *Manual de pulvimetalurgia*. (1999).
 43. Lenel, F. V. *Powder metallurgy principles and applications*. (Metal Powder Industries Federation, 1980).
 44. German, R. M. *Powder metallurgy of iron and steel*. (Wiley, 1998).
 45. Molera Solá, P. *Introducción a la pulvimetalurgia*. (Ediciones Bellaterra, S. A., 1977).
 46. Danninger, H., Pöttschacher, R., Bradac, S., Šalák, A. & Seyrkammer, J. Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders. *Powder Metall.* **48**, 23–32 (2005).
 47. Hryha, E., Dudrova, E. & Nyborg, L. Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese. *Metall. Mater. Trans. A* **41**, 2880–2897 (2010).
 48. Meyers, M. A., Mishra, A. & Benson, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427–556 (2006).
 49. Valiev, R. Z. *et al.* Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM* **58**, 33–39 (2006).
 50. Cabrera, J. M. & Rodriguez Baracaldo, R. Obtención de materiales metálicos de tamaño de grano ultrafino. *Sci. Tech.* **XIV**, 165–169 (2008).
 51. Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta mater.* **48**, 1–29 (2000).
 52. Valiev, R. Z. & Langdon, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 881–981 (2006).
 53. Yin, J., Umamoto, M., Liu, Z. G. & Tsuchiya, K. Formation Mechanism and Annealing Behavior of Nanocrystalline Ferrite in Pure Fe Fabricated by Ball Milling. *ISIJ Int.* **41**, 1389–1396 (2008).

54. Valiev, R. Z. *et al.* Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later. *Jom* **68**, 1216–1226 (2016).
55. Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K. & Alexandrov, I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.* **45**, 103–189 (2000).
56. Benito, J. A., Tejedor, R., Rodríguez-Baracaldo, R., Cabrera, J. M. & Prado, J. M. Study of the plastic deformation in nanocrystalline and ultrafine iron and carbon steels. *Mater. Sci. Forum* **584–586**, 617–622 (2008).
57. Tejedor, R., Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J. A., Cabrera, J. M. & Prado, J. M. Análisis de la fractura de un acero de bajo contenido en carbono con grano nanométrico y ultrafino obtenido por molienda mecánica. *An. Mecánica la Fract.* **25**, 157–162 (2008).
58. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
59. Suryanarayana, C. *Mechanical alloying and milling*. (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2004).
60. Koch, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 121–143 (1989).
61. Murty, B. S. & Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.* **43**, 101–141 (1998).
62. Suryanarayana, C. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 203–211 (2008).
63. Suryanarayana, C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. *Research* **2019**, 17 (2019).
64. Liu, Z. G. *et al.* Electron-microscopy investigation on nanocrystal formation in pure Fe and carbon steel during ball milling. *Mater. Sci. Eng. A* **362**, 322–326 (2003).
65. Lesuer, D. R., Syn, C. K. & Sherby, O. D. Influence of iron oxide particles on the strength of ball-milled iron. *Mater. Trans.* **47**, 1508–1517 (2006).
66. Padella, F. *et al.* Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy transfer. *J. Less-Common Met.* **175**, 79–90 (1991).
67. Rodríguez-Baracaldo, R., Tejedor, R., Benito, J. A., Cabrera, J. M. & Prado, J. M. Microstructural evolution and mechanical response of nanocrystalline and ultrafine-grained steel obtained by mechanical milling. *Mater. Sci. Eng. A* **493**, 215–220 (2008).
68. Rawers, J. C. Warm compaction of attrition milled nanostructured iron powders. *Nanostructured Mater.* **11**, 1055–1060 (1999).

69. Andrievski, R. A. Compaction and sintering of ultrafine powders. *Int. J. powder Metall.* **30**, 59–66 (1994).
70. Hahn, H., Logas, J. & Averback, R. S. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂. *J. Mater. Res.* **5**, 609–614 (1990).
71. German, R. M. & Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
72. González-Gutiérrez, J., Stringari, G. B. & Emri, I. Powder injection molding of metal and ceramic parts. in *Some Critical Issues for Injection Molding* (ed. Wang, J.) (InTech, 2012).
73. Ji, C. H., Loh, N. H., Khor, K. A. & Tor, S. B. Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: Final density. *Mater. Sci. Eng. A* **311**, 74–82 (2001).
74. Li, Y., Li, L. & Khalil, K. A. Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. *J. Mater. Process. Technol.* **183**, 432–439 (2007).
75. German, R. M. Metal powder injection molding (MIM): key trends and markets. in *Handbook of Metal Injection Molding* (ed. Heaney, D. F.) (Elsevier, 2012).
76. German, R. M. PIM breaks the \$1 bn barrier. *Met. Powder Rep.* **63**, 8–10 (2008).
77. Huang, B., Liang, S. & Qu, X. The rheology of metal injection molding. *J. Mater. Process. Technol.* **137**, 132–137 (2003).
78. Vervoort, P. J., Vetter, R. & Duszczuk, J. Overview of powder injection molding. *Adv. Perform. Mater.* **3**, 121–151 (1996).
79. Aproximación al Moldeo por Inyección de Metal (MIM). Available at: <http://observatorio.aimme.es/informes/ficha.asp?id=8685>.
80. Williams, B. WORLDPM2018 Congress: Global MIM markets show healthy growth. *Powder Inject. Mould. Int.* **12**, 67–75 (2018).
81. Ballard, C. & Zedalis, M. Advances in powder injection molding. in *Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings* 358–361 (1998).
82. Sánchez-Cosgalla, G. H. Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en polietileno de alta densidad para el procesado de aceros rápidos tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales. (2004).
83. Heaney, D. F. *Handbook of Metal Injection Moulding*. (Woodhead Publishing Limited, 2012).
84. Kulkarni, K. M. Metal powders and feedstocks for metal injection molding. *Int. J. powder Metall.* **36**, 43–52 (2000).
85. No Title. Available at: <https://www.impact-solutions.co.uk/plastic-testing/testing-capabilities-list/melt-flow-rate-plastic-rheology/>.

86. UNE-EN ISO 1133-1 Plásticos: Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR).
87. Thavanayagam, G., Zhang, D. L., Pickering, K. L. & Cao, P. Rheological Properties of Feedstock Composed of Titanium Alloy Powder and Polyethylene Glycol Based Binder System for Metal Injection Moulding. 2363–2373 (2013).
88. Sepe, M. Melt Flow Rate testing - Part 1. *Plastics Technology* (2013).
89. Fernandes, C., Pontes, A. J., Viana, J. C. & Gaspar-Cunha, A. Modeling and optimization of the injection-molding process: a review. *Adv. Polym. Technol.* **37**, 429–449 (2016).
90. Demers, V. Low-Pressure Powder Injection Moulding: Enabling cost-effective low and high-volume production. *Powder injection moulding international* **13**, 53–63 (2019).
91. Gonçalves, A. C. Metallic powder injection molding using low pressure. *J. Mater. Process. Technol.* **118**, 193–198 (2001).
92. Dehghan-Manshadi, A., Bermingham, M. J., Dargusch, M. S., StJohn, D. H. & Qian, M. Metal injection moulding of titanium and titanium alloys: Challenges and recent development. *Powder Technol.* **319**, 289–301 (2017).
93. Šalák, A. & Selecká, M. *Manganese in powder metallurgy steels*. (Cambridge International Science Publishing Ltd., 2012).
94. Campos, M., Blanco, L., Sicre-Artalejo, J. & Torralba, J. M. Aceros de baja aleación y alto rendimiento. *Rev. Metal.* **44**, 5–12 (2008).
95. Sicre-Artalejo, J. *et al.* Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **47**, 305–310 (2008).
96. Higuera Cobos, O., Flórez García, L. & Tristancho Reyes, J. Fundamentos teóricos de los aceros auténticos al manganeso (aceros hadfield). *Sci. Tech.* **2**, 231–236 (2007).
97. Valrencia Giraldo, A. El acero Hadfield revistado. *Revista Colombiana de Materiales* 1–24 (2012).
98. ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 1, Properties and selection, iron steels and high performance alloys*. (ASM International, 1998).
99. Muramatsu, Y. Production of high alloyed steels by powder metallurgy methods. *J. Japan Inst. Met. Mater.* **44**, 1341–1349 (1980).
100. Yablokova, O. V., Kul'kov, S. N. & Panin, V. E. Interface formation during the sintering of titanium carbide with Hadfield's steel. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **24**, 534–536 (1985).

101. Yablokova, O. V. & Kul'kov, S. N. Sintering kinetics of titanium carbide with Hadfield steel. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **29**, 520–522 (1990).
102. Cheng, X. Le *et al.* Fabrication of TiC particles reinforced Hadfield steel matrix composite and its wear-resistance. *Key Eng. Mater.* **336–338**, 1442–1444 (2007).
103. Liimatainen, J. I. & Kumpula, M. A. A. Abrasion resistant, ductile steel. (1997).
104. Pascal, C., Thomazic, A., Antoni-Zdziobek, A. & Chaix, J. M. Investigation on pressureless cosintering behaviour of Hadfield steel/cemented carbide bimetals. *Powder Metall.* **55**, 110–117 (2012).
105. Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J. A. & Cabrera, J. M. Tensile and compressive test in nanocrystalline and ultrafine carbon steel. *J. Mater. Sci.* **45**, 4796–4804 (2010).
106. Yoon, S., Kang, S., Choi, Y., Choi, H. & Lee, S. J. Effect of relative density on microstructure and mechanical properties of Fe-12Mn-0.2C alloy fabricated by powder metallurgy. *Powder Technol.* **298**, 106–111 (2016).
107. Decker, S. & Krüger, L. Improved mechanical properties by high-energy milling and Spark Plasma Sintering of a TRIP-matrix composite. *J. Compos. Mater.* **50**, 1829–1836 (2016).
108. Oh, S. J., Park, D., Kim, K., Shon, I. J. & Lee, S. J. Austenite stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe–Mn alloy fabricated by spark plasma sintering with variable Mn content. *Mater. Sci. Eng. A* **725**, 382–388 (2018).
109. Jeon, J., Nam, S., Kang, S., Shin, J. & Choi, H. Mechanical behavior of ultrafine-grained high-Mn steels containing nanoscale oxides produced by powder technology. *Mater. Des.* **92**, 73–78 (2016).
110. Cazzolli, M., Menapace, C., Perina, M. & Molinari, A. Microstructure and Tensile Properties of Hadfield steel produced by MIM. in *Proceedings of EURO PM 2012 7* (2012).
111. Cazzolli, M. Hadfield steel by MIM: an industrial application. *Powder injection moulding international* **10**, 33–34 (2016).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Material de partida.

Para la realización de la presente tesis, se emplearon diferentes tipos de polvo según la técnica pulvimetalúrgica que se iba a utilizar: una mezcla de polvos elementales y aleaciones maestras para la pulvimetalurgia convencional y el aleado mecánico, y un polvo prealeado para la molienda mecánica y el moldeo por inyección de polvos metálicos.

2.1.1. Polvos para pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico.

El manganeso y el silicio se agregaron en forma de ferroaleaciones suministradas por la empresa FerroAtlántica. El hierro y aluminio se adicionaron como polvos elementales, se empleó un hierro comercialmente puro al 99.9% suministrado por la empresa Höganäs, y un polvo de aluminio distribuido por la empresa Ecka granules. El carbono se agregó en forma de polvo de grafito, que fue proveído por la empresa Erica: aislamiento y estanqueidad. La composición química de cada tipo de polvo se muestra en la tabla 2.1, los datos fueron proporcionados por los proveedores.

Tabla 2.1. Composición química de los polvos empleados para el aleado mecánico

Polvo	Elemento (%wt)									
	Fe	Mn	C	Al	Si	P	S	Ti	H	O
FeMn	16,7	80,5	0,450	-	1,45	0,207	0,006	0,002	-	-
FeSi	51,0	1,00	0,167	-	45,5	0,022	0,017	0,010	-	-
Fe	99,4	0,100	0,010	-	0,100	0,010	0,015	-	0,250	0,110
Al	0,160	-	-	99,7	-	-	-	-	-	-
C	2,00	-	83,0	1,40	4,00	-	0,500	-	-	-

2.1.2. Polvo para molienda mecánica y moldeo por inyección de metales.

Una aleación TWIP de composición Fe-22Mn-0.4C-1.5Al-1.5Si fue producida por fundición y colada en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (México). Se obtuvo un lingote de 5,27 kg cuyas dimensiones de altura, anchura y espesor fueron 115, 100 y 62 mm, respectivamente. La parte superior del lingote presentó un rechupe, como se muestra en la figura 2.1, por lo que se cortó y descartó esta sección del lingote. Debido a las limitaciones de tamaño del equipo de atomización, se tuvieron que seccionar prismas de 20 x 20 x 100 mm. Los cortes fueron realizados mediante electroerosión por hilo en el Centro CIM UPC (España).

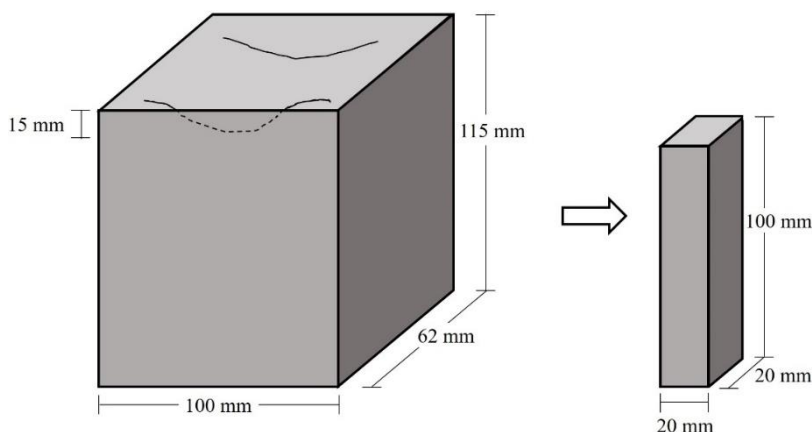


Figura 2.1. Lingote de acero TWIP con rechupe en la parte superior y prismas seccionados a partir del lingote original.

Los prismas obtenidos del lingote fueron pulverizados mediante la técnica de atomización por gas en el CEIT-IK4 Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (España).

El polvo obtenido fue cribado utilizando un tamiz de 32 μm de abertura, dado que para la técnica pulvimetalúrgica de MIM se requieren de polvos de tamaño de partícula pequeño, preferentemente menor a 20 μm [1–4]; mientras que para la molienda mecánica el tamaño de partícula no es crítico porque disminuye exponencialmente con el tiempo de molienda, se utilizan tamaños de 1 a 200 μm [5].

Capítulo 2: Procedimiento experimental

El polvo con tamaño de partícula menor a $32\ \mu\text{m}$, referenciado en esta tesis como “polvo fino” fue destinado para MIM. El resto del polvo, nombrado como “polvo grueso” ($> 32\ \mu\text{m}$) se destinó principalmente para la molienda mecánica, aunque una fracción de éste también fue empleada para el moldeo por inyección, como se explicará en secciones posteriores. Se evaluó la cantidad de carbono y oxígeno de los polvos mediante los analizadores Leco CS-230 (figura 2.2) y Leco TCH 600, respectivamente. El primer analizador elemental evalúa la cantidad de C y S mediante la combustión de la muestra, cuenta con una celda de infrarrojo calibrada para detectar el contenido de CO_2 del gas de combustión. El segundo analizador funciona por la técnica de fusión en gas inerte para detectar O_2 y N_2 .



Figura 2.2. Analizador Leco CS230 (izquierda) y picnómetro de helio Micromeritics AccuPyc 1330 (derecha) con un inserto que muestra el recipiente que contiene el polvo.

La distribución del tamaño de partícula del polvo fino y grueso se determinó mediante un analizador de partículas Micromeritics Sedigraph 5100 usando el método de la sedimentación. La densidad de los polvos se midió en un picnómetro de helio Micromeritics AccuPyc 1330 (figura 2.2), la cual se tomó como densidad teórica para los cálculos de densidad relativa de las piezas metálicas obtenidas. El picnómetro mide con gran precisión el volumen de la muestra de masa conocida y calcula su densidad con la ley de los gases ideales. El ensayo se programó para que repitiera 10 veces el ciclo de medición de densidad, y se llevaron a cabo 3 ensayos por polvo.

2.2. Pulvimetalurgia convencional.

2.2.1. Cálculo de carga.

Para saber la cantidad a agregar de cada tipo de polvo con la finalidad de obtener la composición química deseada (Fe-22Mn-0.4C-1.5Al-1.5Si), se expresaron los polvos elementales y ferroaleaciones como un sistema de 5 ecuaciones simultáneas con 5 incógnitas, que se resolvió por matrices.

Los polvos fueron mezclados en un molino planetario de bolas Fritsch Pulverisette 5, sin emplear bolas durante el proceso, ya que el objetivo era obtener una mezcla homogénea de los distintos componentes sin modificar sus propiedades físicas ni químicas. Las variables del proceso de mezclado se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros empleados en la mezcla de polvos.

Variables de mezclado	Valor
Tiempo del mezclado	20 minutos
Velocidad del molino	60 rpm
Atmósfera	Aire
Elementos de molienda (bolas)	No
Agente controlador de proceso	No

Se prepararon dos mezclas de polvo, la composición de referencia y una composición con carbono modificado, donde se sustituyó el 0.4% por 0.6% en peso. El resto de los elementos aleantes se mantuvo constante.

2.2.2. Prensado.

Se llevó a cabo un prensado uniaxial mediante una prensa hidráulica automática H.G.Herzog de 40 Tn. Se empleó una fuerza de 10 toneladas durante 12 minutos (figura 2.3). Se produjeron compactos de 10 mm de espesor y 2 mm de altura. Las dimensiones de los compactos fueron medidas con un calibre de Vernier, y su masa pesada en una balanza analítica para determinar su densidad en verde.



Figura 2.3. Prensa hidráulica automática.

2.2.3. Sinterización.

Los compactos producidos se sinterizaron en un horno tubular Hobersal ST16, en atmósfera de argón. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min, enfriamiento en el horno, tiempo de sinterización de una hora y se evaluaron las temperaturas de sinterización de 1000, 1100 y 1200°C. Los compactos fueron colocados sobre una navecilla de alúmina para su manipulación durante el proceso, la cual se situó en el centro del tubo. El flujo de argón fue ajustado de manera que se renovara continuamente, pero que no fuera muy rápido para evitar la entrada de oxígeno y el arrastre excesivo del manganeso que se sublima durante el proceso de sinterización.

Después del proceso de sinterización, se midieron de nuevo las dimensiones y peso de los compactos para el cálculo de densidad relativa.

2.3. Aleado mecánico.

2.3.1. Aleado mecánico.

La mezcla de polvos elementales y ferroaleaciones, en la proporción indicada según los cálculos de carga, fue aleada mecánicamente en un molino planetario de bolas Fritish Pulverisette 5, que se presenta en la figura 2.4. Tal como se mencionó en la sección 1.2.1.3, este molino aplica

un movimiento rotacional – traslacional (planetario) sobre las partículas de polvo en sentidos opuestos. Para el aleado mecánico, en lugar de agregar el carbono en forma de grafito, se agregó con el agente controlador de proceso, una cera tipo amida llamada EBS Etilen-Bis-Estereamida, su nombre comercial es Licowax® C de Clariant. Provee lubricación a los polvos, evitando su soldadura en frío en las paredes del recipiente de molienda y en las superficies de las bolas [5–8]. Durante el aleado mecánico, parte del carbono presente en la cera difundirá en el polvo metálico. Al elevar la temperatura del polvo molido, ya sea durante la compactación en tibio o durante su sinterización, la cera se degradará y volatizará, alrededor de 150°C según su fabricante.



Figura 2.4. Molino planetario de bolas *British Pulverisette 5*, a la izquierda se muestra vacío indicando el sentido giratorio de los porta-recipientes y la base del molino, a la derecha se muestra cargado con los recipientes de molienda y su sistema de cierre.

Se emplearon recipientes de molienda de acero inoxidable AISI 304, y de acero de alto carbono AISI 1085. El primero puede introducir como elementos de contaminación Mn, Si, Cr y Ni, mientras que el segundo puede introducir C, Mn y Si al polvo metálico. Los viales cuentan con una

capacidad de 250 ml, y el fabricante (Fritisch) especifica que sus niveles de llenado máximo y mínimo son 125 y 30 ml, correspondientemente. Como elementos de molienda se utilizaron bolas de acero templado al cromo (100 Cr 6) de 10 mm de diámetro y 4,05 gramos de peso. La figura 2.5 muestra los recipientes y elementos de molienda.

El llenado de los recipientes de molienda fue en el siguiente orden: primero se introdujeron las bolas, después se vació el polvo metálico sobre las mismas y finalmente se añadió la cera EBS sobre las bolas y el polvo (figura 2.5 izquierda).

El aleado mecánico se llevó a cabo en atmósfera inerte, para evitar la oxidación del polvo metálico durante el proceso de molienda. Se introdujo argón en los viales mediante el sistema de válvulas de la tapa, una válvula se destina para la inyección de argón mientras que la otra se deja abierta para depurar el aire que es desplazado por el gas inerte (figura 2.5 derecha). La duración de este intercambio de atmósfera del vial fue de un minuto.



Figura 2.5. Recipientes de molienda, a la izquierda se muestra su interior conteniendo las bolas de molienda, el polvo y la cera EBS (polvo blanco) antes de moler, a la derecha se muestra el exterior del recipiente y el sistema de válvulas en su tapa.

Los parámetros del proceso de aleado mecánico se resumen en la tabla 2.3. Anteriormente en el grupo de investigación PROCOMAME, López y Arias, y Solsona en el año 2004 llevaron a cabo investigaciones para determinar la relación bolas:polvos que obtuviera la mayor cantidad de

polvo nanocristalino por molienda. Estudiaron proporciones entre 10:1 y 50:1, y encontraron que la más eficiente es 27:1, es decir, 40 bolas y 6 gramos de polvo. Tesis doctorales posteriores [9,10] emplearon esta relación bolas:polvo obteniendo resultados satisfactorios.

Debido a que el molino utilizado no cuenta con un sistema de refrigeración, ésta se llevó a cabo mediante la aplicación de pausas, se programó el molino para que trabajara 30 minutos y se detuviera durante el mismo lapso de tiempo.

Tabla 2.3. Parámetros empleados en el aleado mecánico de polvos.

Variables de aleado mecánico	Valor
Recipientes de molienda	INOX 304 y AISI 1085
Elementos de molienda	Acero al cromo
Relación bolas:polvo	27 a 1
Atmósfera	Argón
Tiempo de molienda	10, 20 y 30 horas
Refrigeración	30 min molienda, 30 min pausa
Velocidad de molienda	160 rpm
Agente controlador de proceso	Cera EBS

El agente controlador de proceso se añadió de tal manera que adicionara a la aleación de polvo un 0,4, 0,8 y 1,2% de carbono, lo cual representó un 0,349, 0,867 y 1,39% en peso de cera añadida a la mezcla de polvos, respectivamente. A medida que aumentó la cantidad de cera, se incrementó el tiempo de molienda estudiado, como se detalla en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Polvos producidos por aleado mecánico.

Cantidad de cera	Vial INOX 304	Vial AISI 1085
0,4%C	10h	10h
0,8%C	10h, 20h	10h, 20h
1,2%C	10h, 20h, 30h	10h, 20h, 30h

Una vez finalizada la molienda, se prosiguió con la apertura de los recipientes de molienda y almacenaje del polvo aleado mecánicamente. El polvo molido es altamente reactivo y puede oxidarse fácilmente en contacto con el aire. Por tal razón, se empleó una cámara de guantes conocida como

“glove box” piramidal 2200A de Captair, mostrada en la figura 2.6. Es un contenedor sellado herméticamente que está diseñado para permitir la manipulación de objetos en una atmósfera controlada. Se introdujeron en la “glove box” los recipientes de molienda y el material necesario para su apertura, para la extracción de las bolas y el polvo y para su almacenamiento. En seguida se realizó vacío por medio de una bomba Telstar Top-3 hasta que visualmente ya no quedaba aire dentro de la “glove box”. Posteriormente, se introdujo argón hasta que visualmente la cámara estaba llena a la mitad de su capacidad. Y se repitió el ciclo de vacío y llenado. En total, se aplicaron tres purgas. La tercera vez, se llenó la cámara a poco menos de su máxima capacidad y se prosiguió con el proceso de apertura de los viales.



Figura 2.6. Glove box piramidal portátil, a la izquierda vacía, y a la derecha se muestra con los recipientes de molienda y el material para la extracción de polvo molido.

El polvo se almacenó en unos recipientes cilíndricos de 4 ml de capacidad proveídos por Supelco, que se muestran en la figura 2.7. Se cierra con unos tapones septa del mismo proveedor (en color blanco en la figura 2.7) y taparrosca, y finalmente para asegurar un cierre hermético, se selló con papel Parafilm. Es preferible distribuir el polvo en varios recipientes de manera que cada uno contenga la cantidad necesaria para la construcción de un compacto. Si se almacenara todo el polvo en un solo recipiente, existe el riesgo de oxidación de todo el polvo al abrir el mismo y que no pueda usarse para la construcción de compactos posteriores. Dado que no fue posible introducir una balanza analítica en la “glove box” para

pesar la cantidad de polvo necesaria para la construcción de un compacto, se preparó un recipiente de referencia con polvo sin moler y a modo de comparación se realizó el llenado de recipientes con polvo molido.

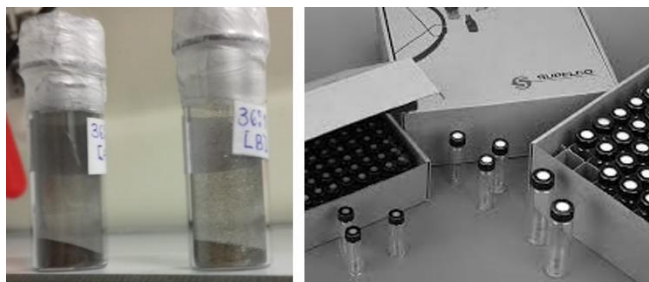


Figura 2.7. Recipientes de almacenamiento de polvo molido, a la izquierda se muestran sellados con papel parafilm.

2.3.2. Compactación de polvos aleados mecánicamente.

Los polvos aleados mecánicamente fueron compactados por dos vías: mediante la aplicación simultánea de presión y calor (i.e. compactación en tibio) y por compactación uniaxial en frío. La compactación en tibio se realizó a 500°C durante una hora bajo una presión de 1100 MPa. El proceso será explicado con detalle más adelante, en la sección 2.4.2.

La compactación uniaxial en frío se realizó con una prensa hidráulica manual. Se empleó una fuerza de 10 toneladas (1250 MPa de presión) durante 12 minutos a temperatura ambiente.

Mediante ambas vías de compactación se obtuvieron piezas de 10 mm de diámetro y 2 mm de altura. Se tomaron sus medidas de dimensiones y masa para determinar la densidad en verde.

2.3.3. Sinterización de polvos aleados mecánicamente.

Las piezas obtenidas por compactación de polvos fueron sinterizadas en un horno tubular Hobersal ST16, en atmósfera de argón a 1200°C durante

una hora. Se usó una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y enfriamiento en el horno. Se tomaron las dimensiones y masa de los sinterizados para determinar su densidad relativa.

2.4. Molienda mecánica.

2.4.1. Molienda mecánica.

El polvo prealeado obtenido por atomización fue molido mecánicamente con el objetivo de producir un material con tamaño de grano ultrafino. La molienda mecánica se llevó a cabo en el mismo equipo utilizado para el aleado mecánico, definido en la sección 2.3.1, y siguiendo el procedimiento descrito. Los parámetros de la molienda mecánica se resumen en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Parámetros empleados en la molienda mecánica de polvo prealeado.

Variabes de molienda mecánica	Valor
Recipientes de molienda	INOX 304
Elementos de molienda	Acero al Cr
Relación bolas:polvo	27 a 1, 36 a 1
Atmósfera	Argón
Tiempo de molienda	15, 20, 25, 30, 35h
Refrigeración	30 min molienda, 30 min pausa
Velocidad de molienda	160 rpm
Agente controlador de proceso	EBS

El agente controlador de proceso se añadió con el objetivo de evitar la excesiva soldadura en frío del polvo a las paredes del recipiente y elementos de molienda, y no para adicionar carbono como fue el caso del aleado mecánico. Se evaluó una cantidad de cera de 0,6 y 0,8% en peso por cantidad de polvo molido para la relación bolas:polvo de 27 a 1. En las relaciones bolas:polvo superiores se mantuvo la cantidad de 0,6% de cera constante. Las variables de los polvos producidos se resumen en la tabla 2.6.

Capítulo 2: Procedimiento experimental

Tabla 2.6 Polvos procesados por molienda mecánica.

Relación bolas:polvo	0,6%wt de cera	0,8%wt de cera
27 a 1	15h, 20h, 30h, 35h	15h, 20h, 30h, 35h
36 a 1	20h, 25h, 30h	

Para la apertura de los recipientes de molienda, extracción y almacenamiento de polvo molido se utilizó una “glove box” Plas-Labs 818-GB mostrada en la figura 2.8. El cierre hermético de caja de guantes es más fiable que el de la piramidal portátil, además de que su material es menos susceptible a grietas y roturas, asegurando aún más una atmósfera libre de oxígeno. Está formada de una cámara principal y una cámara de transferencia, cada una cuenta con una compuerta de entrada independiente, y dos válvulas de purga. La cámara de transferencia tiene adicionalmente un manómetro.



Figura 2.8. Glove box Plast-Labs 818-GB empleada en el proceso de molienda mecánica.

Los recipientes de molienda y el material para su apertura y almacenamiento de polvo se introdujeron en la cámara de transferencia, manteniendo cerrada la compuerta de la cámara principal. Después se realizaron 3 purgas (como en el aleado mecánico), se aplicó un vacío de 20 mm Hg y se inyectó nitrógeno como gas inerte. Una vez realizadas las purgas, se abrió la compuerta de la cámara principal, que previamente se

había llenado con atmósfera de nitrógeno. A partir de este punto, se procedió como se describió para el aleado mecánico.

2.4.2. Consolidación de polvo molido mecánicamente.

La consolidación del polvo prealeado molido fue realizada únicamente por compactación en tibio. El proceso consta de dos pasos, primero una compactación en frío, es decir a temperatura ambiente, y segundo la compactación en tibio, a una temperatura de 500°C.

Como material de compactación, se utilizaron moldes, punzones, contrapunzones y bases de compactación de acero de herramienta Maraging ICO-2800 proveído por Rovalma (figura 2.9). Este material es endurecido por precipitación y envejecido, gracias a ello mantiene sus altas prestaciones mecánicas a la temperatura de trabajo (ambiente y 500°C). Después de haber sido maquinado el utillaje, se le aplicó un tratamiento térmico a 530°C durante 3 horas [11]. Se obtuvieron dos juegos, un molde y punzón de 40 y 35 mm de altura, respectivamente, mostrados en la figura 2.9(a); y un molde y punzón de 23 y 22 mm de altura que se presentan en la figura 2.9(b). Los contrapunzones poseen una altura de 10 mm y se usaron por igual en ambos juegos de molde-punzón. El diámetro exterior de los moldes y las bases de compactación es de 35 mm, y producen compactos de 10 mm de diámetro y altura variable, dependiendo de la cantidad de polvo compactada. La cantidad de polvo en el recipiente de almacenamiento utilizado como referencia fue calculada para producir compactos de 1,4 mm de altura. La función de las bases de compactación es sostener el molde y punzones, proteger a los equipos de compactación de la deformación causada por los punzones durante el proceso y asegurar que la aplicación de fuerza sea perpendicular a la base del futuro compacto.

Las paredes del punzón y contrapunzón se lubricaron con grasa de disulfuro de molibdeno, para facilitar su extracción después de la compactación. Asimismo, la grasa actúa como un sello al introducir los punzones en el molde, de manera que protege al polvo en su interior del

contacto con el aire. El polvo molido se mezcló con un 3% en peso de cera EBS, antes de ser introducido en la matriz de compactación. El propósito de la cera en esta situación es brindar lubricidad a las partículas de polvo durante la compactación, de manera que puedan desplazarse mejor unas sobre otras y sobre las paredes de la matriz para lograr el mayor empaquetamiento posible.

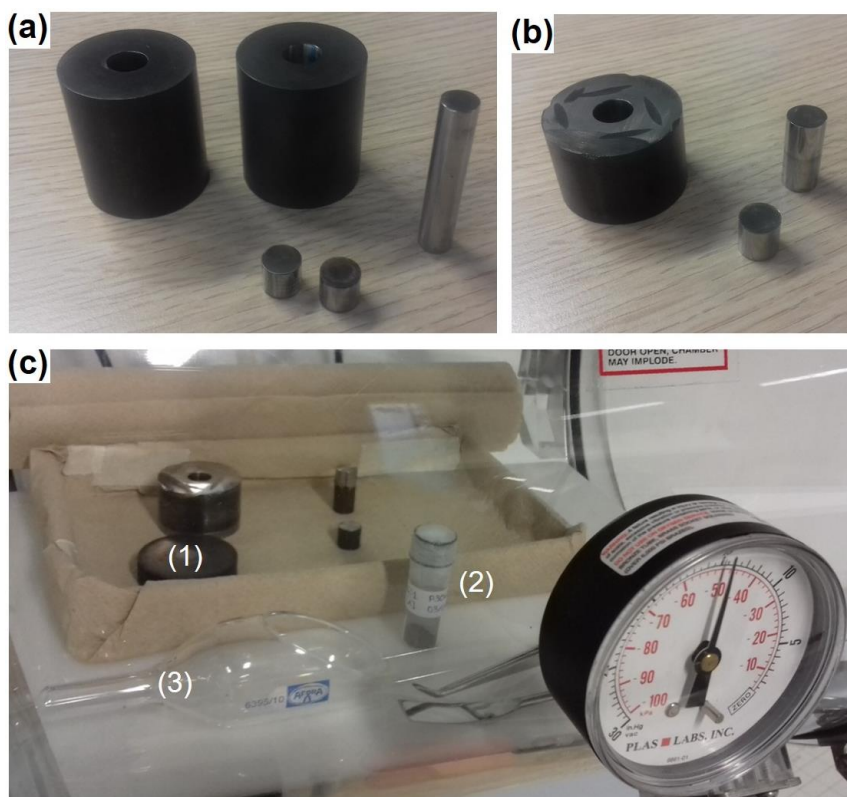


Figura 2.9. (a) y (b) Moldes de compactación, punzones y contrapunzones empleados. (c) Llenado de molde dentro de “glove box”, el punzón y contrapunzón están previamente lubricados, también se muestra (1) una base de compactación, (2) el polvo molido almacenado y (3) un embudo pesasustancias cargado con cera EBS previamente pesada.

La carga de polvo en el molde se realizó de dos maneras. Para los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, se llevó a cabo en el aire. Se lubricaron los punzones, se introdujo el contrapunzón en el molde por su parte inferior, se colocó el utillaje sobre la base de compactación, se vació la mezcla de polvo y cera dentro del molde y se

introdujo el punzón. Para los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1, el llenado de molde se realizó dentro de la “glove box” (figura 2.9(c)), para evitar la posible contaminación por oxígeno al abrir el recipiente donde está almacenado el polvo molido en el aire.

El polvo fue compactado en frío en una prensa hidráulica manual, bajo una fuerza de 10 toneladas durante 30 minutos. El objetivo es reducir al máximo los espacios huecos entre las partículas de polvo. Debido a la deformación de las partículas, se crea un enlace mecánico. Inmediatamente después se efectuó la compactación en tibio, sin desmoldar la pieza.

La compactación en tibio se llevó a cabo en una máquina de ensayos universal Instron 8501 que cuenta con una celda de carga de 100 kN de fuerza y tiene acoplado un horno de radiación de cámara elíptica Research Inc, ChamberIR E4 (figura 2.10(a)). El horno tiene cuatro lámparas de luz infrarroja situadas en cuatro reflectores elípticos que concentran la energía hacia el eje central del horno, alcanzando teóricamente el 90% de la temperatura programada en tres segundos [12].

El acomodo del utillaje durante la compactación en tibio se muestra en la figura 2.10(b). El molde (con el compacto en verde en su interior) y bases de compactación deben estar alineadas con las mordazas de la máquina Instron. El montaje se encierra en el interior de un tubo de cuarzo que se sella con lana de fibra de vidrio en sus extremos para controlar la atmósfera bajo la cual se realiza la compactación en tibio, que en este caso es de argón.

Una vez que se tuvo atmósfera de argón, se inició el calentamiento del horno con una velocidad de 100°C/min hasta alcanzar una temperatura de 500°C, se mantuvo esta isoterma durante todo el proceso. Antes de iniciar la aplicación de fuerza, se esperó un tiempo de 30 minutos a la temperatura de compactación, para asegurar que la temperatura era homogénea en todo el utillaje, el compacto en verde y mordazas, y que había finalizado su dilatación, pues esta última puede alterar la aplicación de presión durante el proceso de compactación. Durante este periodo de tiempo de

homogenización de temperatura, la fuerza de compactación provocada por la dilatación no fue mayor a 10 kN.

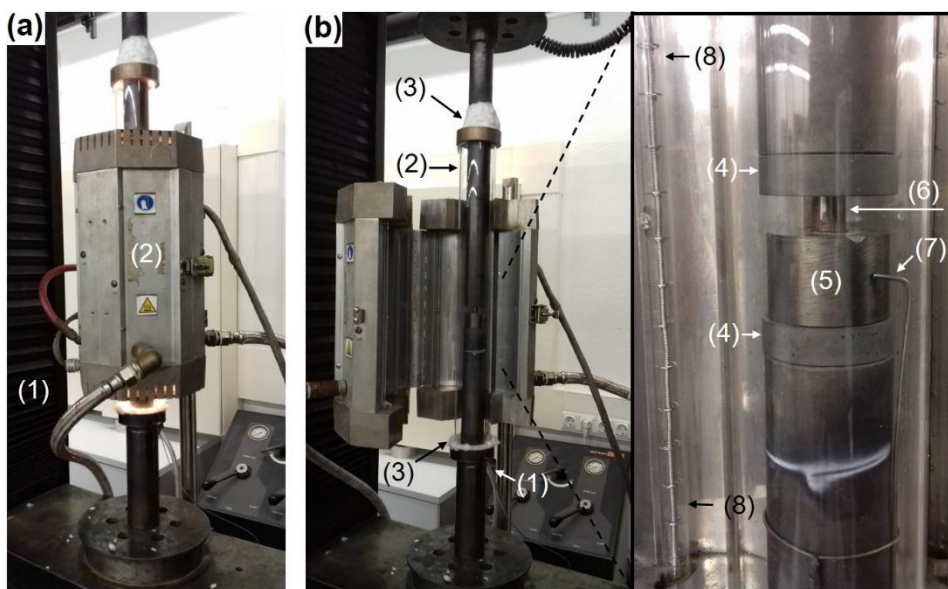


Figura 2.10. Compactación en tibio. En (a) se presenta (1) la máquina universal de ensayos y (2) el horno de radiación ensamblado en funcionamiento. En (b) se muestra el montaje: (1) la manguera que introduce argón dentro del (2) tubo de cuarzo, sellado en sus extremos con (3) lana de fibra de vidrio. Se muestra un inserto con un acercamiento del utillaje de compactación: (4) las bases de compactación, (5) el molde, (6) el punzón, (7) el termopar que monitorea la temperatura del molde y (8) una lámpara infrarroja del horno.

Ya estabilizado el sistema, se prosiguió a la aplicación de fuerza por medio de la máquina universal de ensayos. Se ejerció una carga de 89,93 kN, equivalente a 1145 MPa, con una velocidad de 5 kN/min (63,7MPa/min). Se mantuvo la presión de compactación durante una hora. Hasta que la temperatura de 500°C fue homogénea y se alcanzó la presión de compactación programada, fue que inició el proceso de consolidación de polvos por compactación en tibio propiamente dicho. Durante este lapso de tiempo se fomenta la unión metalúrgica entre partículas, y no puramente mecánica como en la compactación en frío.

Transcurrido el tiempo de compactación, se apagó el horno, pero no su sistema de enfriamiento por circulación de agua. La contracción de las

mordazas y utillaje como consecuencia del enfriamiento, provocaron que la presión de compactación descendiera paulatinamente hasta llegar a cero. El enfriamiento se realizó dentro del horno en atmósfera de argón.

El compacto consolidado se extrajo del molde aplicando presión sobre el punzón mediante la prensa manual, para deslizar el compacto hacia fuera. Este procedimiento también se utilizó para desmoldar los compactos en verde producidos durante la pulvimetalurgia convencional y el aleado mecánico.

2.4.3. Tratamientos térmicos.

Se aplicaron tratamientos térmicos a los compactos de polvo molido mecánicamente con la finalidad de mejorar la unión metalúrgica entre partículas y consecuentemente, incrementar la resistencia mecánica y ductilidad de los mismos.

Previo a la aplicación de tratamientos térmicos, los compactos se maquinaron en probetas de microtracción. El gran contenido de manganeso presente en las muestras las hace mucho más susceptibles a la oxidación. Por tal razón, para asegurar una atmósfera protectora hermética, las probetas de microtracción fueron encapsuladas en un tubo de cuarzo con atmósfera de argón, tal como se presenta en la figura 2.11.

Las muestras se encapsularon mediante el siguiente procedimiento: se selló un extremo del tubo de cuarzo aplicando calor con un soplete, se introdujo a la muestra y el extremo abierto del tubo se conectó a una bomba de vacío. Después de realizar el vacío, se inyectó argón a través de la misma manguera. Se realizaron cinco depuraciones. Finalmente se selló el extremo restante aplicando calor.

Los tratamientos térmicos se realizaron en el horno tubular Hobersal utilizado para la sinterización en los procesos de pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico. A pesar de que las muestras estuvieran

encapsuladas, se empleó flujo de argón dentro del horno durante el tratamiento térmico, en caso de que la cápsula tuviera alguna fractura o agujero imperceptible al ojo humano. La cápsula se colocó sobre una navecilla de alúmina para su manipulación dentro del horno.



Figura 2.11. Probeta de microtracción encapsulada en tubo de cuarzo con atmósfera de argón para su tratamiento térmico.

Se utilizó una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, meseta de 1 hora y enfriamiento en el horno. Para las muestras consolidadas a partir de polvo molido durante 15 horas con una relación bolas:polvo de 27 a 1, se realizaron tratamientos térmicos a baja y alta temperatura, estos fueron a 700 , 800 , 1150 , 1200 y 1250°C . El resto de muestras consolidadas fueron tratadas térmicamente a 1100 , 1200 y 1250°C .

2.5. Moldeo por inyección de metales (MIM).

2.5.1. Preparación de mezclas (“feedstocks”).

Para producir las mezclas inyectables se utilizó como polvo metálico el polvo prealeado obtenido por atomización, y como sistema ligante se empleó una mezcla multicomponente desarrollada previamente por Herranz et al. [13] formada por 49% en volumen (definido en este texto como %vol.) de polietileno de alta densidad HDPE (“High Density Polyethylene”), 49% vol., de cera parafina PW (“Paraffin Wax”) y 2% vol., de ácido esteárico SA (“Stearic Acid”). El polietileno de alta densidad actúa

como “backbone” en el ligante, la cera aporta baja viscosidad y buena fluidez y el ácido esteárico incrementa la mojabilidad del polvo metálico por el ligante, promoviendo una mezcla más homogénea.

Se diseñaron dos mezclas en base al polvo metálico disponible, un “feedstock” con polvo de tamaño de partícula fino ($< 32 \mu\text{m}$) y el otro empleando dos distribuciones de tamaño de partícula, una mezcla de 75% vol., de polvo grueso y 25% vol., de polvo fino. El primer “feedstock” se definió como mezcla fina, y el segundo como mezcla bimodal.

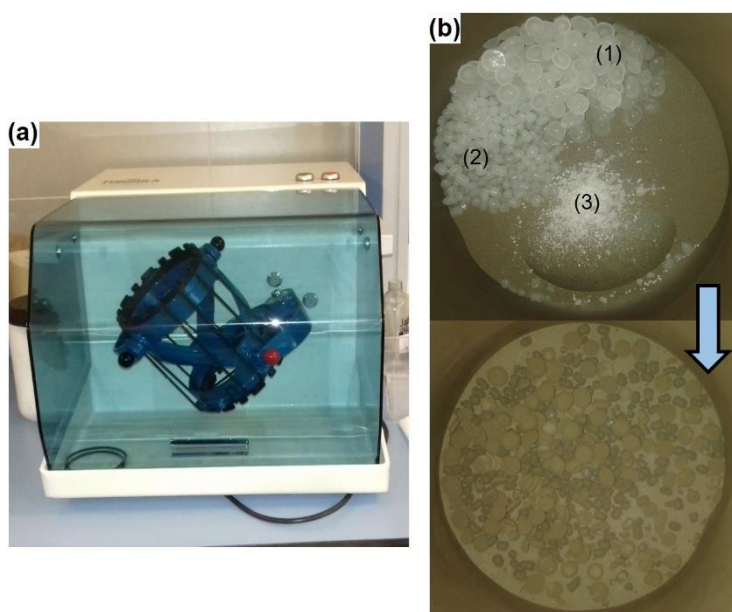


Figura 2.12. (a) Mezcladora túrbula. (b) Componentes del “feedstock”, polvo metálico, (1) HDPE, (2) parafina y (3) ácido esteárico antes y después de mezclar en túrbula

Los componentes del sistema ligante y el polvo metálico fueron premezclados a temperatura ambiente en una mezcladora túrbula durante 30 minutos, para asegurar una distribución homogénea (figura 2.12). Esto fue particularmente importante para el ácido esteárico y el polvo metálico bimodal. La mezcladora tipo túrbula describe una trayectoria sigmoideal en tres dimensiones, interactúan movimientos de rotación, traslación e inversión. Antes de introducir los componentes del “feedstock” a la túrbula,

Capítulo 2: Procedimiento experimental

se separó un tercio del polietileno total de la mezcla, el cual no formó parte del premezclado.

El proceso de mezclado se llevó a cabo en una mezcladora de rotores de Thermo Scientific, Haake PolyLab QC, mostrada en la figura 2.13. La cámara de la mezcladora y los rotores están hechos de acero inoxidable y tienen un recubrimiento de nitruro de titanio para resistir el desgaste. Esta mezcladora está diseñada para producir lotes de pequeña cantidad (nivel laboratorio) y de manera discontinua, que son especialmente útiles para el proceso de optimización de la mezcla. En escala industrial se utilizan extrusores, por lo general de doble husillo, que trabajan en continuo. Otra característica del equipo es que permite medir el par de torsión (o torque) en tiempo real durante el proceso de mezclado.

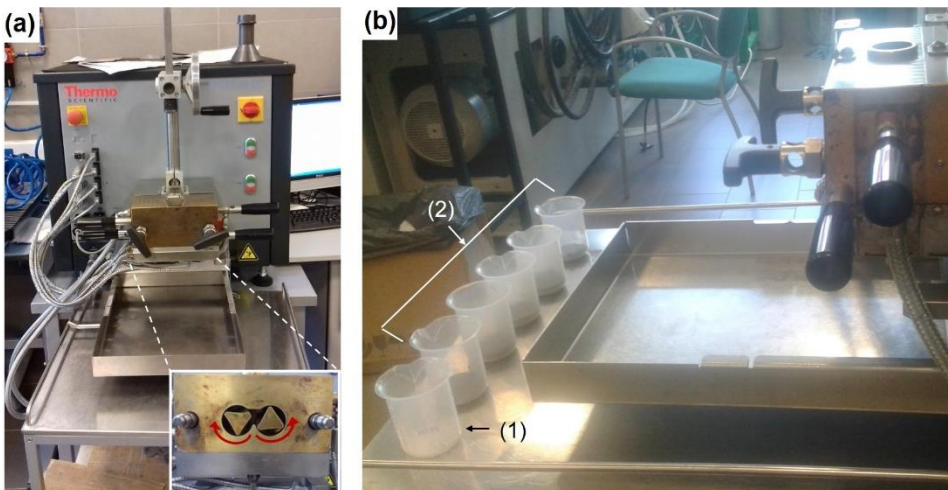


Figura 2.13. (a) Mezcladora de rotores, el inserto muestra la cámara abierta y el movimiento de los rotores. (b) Material preparado para alimentar mezcladora, en (1) se encuentra 1/3 del HDPE sin premezclar, en (2) está separada la premezcla en 5 partes.

Los componentes premezclados fueron separados en cinco partes para ser agregados a la mezcladora de rotores en cinco emisiones (figura 2.13(b)).

Independientemente del “feedstock”, fuera fino o bimodal, el proceso de mezclado se realizó a 170°C y 70 rpm hasta lograr una mezcla

homogénea siguiendo el procedimiento que se explica a continuación. Se elevó la temperatura de la mezcladora. Una vez que el equipo indicaba que la temperatura era homogénea, se calibró el par de torsión a cero y se estableció una velocidad de giro de los rotores de 30 rpm. Enseguida se alimentó la cámara de la mezcladora con el tercio de HDPE que no fue agregado en la premezcla. Se incrementó la velocidad de giro a 40 y después a 50 rpm. A continuación, se agregó a la cámara la primera emisión de premezcla y se esperó a que el torque se estabilizara. Se aumentó la velocidad de los rotores a 60 rpm. Después se alimentó con la segunda emisión y se esperó a que el par de torsión fuera estable. Enseguida se incrementó la velocidad de giro a 70 rpm y se cargó la tercera emisión. Una vez estabilizado el torque, se alimentó la cuarta emisión, la de mayor cantidad de premezcla. Ésta provocó el mayor incremento de torque registrado durante el proceso. Se esperó a que estabilizara y se adicionó la quinta y última emisión de premezcla. La razón de esta alimentación por etapas y el progresivo aumento de la velocidad de los rotores se explicará en la sección de resultados 6.1.1.

Tabla 2.7. Feedstocks producidos, mostrando el tiempo de mezclado total.

Mezcla fina		Mezcla bimodal	
Carga metálica	Tiempo de mezclado	Carga metálica	Tiempo de mezclado
60%	90 min	64%	59 min
62%	62 min	68%	61 min
64%	151 min	70%	62 min
66%	90 min		
68%	73 min		
70%	70 min		

El tiempo de mezclado varió con el tipo de “feedstock” y carga metálica, como se muestra en la tabla 2.7. La duración del proceso de mezclado se extendió hasta tener la certeza de que la mezcla era homogénea. Se utilizó como criterio la medida del par de torsión. Cuando éste alcanzaba un estado constante durante 15 minutos, se consideró homogéneo el “feedstock”. Para la mezcla de polvo fino se evaluaron cargas metálicas de 60 a 70%, y la mezcla bimodal se preparó con 64 a 70% en volumen de polvo metálico.

Los “feedstocks” obtenidos fueron triturados por un molino Restch, SM-100 que se presenta en la figura 2.14. El molino cuenta con tres cuchillas rotatorias y tres cuchillas fijas. El tamaño de partícula triturada se define por la apertura del tamiz utilizado, en este estudio se empleó un tamiz de orificios cuadrados con un tamaño de 4 mm por lado.



Figura 2.14. Molino Restch, se muestra un inserto con acercamiento de las cuchillas y tamiz.

2.5.2. Caracterización de las mezclas inyectables.

La primera caracterización realizada a las mezclas fue la medida del par de torsión durante el proceso de mezclado. Una mezcla homogénea se caracteriza por un valor de torque constante [3].

2.5.2.1. Análisis termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos, TGA por sus siglas en inglés (“ThermoGravimetric Analysis”) de las mezclas preparadas se llevaron a cabo en un analizador de Setaram Instrumentation, Labsys Evo TGA 1150 que se presenta en la figura 2.15. El equipo monitorea constantemente la masa de la muestra mientras es sometida a un ciclo térmico en atmósfera controlada. Estos análisis tienen dos objetivos: (1) eliminar por completo el ligante de la mezcla para medir su carga metálica real, que es lo que concierne en el presente apartado, y (2) simular la ruta térmica del posterior

proceso de eliminación de ligante, como herramienta auxiliar para definir los parámetros del proceso.

Se utilizó el rango de precisión más sensible, el de ± 200 mg, y se examinaron masas de muestra cercanas al límite de detección, entre 155 y 170 mg, para que contuvieran la suficiente cantidad de polímero para poder apreciar las caídas de peso. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, se programó una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, isoterma de 600°C con una duración de 30 minutos y rampa de enfriamiento a $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 30°C .



Figura 2.15. Equipo de análisis termogravimétrico.

2.5.2.2. Índice de fluidez.

Se midió el índice de fluidez, MFI (que se puede expresar en masa y en volumen), de las mezclas elaboradas para determinar si su flujo era el adecuado para ser inyectadas, siguiendo la norma ISO 1133 [14]. Consiste en hacer pasar el “feedstock” por un capilar de dimensiones conocidas a una temperatura determinada. El “feedstock” es empujado por un pistón sobre el cual se colocan pesas de masa conocida. A través de medidas de masa y distancia recorrida, se obtienen dos resultados: índice de fluidez en masa MFR que expresa los gramos de material que fluyen durante 10 minutos, y el índice de fluidez en volumen MVR que es el volumen en cm^3 de material que pasa por el capilar durante 10 minutos.

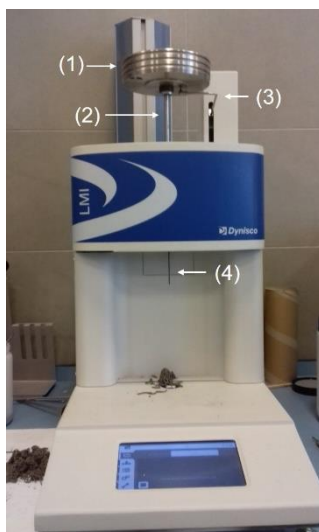


Figura 2.16. Medidor de índice de fluidez, se muestra (1) la pesa que ejerce la carga durante el ensayo, (2) el pistón que fuerza al material a pasar a través del capilar, (3) el sensor de desplazamiento del pistón y (4) el material extruido.

Se utilizó un medidor de índice de fluidez de Dynisco, LMI 5000, mostrado en la figura 2.16, que permite la medición simultánea de MFR y MVR en cada prueba. El ensayo se realizó mediante el siguiente procedimiento: se programó la temperatura de trabajo y se esperó a que estabilizara, el equipo da un aviso mediante una alarma. Se cargó el material de prueba y se comprimió usando una varilla de compresión específica, para asegurar que la muestra esté libre de aire. Se colocó el pistón y se esperó un intervalo de tiempo, definido en la norma, para que la muestra estuviera en estado fundido y su temperatura fuera homogénea. Transcurrido el tiempo, se colocó la carga sobre el pistón y se colocó en posición el sensor de desplazamiento del pistón. Cuando el pistón ha bajado lo suficiente bajo la acción de la carga como para que ésta toque el sensor de desplazamiento, es que comienza el ensayo. El equipo mediante alarmas da aviso para que el operario realice manualmente cortes en el material extruido. Se utilizó una rutina que permitía 2 mediciones por ensayo, es decir, el corte de dos secciones de material extruido. En la rutina se programa el tiempo que debe transcurrir entre cada corte. Cuando ha finalizado el ensayo, el operario debe medir la masa de los segmentos cortados e introducirlos al equipo para obtener el valor de MFR. La

medición del MVR ocurre sin la intervención del operario. El equipo mide el tiempo que el pistón tarda en recorrer una distancia predefinida, indicada en la norma, y que se programa en la rutina. Si el material fluye demasiado deprisa, no es posible determinar el MFR por la dificultad que representa cortar el material. En tal caso sólo se tendrán resultados de MVR.

Las mezclas de polvo fino fueron evaluadas en un rango de temperatura de 150 a 180°C, mientras que las mezclas de polvo bimodal se ensayaron entre 160 y 170°C. Ambas mezclas fueron analizadas bajo las cargas de 2 y 5 kg. Se determinó el MFR y MVR.

2.5.3. Inyección a baja presión.

Una vez definidas las cargas metálicas adecuadas de cada mezcla para ser inyectadas, se prosiguió con el proceso de inyección.

Se llevó a cabo una inyección a baja presión, debido a que la inyectora de plásticos industrial, en donde se efectúa el proceso de inyección de polvos convencionalmente, requiere de cantidades de “feedstock” considerables, imposibles de obtener con el polvo metálico disponible. Entre las ventajas de la inyección a baja presión, se encuentra la habilidad de producir componentes en pequeños volúmenes, por lo que no requiere de una cantidad de material elevada [15]. Sin embargo, presenta la desventaja de que la calidad de las piezas producidas es menor a la obtenida por inyección convencional o de alta presión.

Se utilizó una inyectora de plásticos de baja presión A.B. Machinery, AB-400M que se muestra en la figura 2.17. Trabaja mediante el siguiente mecanismo: se eleva la temperatura a la de inyección, se espera a que homogeneice y se carga el “feedstock” en el embudo de alimentación. Se espera a que la temperatura sea homogénea en el material cargado. El proceso de inyección se realiza presurizando un pistón, mediante aire comprimido, que empujará el “feedstock” a través del cilindro de inyección, el cual baja hasta topar con el molde. El “feedstock” sale de la

boquilla del cilindro de inyección y entra directamente hacia la cavidad del molde. La presión de aire comprimido que se emplea para mover el pistón se ajusta con el manómetro de la inyectora. Para realizar la inyección sólo basta con tirar de la palanca de inyección.

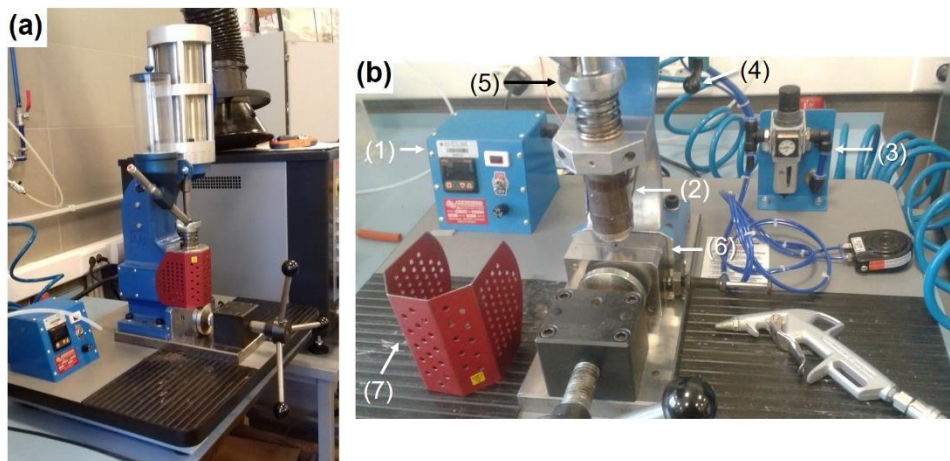


Figura 2.17. Inyectora de baja presión, (a) equipo completo, (b) acercamiento donde se muestra (1) el controlador de temperatura, (2) la camisa de calentamiento que en su interior alberga un termopar, (3) manómetro, (4) palanca de inyección, (5) embudo de alimentación de feedstock, (6) molde y (7) rejilla de seguridad.

Se requirieron dos lotes de mezcla por “feedstock” inyectado. Se inyectaron dos mezclas finas, de 64 y 68% de carga metálica; y dos mezclas bimodales, de 64 y 70% de carga metálica. Se utilizó un molde diseñado para producir probetas de flexión, es decir, piezas rectangulares. Durante el proceso de inyección se evaluaron distintas temperaturas y presiones de inyección, y temperatura del molde, que se muestran en la tabla 2.8. Se presentaron defectos en las piezas inyectadas que se resolvieron mediante la optimización de estos tres parámetros.

Se midieron las dimensiones de las piezas en verde utilizando un calibre de Vernier, y su masa mediante una balanza analítica, para determinar su densidad en verde. Se rompieron algunas piezas en verde en busca de poros o cavidades internas.

Tabla 2.8. *Parámetros de inyección evaluados para cada mezcla inyectada.*

Mezcla	Carga metálica	Temperatura de inyección	Presión de inyección	Temperatura del molde
Fina	64%	150-195°C	50-80 psi	25-90°C
	68%	160-190°C	70-110 psi	25-100°C
Bimodal	64%	160-165°C	70-100 psi	25-90°C
	70%	170-200°C	90-130 psi	25-260°C

2.5.4. Eliminación de ligante.

Se siguió una ruta de eliminación en dos etapas, eliminación por medio de un disolvente seguida de eliminación térmica.

2.5.4.1. Eliminación por disolvente.

Debido a que se utilizó un sistema ligante multicomponente, es necesario efectuar la eliminación por etapas. La eliminación por disolvente involucra la inmersión de la pieza moldeada en un fluido que disuelve al menos un componente del ligante, produciendo una estructura de poros abiertos, útil para la eliminación térmica.

Como equipo se empleó un baño termostático Raypa, mostrado en la figura 2.18(a). Se introdujo el disolvente en el baño, se elevó la temperatura y una vez que ésta era alcanzada, se introdujeron las muestras mediante el uso de una canastilla. Se utilizó una tapa con goma en el borde que previene pérdidas del disolvente por volatilización, asegurando así que las piezas estaban sumergidas durante todo el tratamiento. La temperatura del disolvente se midió con un termómetro de mercurio antes de sumergir las piezas y después de sacarlas, como método de control del proceso.

Una vez transcurrido el tiempo de inmersión, las piezas se retiraron del baño y se secaron dentro de una estufa Lan technics (figura 2.18(b)), para asegurar una eliminación completa del disolvente alojado en la estructura porosa interna de las piezas. Esto es de suma importancia, ya que el disolvente remanente puede causar defectos durante la eliminación térmica.

Las piezas de mezcla fina se sumergieron en heptano a 70°C durante 5 horas. Las muestras de mezcla bimodal fueron inmersas en el mismo disolvente, se empleó un rango de temperatura de 50 a 80°C y tiempo de tratamiento entre 5 y 7 horas. El tiempo de secado de todas las piezas fue de 1 hora a 90°C. En ambas mezclas, el tratamiento se realizó a dos piezas a la vez. Después del secado, las muestras fueron pesadas para calcular la cantidad de ligante eliminado.

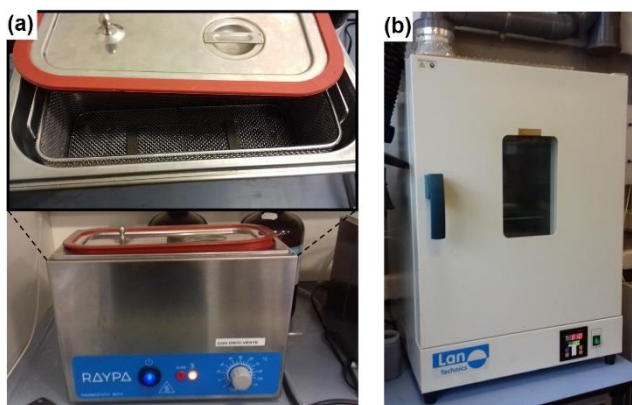


Figura 2.18 (a) Baño termostático, el inserto muestra el interior del baño con muestras y disolvente. (b) Estufa empleada para secar las muestras.

2.5.4.2. Eliminación térmica.

De todo el proceso de moldeo por inyección de polvos, este es el paso que involucra mayor número de variables, y el que más cuidado requiere al momento de efectuarse. Involucra diversas velocidades de calentamiento, mesetas de temperatura, tiempos de isoterma, además también influye la atmósfera empleada, el flujo de la atmósfera y la posición de la pieza dentro del horno donde se lleva a cabo la eliminación térmica. La modificación de cualquiera de los factores mencionados, por mínima que sea, puede provocar una gran variación en el resultado final.

La eliminación térmica se llevó a cabo en un horno de cámara Carbolite, CWF 1100 mostrado en la figura 2.19. Antes de realizar la eliminación térmica, era necesario limpiar con etanol la cámara del horno, puesto que

cualquier suciedad presente podría interactuar con la atmósfera afectando los resultados. Para sostener la muestra, se utilizó una placa de alúmina porosa. Es importante que la muestra se encontrara suspendida para que todas sus superficies estuvieran en contacto con la atmósfera, por esta razón la placa de alúmina se elevaba usando unos soportes cilíndricos mostrados en la figura 2.19(b). Tal como se mencionó, el sitio en donde se colocaba la muestra dentro de la cámara debía ser el mismo en cada ensayo para tener reproducibilidad de los resultados, para esto se utilizó como referencia unas marcas en el interior de la cámara que se muestran en la figura 2.19(b). La tercera marca del fondo hacia la compuerta se encontraba justo a la mitad en la dimensión de profundidad del horno.

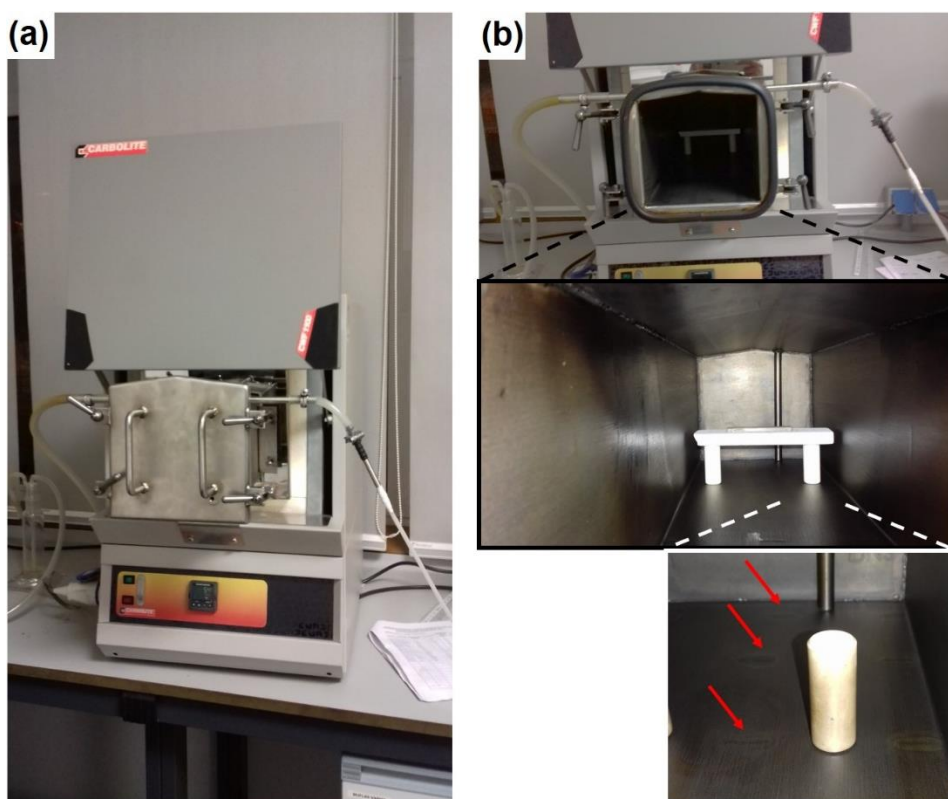


Figura 2.19. Horno de cámara empleado para la eliminación térmica, en (a) se muestra el horno cerrado, el gas fluye de derecha a izquierda. En (b) se muestra la cámara interior con la muestra colocada y dos acercamientos, en el último se señalan las marcas dentro de la cámara tomadas como referencia para la colocación de la muestra.

Antes de iniciar el ciclo térmico, se dejaba fluir el gas inerte durante 15 minutos, para que éste desplazara el aire dentro de la cámara. Este periodo de tiempo también se utilizaba para ajustar el flujo y que se estabilizara. La salida de gas estaba conectada a un frasco lavador de gases tipo Drechsel, que se encuentra en el extremo izquierdo de la figura 2.19(a). Debido a que se contaba con un sistema de válvulas de paso para controlar el flujo del gas, éste se cuantificaba mediante el borboteo en el frasco lavador de gases. Se llenaba con el mismo nivel de agua en cada ensayo, para que la presión ejercida por el agua fuera la misma y no influyera en el borboteo observado.

Se empleó un ciclo térmico utilizado previamente en otras investigaciones [16] dentro del grupo DYPAM (Diseño y Procesado Avanzado de Materiales), para mezclas compuestas con un sistema ligante similar. Dicho ciclo térmico fue apropiado para las piezas de mezcla fina, pero fue necesario realizarle ajustes para las piezas de mezcla bimodal. Los análisis termogravimétricos fueron decisivos en este sentido.

La eliminación térmica se realizó en nitrógeno como gas de arrastre para el ligante degradado térmicamente, hasta una temperatura máxima de 450°C para cada pieza. La pieza se situó en el centro de la cámara del horno, de manera que su eje longitudinal estuviera paralelo a la sección transversal del horno. Se emplearon rampas de calentamiento desde 0.5 hasta 5°C/min, cuatro mesetas y tiempos de isoterma entre 2 minutos y 2 h.

Después de la eliminación térmica, las piezas en marrón fueron inspeccionadas visualmente en búsqueda de defectos. Se pesaron las piezas para determinar la cantidad de ligante eliminado, y el ligante remanente. Adicionalmente se cortó un trozo para medir su contenido de carbono en el analizador LECO CS-200, como parámetro de control del proceso.

2.5.5. Sinterización.

Es la etapa final del proceso de moldeo por inyección de polvos. La sinterización tiene como objetivo producir la máxima densificación posible

que genere las propiedades microestructurales y mecánicas esperadas para, en este caso, un acero TWIP.

Los defectos producidos y fallas ocurridas durante las etapas anteriores se verán intensificados durante la sinterización. Si se encuentran defectos en las piezas sinterizadas, es necesario identificar en qué parte del proceso se produjo y regresar a aquella etapa para reajustar los parámetros. Se deben realizar iteraciones cuantas veces sea necesario hasta producir piezas sinterizadas densas, libres de defectos.

La sinterización se llevó a cabo en un horno tubular Carbolite, STF 15/450 mostrado en la figura 2.20(a) para cada pieza. Se evaluaron distintas atmósferas: argón como atmósfera inerte, nitrógeno con 5% de hidrógeno para generar un ambiente ligeramente reductor, y nitrógeno con 10% de hidrógeno y 0.1% de metano para incrementar la naturaleza reductora de la atmósfera. La pieza en marrón se colocó en una navecilla de alúmina y se cubrió con láminas de alúmina porosa como se presenta en la figura 2.20(b), para prevenir pérdidas de manganeso importantes, dado que este elemento sublima a partir de los 700°C [17,18]. La muestra se situó en el centro del tubo del horno y en cada extremo se colocaron difusores de temperatura.

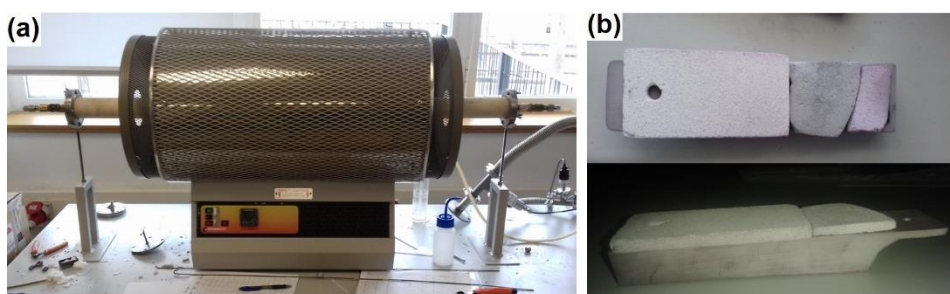


Figura 2.20. (a) Horno tubular Carbolite empleado para la sinterización de piezas MIM. (b) Navecilla de alúmina y cubierta por tapas de alúmina porosa.

La rampa de calentamiento empleada fue de 5°C/min. Para las piezas de mezcla fina se evaluaron temperaturas de sinterización entre 1200 y 1390°C, y para las piezas de mezcla bimodal temperaturas desde 1250 hasta 1380°C. Las temperaturas específicas estudiadas en cada mezcla se indican

en la tabla 2.9. La duración de la meseta de temperatura fue de 1 hora. El enfriamiento ocurrió en el horno. Adicionalmente se realizó un estudio para evaluar el efecto de aumentar el tiempo de sinterización de 1 a 3 horas.

Tabla 2.9. Parámetros de sinterización evaluados para cada mezcla inyectada

Mezcla	Carga metálica	Temperatura de sinterización	Tiempo de isoterma	Atmósfera
Fina	64%	1200, 1250, 1290, 1315, 1330, 1340, 1350, 1360, 1370 y 1380°C	1 y 3 h	N-5H ₂ y Ar
	68%	1310, 1330, 1340, 1350, 1360, 1370 y 1390°C	1 h	N-5H ₂ , N-10H ₂ y Ar
Bimodal	64%	1250, 1280, 1330, 1350, 1360, 1370 y 1380°C	1 h	Ar
	70%	1330, 1350, 1360, 1365, 1370 y 1380°C	1 h	Ar

También se estudió el efecto de aplicar rampas de calentamiento lento en atmósferas reductoras. El hidrógeno reduce los óxidos de hierro en un rango de temperatura entre 400 y 450°C, pero a partir de 500°C promueve la formación de metano y se oxida el metal [19,20]. Se utilizaron atmósferas con 5 y 10% de hidrógeno hasta 500°C y después se cambiaron a argón. Se emplearon rampas de calentamiento de 5°C/min hasta 400°C, una meseta de 2 minutos a esta temperatura, y después un calentamiento de 0.8°C/min entre 400 y 450°C. La velocidad de calentamiento posterior fue de 5°C/min hasta la temperatura de sinterización, 1350°C durante 1 hora. Se incluyó una sinterización completamente en argón, con las rampas de calentamiento descritas, para observar el efecto de las atmósferas reductoras. El estudio se realizó en las piezas de mezcla fina con 68% de carga metálica.

Por último, se analizó el efecto de realizar un enfriamiento rápido, justo después de la meseta de sinterización. Para ello, se hicieron algunas modificaciones a la navecilla de alúmina y la tapa del horno que se ilustran en la figura 2.21. Se creó un sistema articulado de trozos de alambre (figura 2.21(a)) que asegurara el desplazamiento de la navecilla sobre el tubo al ser desplazada por medio del alambre, sin que ésta se fuera a voltear y que

estuviera en contacto con el tubo, completamente horizontal, en todo momento. Se diseñó una tapa con un orificio que permitiera la salida del alambre fuera del horno para poder ser halado (figura 2.21(b) y (c)). Este orificio fue tapado con fibra de vidrio para evitar el escape de calor durante la sinterización y la entrada de aire. También permitió la introducción de un termopar tipo N, con vaina de Pyrosil D, para monitorear la temperatura de la navecilla durante el enfriamiento rápido.

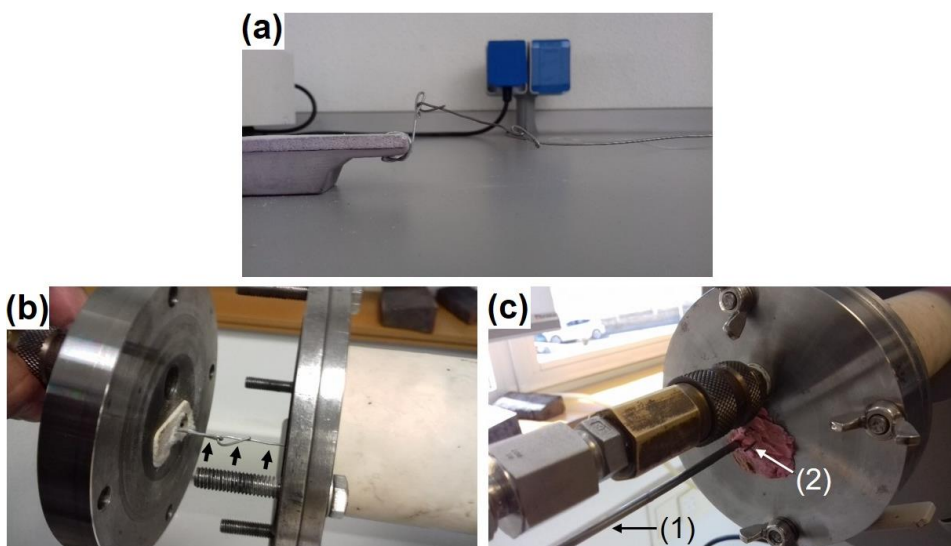


Figura 2.21. Arreglo utilizado para el enfriamiento rápido durante la sinterización, (a) el sistema de alambres para jalar la navecilla, (b) el interior de la tapa con recubrimiento de fibra de vidrio que atravesaba el alambre (señalado con flechas) y termopar, y (c) el exterior de la tapa mostrando (1) el termopar y (2) el alambre atado a la navecilla.

Pasado el tiempo de meseta de sinterización, se tiraba del alambre hacia afuera para mover la navecilla con la muestra del centro al extremo del tubo del horno. La navecilla era tirada hasta que hiciera contacto con el termopar, situado al borde del tubo. Este estudio se efectuó en piezas de mezcla fina con 68% de carga metálica, a una temperatura de sinterización de 1350°C.

2.6. Caracterización inicial de compactos.

La primera caracterización de los compactos obtenidos, en todos los casos, fue visual. Al obtener la pieza másica, se inspeccionó su superficie en búsqueda de óxidos y defectos tales como poros, grietas, picaduras, y cavidades.

2.6.1. Densidad relativa.

La densidad relativa, definida como la relación entre la densidad teórica y la densidad experimental (ecuación 2.1.) proporciona cuantitativamente una noción sobre la eficiencia de la técnica utilizada para producir compactos densos, de porosidad reducida. Se tomó como densidad teórica, la densidad medida a los polvos en el picnómetro de helio, antes de ser compactados o inyectados. Como densidad experimental, se tomó la densidad medida a la pieza másica final obtenida.

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórica}} * 100 \quad (2.1)$$

Se emplearon dos técnicas para la determinación de la densidad experimental, la medida de dimensiones y masa de la muestra, y aplicando el método de Arquímedes. Para la primera, se midieron las dimensiones usando un calibre de Vernier, y la masa se determinó mediante una balanza analítica Gibertini, Crystal CE con una precisión de 0,1 mg. Para la segunda, se empleó una balanza analítica Sartorius, Cubis MSA equipada con un kit de Arquímedes, ilustrada en la figura 2.22. El procedimiento consiste en medir el peso de la muestra en aire, situándola en la parte superior de la canastilla, y después se determina el peso de la muestra en agua, colocándola en la parte inferior de la canastilla, que está sumergida en agua desmineralizada. El equipo utilizado daba el resultado de densidad directamente, involucrando en el cálculo el valor de la densidad del agua según su temperatura. Dado que la densidad del agua varía muy levemente con su temperatura, en todos los cálculos efectuados se tomó ésta a condiciones normales y se reporta el valor según la ecuación 2.2.

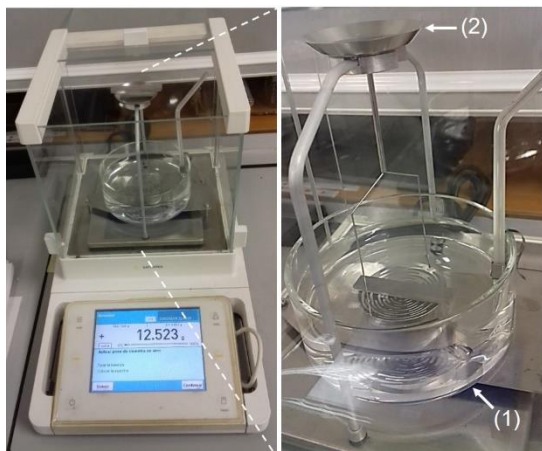


Figura 2.22. Balanza analítica equipada con kit de Arquímedes, el inserto contiene un acercamiento donde se aprecia (1) el contenedor de agua y (2) la canastilla donde se coloca la muestra, la cual se encuentra sumergida en agua.

$$\rho = \frac{W_{aire}}{W_{aire} - W_{agua}} \quad (2.2)$$

La densidad experimental de los compactos obtenidos por las técnicas de pulvimetalurgia convencional, aleado mecánico y molienda mecánica se determinó empleando el primer método. La densidad experimental de las piezas procesadas por inyección de polvos se calculó con el kit de Arquímedes.

2.6.2. Composición química.

Dado que se está trabajando con un acero TWIP, cuyas características de deformación dependen en gran medida de la composición química, tal como se desarrolló en el capítulo 1, es importante conocer la composición química de los compactos y piezas másicas obtenidas.

Para la determinación del contenido en carbono y oxígeno, se utilizaron analizadores elementales con fusión de gas inerte Leco anteriormente descritos. Para la determinación de metales, se utilizó espectrometría de

emisión óptica por arco eléctrico, utilizando un equipo Spectrolab OES de Spectro.

Adicionalmente, se realizaron análisis semicuantitativos EDS (“Energy Dispersive Spectroscopy”) espectro de energía dispersiva, en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM 7001-F mostrado en la figura 2.23. Los análisis EDS fueron tanto de manera puntual, como “mapping” o mapeo de una zona, y de “line profile” o perfil de concentración a lo largo de una línea. En la sección 2.7.2 se brindará más información sobre estos análisis.



Figura 2.23. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

2.6.3. Difracción de rayos x.

Los compactos sinterizados y las piezas obtenidas por inyección fueron sometidas a análisis de difracción de rayos X para investigar las fases presentes. Las piezas de inyección fueron analizadas en un difractómetro Philips X’Pert MDP PW3040 usando la radiación de $\text{Cu K}\alpha 1$, en un rango angular de 0 a 90° (2θ), un paso de $0,03^\circ$ y tiempo de paso de 1 segundo.

Las piezas procesadas mediante las otras tres técnicas fueron analizadas en un difractor PANalytical X'Pert PRO MPD usando radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, en un rango angular de 30 a 120°, un paso de 0,017° y tiempo de paso de 15 segundos.

2.7. Caracterización microestructural.

2.7.1. Microscopía óptica.

Las piezas procesadas mediante moldeo por inyección de polvos fueron caracterizadas por microscopía óptica. Para su preparación metalográfica se utilizaron papeles de carburo de silicio de 240, 400, 600 1000, 1200 y 4000 P, usando agua como lubricante, y el pulido final para obtener acabado espejo se realizó con paño sintético DP-Nap y suspensión de diamante DiaPro Nap B 1 μ , de Struers.

La microestructura se reveló con un ataque electrolítico realizado en el equipo Lectropol 5 (figura 2.24) aplicando una corriente de 1 volt durante 2 segundos. Como electrolito, se usó una mezcla de 99 ml H_2O + 4.5 ml HNO_3 + 1.5 ml H_2O_2 .

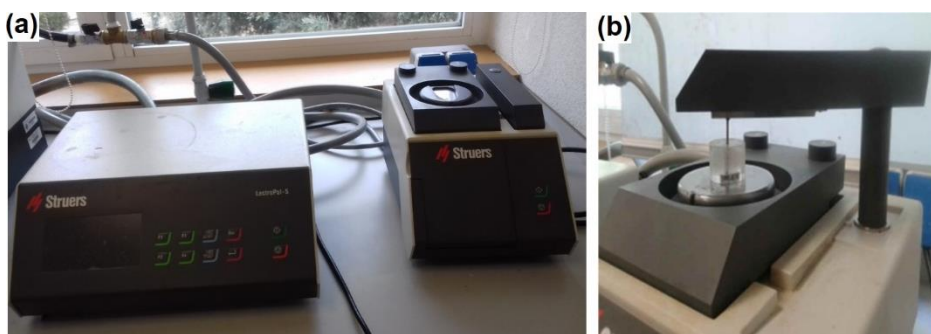


Figura 2.24. (a) Equipo de ataque electrolítico, consta de dos unidades, de control (izquierda) y de pulido (derecha). (b) Muestra siendo atacada electrolíticamente.

Se utilizó un microscopio óptico Leica DR IRM. La medición de tamaño de grano se realizó según las indicaciones de la norma ASTM-E112. Se

utilizaron 5 micrografías por muestra, de zonas diferentes, y un conteo mínimo de 50 granos por micrografía.

2.7.2. Microscopía electrónica de barrido.

Debido al tamaño de grano fino de los compactos procesados por molienda mecánica, no fue posible revelar su microestructura empleando el método anteriormente descrito (sección 2.7.1). Fue necesario recurrir a la técnica de EBSD, utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo previamente descrito.

En el microscopio electrónico de barrido, SEM por sus siglas en inglés (“Scanning Electron Microscopy”) se incide un haz de electrones sobre una muestra, interactúan con la muestra y emiten señales como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones Auger y electrones transmitidos. Cada señal brinda una información diferente respecto a la muestra. Adicionalmente hay una interacción fotón-muestra que se manifiesta como absorción y fluorescencia. La figura 2.25 ilustra en dónde se producen estas señales. A continuación, se describen brevemente las señales que fueron utilizadas en esta tesis.

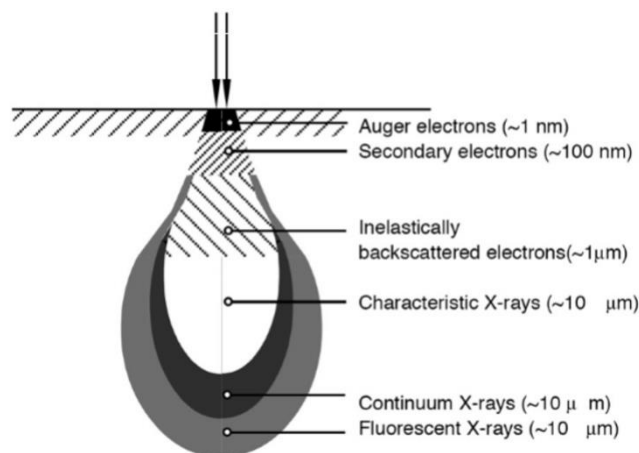


Figura 2.25. Esquema de la interacción entre el haz de electrones y la muestra donde incide, y a qué profundidad se generan las señales que se emiten.

Los electrones secundarios son los electrones propios del material expulsados por el haz primario de electrones, el equipo detecta únicamente los más superficiales, por lo que proporcionan información topográfica con gran resolución. Los valles se ven oscuros y las cimas brillantes. Son los electrones que se utilizan para construir las imágenes obtenidas en el SEM.

Los electrones retrodispersados BSE por sus siglas en inglés (BackScattered Electrons) son los mismos electrones del haz primario que han sido dispersados por la muestra, son altamente energéticos por lo que es posible detectar la mayoría de los que se producen. Un número atómico alto refleja más electrones, produciendo una zona más clara. Brinda información para detectar diferencias en número atómico, por lo que permite revelar los casos en los que la composición no es homogénea. Requiere de un detector diferente al de los electrones secundarios.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se originan al incidir el haz de electrones en la muestra. Cuando un electrón secundario es expulsado deja una vacante, que tiende a ser ocupada por un electrón de una capa exterior, de mayor energía. Al ocupar el sitio vacante, libera energía, que son los rayos X. Proporcionan información química, cualitativa y cuantitativa. Cada elemento produce una energía particular, así es como se detecta qué elementos están presentes en la muestra. Es posible hacer análisis puntuales, mapeos de áreas o perfiles de composición a lo largo de una línea. Esta técnica se conoce como Espectrometría de dispersión de rayos X, denominada comúnmente EDS [21].

La principal diferencia entre un SEM y un FE-SEM es su sistema de generación de electrones. El FE-SEM utiliza un cañón de emisión de campo como fuente de electrones, que le permite usar un haz de electrones de baja y alta energía muy focalizados. Mejora notablemente su resolución espacial y si trabaja con bajos potenciales se minimiza el efecto de carga en muestras no conductoras.

Se empleó el microscopio electrónico de barrido con múltiples propósitos, para caracterizar la morfología de los polvos antes y después de

moler, para ejecutar análisis EDS, caracterizar las superficies de fractura, y llevar a cabo la técnica EBSD.

La técnica de difracción de electrones retrodispersados, EBSD por sus siglas en inglés (“Electron BackScatter Diffraction”), también conocida como difracción de Kikuchi por retrodispersados BKD (“Backscatter Kikuchi Diffraction”), o patrones de electrones retrodispersados EBSP (“Electron BackScatter Patterns”) es un paquete adicional para el SEM que realiza análisis de difracción automáticos para brindar información cristalográfica e imagen con resolución espacial en el rango nanométrico.

La técnica se basa en posicionar la muestra en la cámara del SEM de tal manera que se haga un ángulo pequeño (típicamente 20°) entre el haz incidente de electrones y la superficie de la muestra. Este acomodo mejora la proporción de electrones retrodispersados capaces de difractar y escapar de la muestra. El patrón de difracción resultante es capturado en tiempo real, y mediante algoritmos computacionales se obtienen y almacenan las orientaciones de cada patrón de difracción. Un sistema EBSD de última generación es capaz de capturar un patrón de difracción, indexarlo, y almacenar el resultado a una velocidad de 400 patrones por segundo. La imagen se construye punto a punto [22].



Figura 2.26. Muestra preparada para EBSD, con recubrimiento de plata.

La preparación de muestras se realizó bajo el siguiente procedimiento. La muestra fue sujeta a un pin con pegamento super-glue de la marca Loctite, empleando una brocha. La cantidad era mínima, de lo contrario causaba interferencias en el flujo de electrones y el barrido no era adecuado.

El proceso de desbaste se llevó a cabo mediante papel de carburo de silicio siguiendo la secuencia 600, 800, 1000, 2400 y 4000 P. Se continuó con un pulido en paño sintético y suspensión de diamante de tamaño de partícula de 6 y 1 μm . El pulido final se realizó con un paño de neopreno y suspensión de sílica coloidal OPU de tamaño de partícula de 30 nm, usando etanol grado reactivo como lubricante. La duración del pulido con sílica fue de dos horas, alternando con ciclos de limpieza en el baño de ultrasonido con etanol. Para mejorar el flujo de electrones en la muestra y crear un puente conductor (debido al pegamento empleado) la superficie del pin y los bordes de la muestra fueron recubiertos con pintura de plata, como se muestra en la figura 2.26.

Se analizaron muestras procesadas por aleado mecánico, molienda mecánica y moldeo por inyección de polvos, en zonas sin deformar y zonas deformadas. Para el análisis de zonas deformadas, el barrido se realizó en la longitud calibrada, lo más cercano posible a la zona de fractura. El análisis de las zonas sin deformar se llevó a cabo en la zona de mordazas de las probetas de microtracción. Las mediciones se realizaron en la superficie normal a la dirección de microtracción. Los resultados fueron procesados con el software Channel 5.

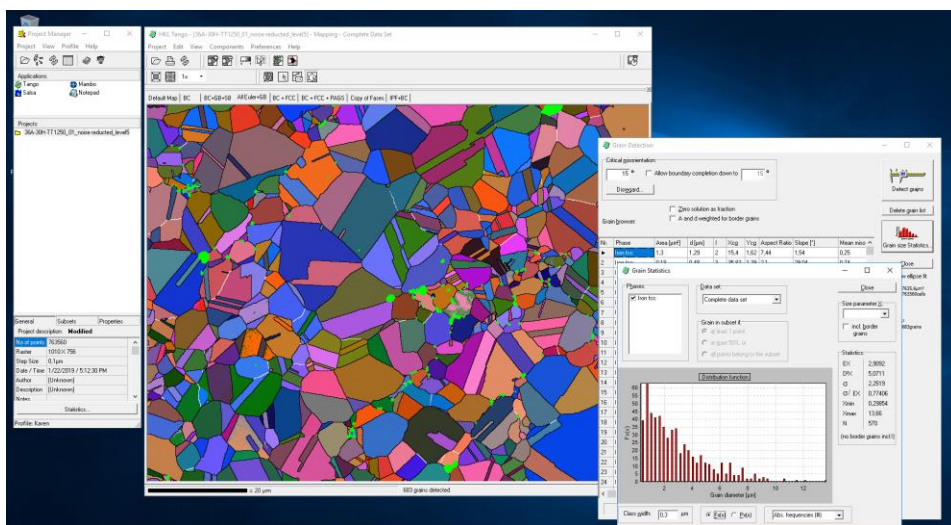


Figura 2.27. Captura de pantalla del software Channel 5, módulo tango, y la herramienta que mide el tamaño de grano.

Este software cuenta con tres módulos de trabajo. Se utilizó el módulo Tango, que se usa para generar, desplegar y medir una variedad de mapas a partir de los datos recopilados por EBSD, como por ejemplo de orientación cristalográfica, fases, límites de grano y de calidad de patrón de Kikuchi o calidad de mapa SEM, que es la construcción de una imagen a partir de los datos de difracción que asemeja a las que se observan por SEM. Tango también cuenta con una herramienta para la medición automática del tamaño de grano (figura 2.27).

2.8. Caracterización mecánica.

2.8.1 Ensayos de microdureza.

Los ensayos de microdureza Vickers se efectuaron para caracterizar mecánicamente los compactos y piezas producidas, así como para cuantificar el grado de consolidación de los materiales. La preparación de muestras consistió en un desbaste con papel de carburo de silicio y pulido con suspensión de diamante hasta un tamaño de partícula abrasiva de 1 μm siguiendo los procedimientos descritos en la sección 2.7.

Las piezas obtenidas por inyección de polvos fueron ensayadas en un microdurómetro Future-Tech, FM-7, se realizaron 10 indentaciones por muestra a lo largo de su sección transversal, y a la mitad de su altura, como se muestra en la figura 2.28. Los compactos procesados por molienda y aleado mecánico se ensayaron en un microdurómetro Akashi, MVK-HO, se realizaron 20 indentaciones por muestra en sus superficies basales, 10 en cada una de las caras y trazando dos diagonales de manera que se ensayara la mayor parte de la superficie, tal como se explica en la figura 2.28.

Se midió la microdureza de las piezas en zonas sin deformar (antes del ensayo de microtracción) y zonas deformadas (en longitud calibrada).

Asimismo, se ensayaron los compactos de molienda mecánica antes y después de someterse a los tratamientos térmicos.

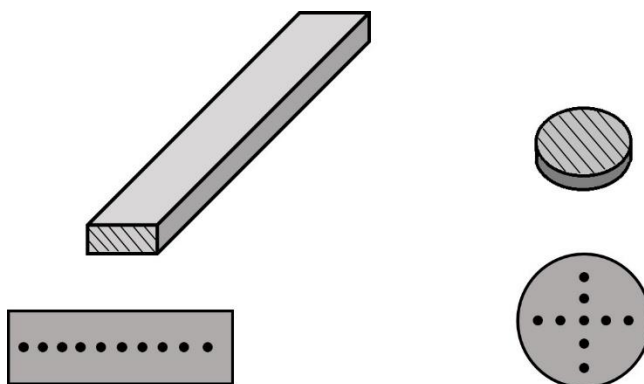


Figura 2.28. Superficies ensayadas por microdureza y acomodo de las indentaciones, a la izquierda se representan las piezas de MIM y a la derecha los compactos de molienda y aleado mecánico.

Las condiciones del ensayo en todos los casos fueron una carga de 200 gramos con un tiempo de aplicación de carga de 15 s. Las dos excepciones, fueron las piezas procesadas por inyección de la mezcla fina y bimodal con 64% de carga metálica (ambas), donde se empleó una carga de 25 gramos fuerza para la mezcla fina y de 50 gramos para la mezcla bimodal.

2.8.2. Ensayos de microtracción.

El tamaño de los compactos y piezas obtenidas por las diferentes rutas pulvimetalúrgicas no es lo suficientemente grande como para maquinarse probetas de tracción. Se recurrió a efectuar ensayos de microtracción.

Se mecanizaron las probetas mediante la técnica de corte por hilo eléctrico, de manera que la longitud calibrada fue de 3 mm y su anchura de 1 mm, con radio de curvatura de 1, como se muestra en la figura 2.29(a). Con esta configuración, la longitud calibrada tuvo una sección transversal cuadrada de 1 mm por lado. Se obtuvieron dos geometrías distintas, dado que las piezas de inyección son rectangulares y los compactos de molienda mecánica son circulares, pero en ambas se respetaron las dimensiones de

longitud calibrada, cambiando sólo la forma y el tamaño de la zona de mordazas (figura 2.29(b) y (c)).

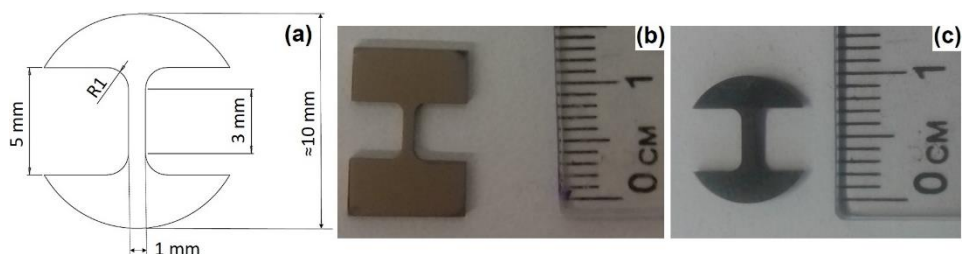


Figura 2.29. Probetas de microtracción, (a) plano mostrando sus dimensiones, (b) probeta de piezas MIM, (c) probeta de compactos de molienda mecánica.

Los ensayos se realizaron en una máquina de microtracción de la marca Deben, Microtest 5 kN Tensile Tester mostrada en la figura 2.30. Se midieron las dimensiones de la longitud calibrada antes de ensayar las probetas, empleando un calibre de Vernier. El sistema de anclaje de la máquina está diseñado para asegurar el correcto posicionamiento de la probeta y que ésta no se mueva durante el ensayo. El equipo reporta como resultados los datos de fuerza y desplazamiento de mordazas durante el ensayo, se programó de tal manera que hiciera una lectura cada 500 ms. La fuerza y desplazamiento se calibraron a cero previo a iniciar el ensayo.

Se ensayaron muestras de molienda mecánica y moldeo por inyección de polvos. Las probetas fueron deformadas con una velocidad de desplazamiento de mordazas de 0.2 mm/min, y una velocidad de deformación de $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Una vez obtenidos los datos de fuerza y desplazamiento, se realizaron los cálculos de esfuerzo y deformación ingenieriles y reales tomando en cuenta las dimensiones medidas de la probeta. Durante el ensayo, las mordazas sufren deformación elástica y dicha deformación está incluida en los datos de desplazamiento colectados por la máquina. Se les dio un tratamiento matemático a los datos empleando el software analizador de datos y graficador OriginPro 8.

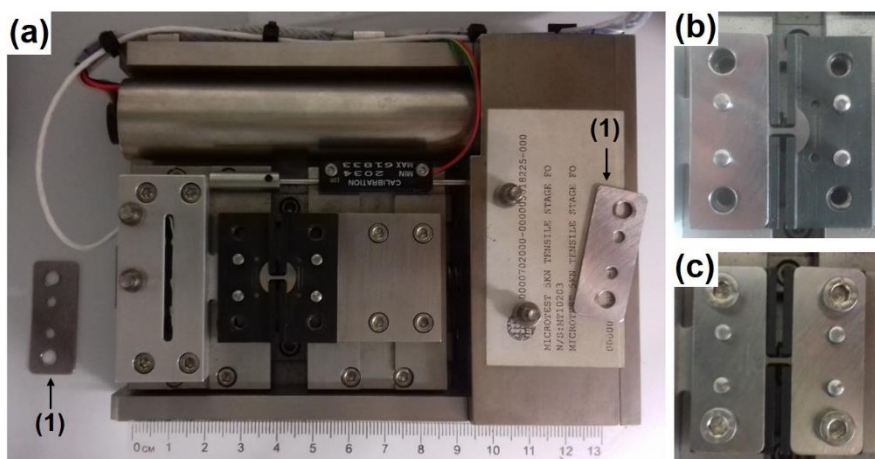


Figura 2.30. (a) Máquina de ensayos de microtracción, (1) se señalan las mordazas que sujetan la probeta, en (b) está la muestra con una mordaza y en (c) con ambas mordazas ajustadas, junto antes de realizar el ensayo.

Bibliografía.

- [1] ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications*. (ASM International, 1998).
- [2] Heaney, D. F. *Handbook of Metal Injection Moulding*. (Woodhead Publishing Limited, 2012).
- [3] German, R. M. & Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
- [4] Vervoort, P. J., Vetter, R. & Duszczyc, J. Overview of powder injection molding. *Adv. Perform. Mater.* **3**, 121–151 (1996).
- [5] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
- [6] Murty, B. S. & Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.* **43**, 101–141 (1998).
- [7] Koch, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 121–143 (1989).
- [8] Suryanarayana, C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. *Research* **2019**, 17 (2019).
- [9] Rodríguez Baracaldo, R. Obtención y caracterización de aceros con grano nanométrico y ultrafino fabricados mediante molienda mecánica. Tesis doctoral. UPC. Barcelona, España (2008).

- [10] Casas Quesada, C. Influencia de la distribución bimodal de grano, contenido en oxígeno y vías de consolidación sobre la resistencia y la ductilidad para hierro UF obtenido por molienda mecánica. Tesis doctoral. UPC. Barcelona, España (2014).
- [11] Rovalma S.A. ICO-2800 High mechanical resistance high toughness maraging tool steel, data sheet product.
- [12] Research Inc. ChambIR Model E4 Infrared Heating System, product data sheet.
- [13] Herranz, G., Levenfeld, B., Várez, A. & Torralba, J. M. Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels. *Powder Metall.* **48**, 134–138 (2005).
- [14] UNE-EN ISO 1133-1 Plásticos: Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR).
- [15] Demers, V. Low-Pressure Powder Injection Moulding: Enabling cost-effective low and high-volume production. *Powder injection moulding international* **13**, 53–63 (2019).
- [16] Naranjo Simarro, J. A. Procesado avanzado de aleaciones biocompatibles de Co-Cr-Mo. TFG. UCLM. Ciudad Real, España (2017).
- [17] Sicre-Artalejo, J. *et al.* Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **47**, 305–310 (2008).
- [18] Campos, M., Blanco, L., Sicre-Artalejo, J. & Torralba, J. M. Aceros de baja aleación y alto rendimiento. *Rev. Metal.* **44**, 5–12 (2008).
- [19] de Oro, R., Gierl-Mayer, C. & Danninger, H. La ‘química’ de la sinterización: reacciones con la atmósfera y mecanismos de transferencia de oxígeno. (2017).
- [20] De Oro Calderon, R., Jalilizyaean, M., Gierl-mayer, C. & Danninger, H. Effects of H₂ Atmospheres on Sintering of Low Alloy Steels Containing Oxygen-Sensitive Masteralloys. **69**, 635–644 (2017).
- [21] Manero Planella, J. M. & Peguerloes, M. Caracterización microestructural de los materiales. (2013).
- [22] Engler, O. & Randle, V. *Introduction to texture analysis: microtexture, microtexture, and orientation mapping.* (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010).

3. PROPIEDADES DE LOS POLVOS DE PARTIDA.

3.1. Polvos para pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico.

3.1.1. Morfología.

En la figura 3.1 se muestra la morfología de los polvos elementales y ferroaleaciones. El polvo de hierro tiene una forma irregular y granular, lo cual es característico de un polvo obtenido por el método de reducción obtenido por el método de reducción. El aluminio tiene partículas redondeadas, en forma de gota, conocida como nodular, características de la atomización por gas. Los polvos de ferromanganeso y ferrosilicio presentan formas angulares, aciculares y fragmentadas, propias de los polvos obtenidos por trituración [1,2]. Por su parte, la figura 3.1(e) muestra la morfología de hojuelas típica del grafito.

3.1.2. Composición química.

Se realizaron análisis semicuantitativos puntuales EDS a los polvos para conocer su composición química. Este tipo de análisis tiene menor exactitud que los análisis químicos y el elemento a medir debe tener una concentración mayor al 1% en peso. Sin embargo, tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva y la información que brinda es confiable cuando no se requiere de gran precisión [3]. Los resultados se muestran en la figura 3.2. Los polvos de hierro, ferromanganeso y ferrosilicio (figura 3.2 (a), (c) y (d)) presentaron la composición esperada, pero los polvos de aluminio y grafito (figura 3.2 (b) y (e)) exhibieron cierto contenido de oxígeno. Adicionalmente, en el grafito se detectaron partículas ricas en oxígeno y silicio (figura 3.2(f)), que son las zonas blancas observadas en el SEM (figura 3.1(e)).

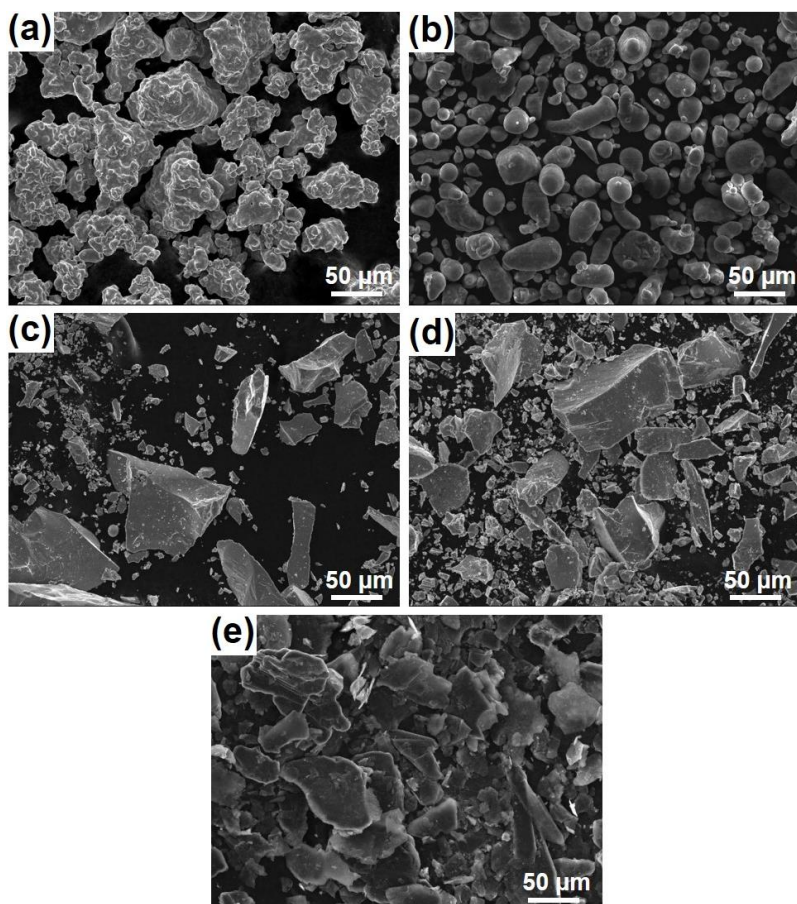


Figura 3.1. Imágenes obtenidas por SEM mostrando la morfología de los polvos de (a) Fe, (b) Al, (c) FeMn, (d) FeSi y (e) grafito.

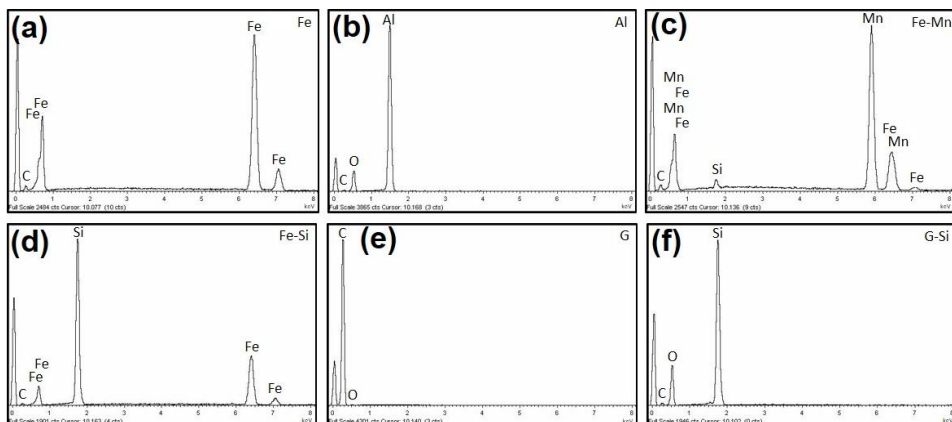


Figura 3.2. Análisis EDS de los polvos de (a) Fe, (b) Al, (c) FeMn, (d) FeSi y (e) y (f) grafito.

3.1.3. Densidad.

Se determinó la densidad de los polvos mediante el picnómetro de helio descrito en el capítulo 2, los resultados se resumen en la tabla 3.1. Estos valores se utilizaron en el cálculo de la densidad teórica de los compactos siguiendo la regla de las mezclas.

Tabla 3.1. Densidad de polvos elementales y ferroaleaciones.

Polvo elemental o ferroaleación	Densidad (g/cm³)
Fe	7.83 ± 0.002
Al	2.65 ± 0.001
FeMn	7.29 ± 0.007
FeSi	4.84 ± 0.003
Grafito	2.33 ± 0.002

3.2. Polvo para molienda mecánica y moldeo por inyección de metales.

3.2.1. Morfología.

La figura 3.3 exhibe la morfología del polvo prealeado de composición Fe-22Mn-0.4C-1.5Al-1.5Si. Se observa una forma esférica, tal como se esperaba, de acuerdo al proceso de atomización por gas inerte adecuado a materiales de alta aleación [1,2]. En la figura 3.3(c) se aprecia la morfología dendrítica debida al rápido enfriamiento al que se somete el material. Además, se observan partículas con poros internos, sugiriendo que algunas partículas estaban huecas. Los polvos producidos por atomización deben ser macizos, sin embargo, puede ocurrir que el argón quede atrapado dentro de algunas partículas [2], en tal caso hubiese sido pertinente realizar un tratamiento de desgasificación al vacío. En la presente tesis, no se efectuó dicho tratamiento. Por lo que algunas de las partículas empleadas podrían tener huecos.

Por otra parte, cabe mencionar que para el proceso de inyección de polvos se requiere que las partículas sean esféricas y sólidas [4–6].

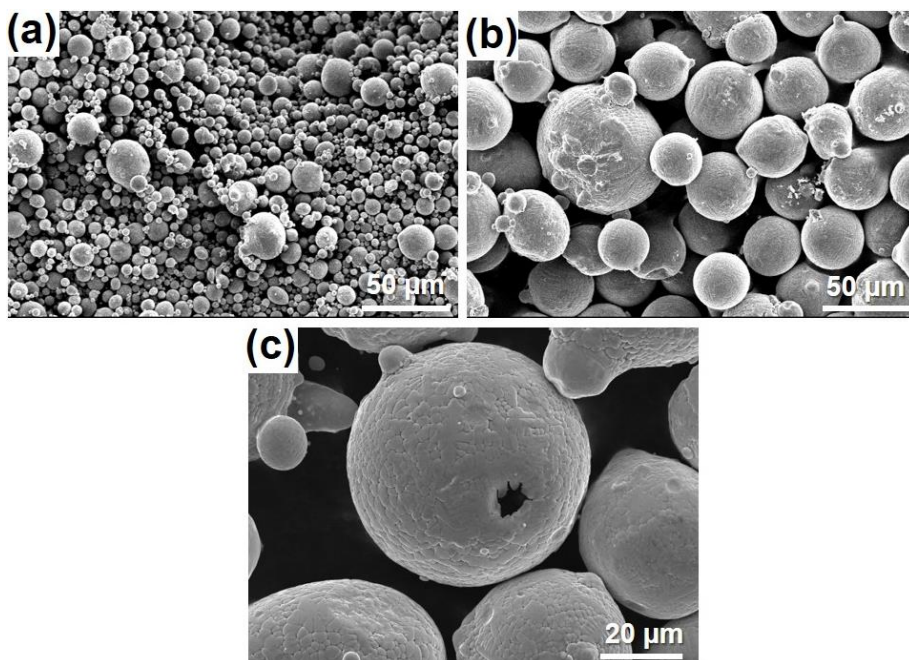


Figura 3.3. Imágenes SEM mostrando la morfología del polvo prealeado de composición TWIP, (a) polvo fino, (b) polvo grueso, (c) partícula de polvo grueso con poro interno.

3.2.2. Distribución de tamaño de partícula.

El polvo producido por atomización fue separado mediante un tamiz en dos distribuciones de tamaño de partícula: superior e inferior a 32 μm . La comparación de tamaños del polvo fino y polvo grueso se puede apreciar visualmente en la figura 3.3(a) y (b), respectivamente. La distribución de tamaño de partícula se presenta en la figura 3.4 y en la tabla 3.2 se resumen los tamaños para un 10, 50 y 90% de distribución acumulativa en masa.

Tabla 3.2. Distribución del tamaño de partícula del polvo prealeado.

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Polvo fino	6	15	37
Polvo grueso	28	48	111

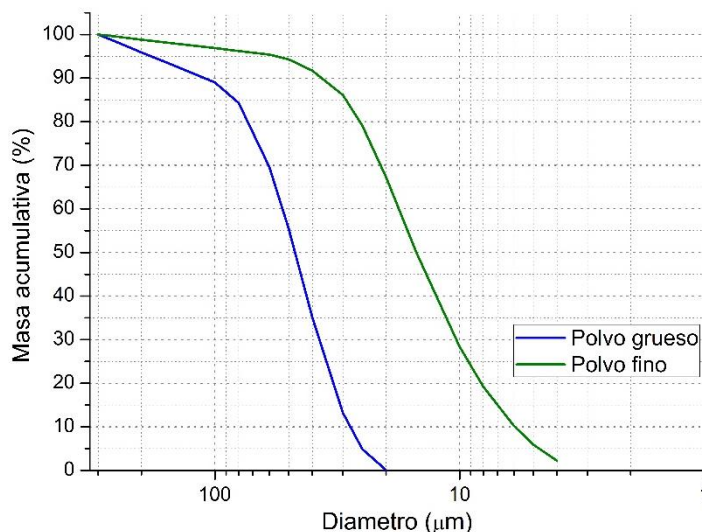


Figura 3.4. Distribución del tamaño de partícula del polvo prealeado.

El proceso de atomización por gas suele producir partículas con un tamaño máximo aproximado de 150 μm , pero una distribución que se extiende a 20 μm o menos [2].

El tamaño de partícula del polvo grueso es 3 veces mayor que el del polvo fino, para todos los casos de distribución acumulativa (10, 50 y 90%). A pesar de haber cribado los polvos, el polvo fino aún cuenta con partículas de tamaño mayor al recomendado para la técnica de moldeo por inyección de polvos, i.e., 20 μm [5–9]. Sin embargo, al considerar el tamaño de partícula medio, correspondiente al 50% de masa acumulativa, $d_{50} = 15 \mu\text{m}$, el polvo fino cumple con los requerimientos de tamaño.

3.2.3. Composición química.

La composición química del polvo prealeado se determinó por diferentes medios. Dado su alto grado de aleación, no es posible obtener el contenido de todos los elementos usando un solo método. En la tabla 3.3 se muestran los resultados de los análisis semicuantitativos EDS, y de espectrometría de emisión óptica por arco eléctrico, se resaltan en cursiva los principales elementos de aleación. El primer método se empleó como

primera aproximación, no se incluye el dato del carbono dado que su contenido se encuentra por debajo de 1% en peso, y el resultado no sería fiable mediante esta técnica [3]. El segundo método se utilizó para la determinación de metales, sin embargo, el patrón de calibración empleado es capaz de detectar como concentración máxima un 2.4% en peso, por tal razón es que el resultado sólo indica que el manganeso se encuentra por encima de dicha cantidad. Adicionalmente, se determinó el contenido en oxígeno y carbono mediante analizadores elementales Leco, cuyos resultados se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.3. Análisis químicos del polvo prealeado grueso.

Elemento	EDS puntual	Espectrometría
C	-	0.4408
Mn	20.56	>2.400
Si	1.74	1.1410
Al	1.32	1.1880
P	-	0.0170
S	-	0.0315
Cr	-	<0.0050
Mo	-	<0.0050
Ni	-	0.0454
Co	-	<0.0100
Cu	-	<0.0100
Nb	-	0.0200
Ti	-	0.0090
V	-	<0.0010
W	-	<0.0100
Pb	-	<0.0020
Sn	-	0.0031
B	-	0.0112
Fe	Balance	Balance

Tabla 3.4. Contenido en oxígeno y carbono de polvo prealeado.

	Oxígeno (ppm)	Carbono (%wt)
Polvo grueso	107.5	0.335
Polvo fino	324.6	0.331

El contenido de Al y Si detectado por EDS es mayor que el de por la técnica de espectrometría, sin embargo, ambos son próximos a los valores que se pretendía obtener: 1.5%. La cantidad de Mn detectado por EDS (21%) es menor a la esperada (22%), pero de nuevo, no es muy significativa la diferencia. El resto de elementos metálicos detectados por espectrometría se encuentran en muy baja cantidad, por lo que se espera que su efecto en la estabilidad de la austenita sea despreciable.

El contenido de oxígeno detectado en el polvo fino se triplica respecto a la cantidad en el polvo grueso, esto se atribuye a la mayor área superficial del polvo fino, que incrementa su reactividad. De acuerdo a [2], mediante el cuidadoso control de las variables del proceso de atomización por gas inerte, se pueden obtener polvos con contenido de oxígeno de 100 ppm o inferiores. Lo anterior se cumplió para el polvo grueso.

Los resultados de cantidad de carbono no varían con respecto al tamaño del polvo, en base a esto se deduce que lo mismo sucede con el resto de los elementos de aleación. El carbono es menor al esperado, 0.4%.

3.2.4. Densidad.

La densidad medida por el picnómetro de helio se reporta en la tabla 3.5. El polvo grueso es ligeramente menos denso que el polvo fino, en un 1.79%. Tomando en cuenta las observaciones en el SEM, puede ser debido a que los huecos encontrados se presenten con mayor frecuencia en las partículas de polvo de mayor tamaño.

Tabla 3.5. Densidad del polvo prealeado.

Polvo grueso	Polvo fino
$7.4477 \pm 0.0011 \text{ g/cm}^3$	$7.5837 \pm 0.0081 \text{ g/cm}^3$

Bibliografía.

- [1] Molera Solá, P. *Introducción a la pulvimetalurgia*. (Ediciones Bellaterra, S. A., 1977).
- [2] Lenel, F. V. *Powder metallurgy principles and applications*. (Metal Powder Industries Federation, 1980).
- [3] Manero Planella, J. M. & Peguerloes, M. Caracterización microestructural de los materiales. (2013).
- [4] Kulkarni, K. M. Metal powders and feedstocks for metal injection molding. *Int. J. powder Metall.* **36**, 43–52 (2000).
- [5] Vervoort, P. J., Vetter, R. & Duszczuk, J. Overview of powder injection molding. *Adv. Perform. Mater.* **3**, 121–151 (1996).
- [6] German, R. M. & Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
- [7] ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications*. (ASM International, 1998).
- [8] Heaney, D. F. *Handbook of Metal Injection Moulding*. (Woodhead Publishing Limited, 2012).
- [9] Supati, R., Loh, N. H., Khor, K. A. & Tor, S. B. Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding. *Mater. Lett.* **46**, 109–114 (2000).

4. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL Y ALEADO MECÁNICO.

4.1. Pulvimetalurgia convencional.

Se prepararon dos mezclas de polvos elementales y ferroaleaciones descritos en la sección 3.1, para obtener la composición de referencia (Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si) denominada R, y una composición modificando la cantidad de carbono de 0,4 a 0,6%, que se nombró RC. Los polvos de mezcla R y RC se prensaron por compactación uniaxial bajo las mismas condiciones y se sinterizaron en el rango de 1000 a 1200°C. Los parámetros del proceso de mezclado y de compactación se describieron en el capítulo 2, sección 2.2.1 y 2.2.2, respectivamente.

4.1.1. Sinterización.

La apariencia de los compactos justo después de sinterizar se muestra en la figura 4.1. En general, todas las piezas sufrieron una gran oxidación durante la sinterización, a pesar de haber utilizado atmósfera inerte. Parte del óxido se situó en la navecilla de sinterización, alrededor de los compactos. El aspecto de los compactos y navecilla fue muy similar para las temperaturas de sinterización de 1000 (figura 4.1(a)) y 1100°C. A 1200°C creció considerablemente el grosor del anillo de óxido en la navecilla, y aumentó la cantidad de óxido en las superficies de los compactos (figura 4.1(b)).

En la tabla 4.1 se muestra el cambio de la densidad del compacto con el proceso de sinterización, para cada temperatura y mezcla. En todos los casos la densidad del compacto sinterizado fue menor que su densidad en verde. El objetivo del proceso de sinterización es promover la

consolidación del polvo, lo cual no siempre se refleja en el aumento de densidad. La sinterización puede generar enlaces fuertes entre partículas sin cerrar porosidad, es decir, sin densificación, esto es más usual en polvos gruesos compactados en matrices y con altas densidades en verde. Si durante el proceso el compacto se agranda, entonces la densidad disminuye [1]. El diámetro de los compactos sinterizados fue mayor ($10,33 \pm 0,15$ mm) que el diámetro en verde ($10,07 \pm 0,004$ mm). Además, los productos de las reacciones de oxidación ocurridas durante la sinterización tienen menor densidad que la de los elementos metálicos iniciales.

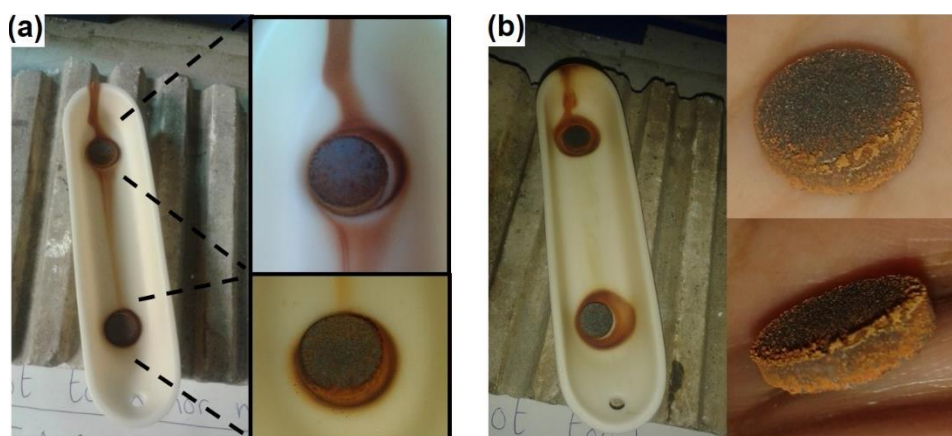


Figura 4.1. Compactos de mezcla R y RC sinterizados a (a) 1000 y (b) 1200°C.

Tabla 4.1. Densidad de los compactos antes y después de la sinterización.

Muestra	Temperatura sinterización (°C)	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad del sinterizado (g/cm ³)
R1	1000	6,66	6,32
R2	1100	6,75	6,30
R3	1200	6,59	5,95
RC1	1000	6,58	6,31
RC2	1100	6,53	6,19
RC3	1200	6,61	5,76

La densidad teórica de los compactos sinterizados se obtuvo de dos maneras. La primera fue su cálculo mediante la regla de las mezclas, utilizando la densidad de los polvos elementales medida con el picnómetro de helio. La segunda fue la medida directa de la mezcla de los polvos en el

picnómetro de helio. Para los cálculos de densidad relativa, se utilizó como densidad teórica el segundo valor. En la figura 4.2 se muestra una comparativa de las densidades relativas obtenidas para las mezclas R y RC en cada temperatura de sinterización. La densidad relativa disminuyó con el aumento de la temperatura de sinterización. Esto es coherente con la evaluación visual de los compactos sinterizados (figura 4.1), a mayor temperatura creció la extensión de la oxidación. Asimismo, se observa que la caída en densidad relativa fue más crítica para la mezcla con 0,6% C a medida que se elevó la temperatura de sinterización, lo cual sugiere que es más sensible a la oxidación.

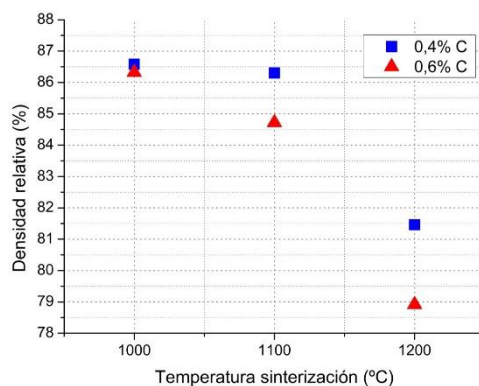


Figura 4.2. Evolución de la densidad relativa con la temperatura de sinterización para las mezclas con 0,4 y 0,6% de carbono (R y RC, respectivamente).

4.1.2. Composición química.

Cuando el compacto proviene del prensado de mezcla de polvos, la sinterización también induce la homogeneización, conduciendo a la formación de aleaciones por el movimiento de átomos a través de todo el compacto. En estos casos el proceso de sinterización cumple dos funciones, formar una aleación al homogeneizar y unir las partículas [1,2]. Para analizar la homogeneidad de los compactos sinterizados, se utilizó la microscopía electrónica de barrido. Se tomaron imágenes por electrones retrodispersados para identificar los cambios en composición química, y se realizaron algunos análisis EDS puntuales en las diversas zonas encontradas. La homogeneidad fue muy similar para las temperaturas de

1000 y 1100°C, el cambio ocurrió hasta 1200°C. En la figura 4.3 se muestran los resultados más significativos.

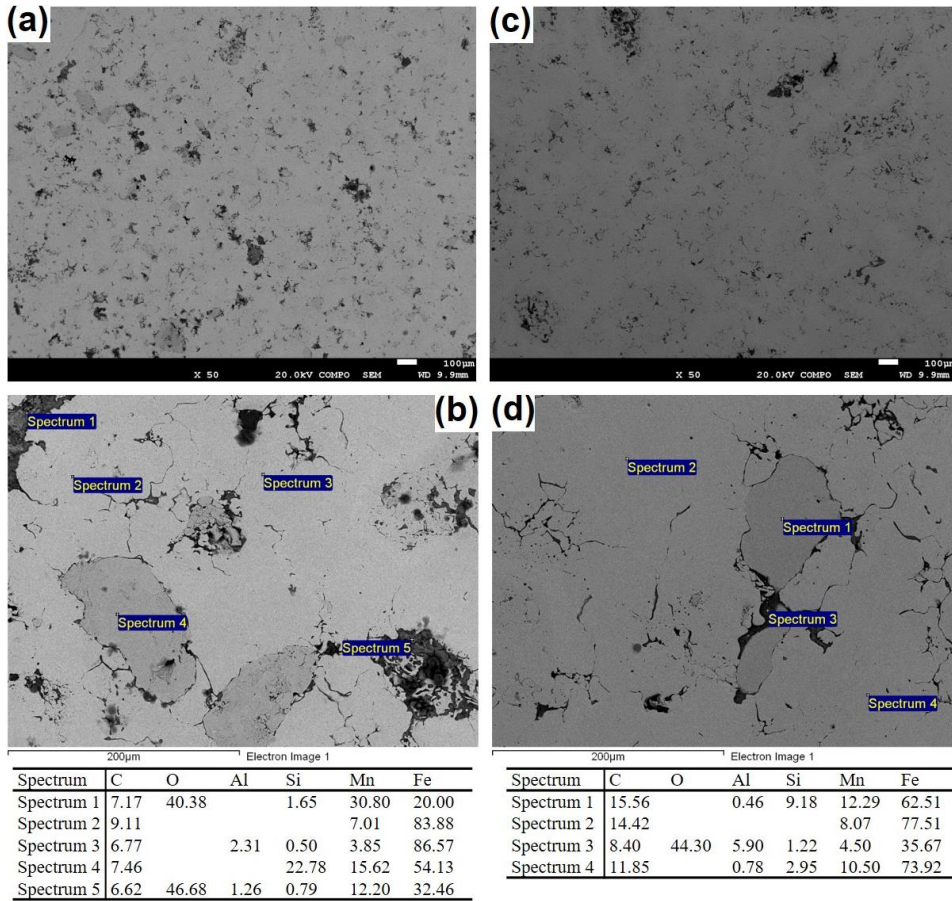


Figura 4.3. Imágenes de electrones retrodispersados de compactos de mezcla R sinterizados a (a) (b) 1100 y (c) (d) 1200°C. En (b) y (d) se muestran los análisis de EDS.

A 1100°C (figura 4.3(a)) se observan varias zonas pequeñas de distintas tonalidades oscuras dispersadas en una matriz clara. La diferencia en tonalidades indica distintos números atómicos y, por lo tanto, falta de homogeneidad. En la figura 4.3(b) se muestra una imagen a mayor magnificación para la misma muestra, y se realizaron análisis EDS seleccionando zonas de distintas tonalidades. La tabla inferior contiene los resultados de los análisis semicuantitativos. El espectro 1 recae en una zona oscura, que resultó ser principalmente un óxido de Mn. En la zona del

espectro 3 se visualizaron unas estrías que corresponden a altos contenidos de Al. La partícula analizada por el espectro 4 es una partícula de FeSi. La zona oscura del espectro 5 tiene de nuevo muy altos contenidos en oxígeno.

Con el aumento de la temperatura de sinterización a 1200°C se promovió la difusión de los elementos, en las figuras 4.3(c) y 4.3(d) se observan unas imágenes de tonalidad más uniforme en comparación con la 4.3(a) y 4.3(b). Se siguen identificando cambios de tono a 1200°C, pero son menos drásticos. Sin embargo, los análisis semicuantitativos muestran que sigue habiendo una segregación importante, en el espectro 1 se identificó de nuevo una partícula de FeSi, y una cantidad importante de oxígeno en el espectro 3. Por otro lado, no se encontraron diferencias en la homogeneidad química entre las mezclas R y RC. Para completar la homogenización en aleaciones Fe-Mn se precisa alta temperatura o tiempos prolongados de sinterización, las difusividades entre el Fe y los elementos de aleación en que se forman soluciones sólidas austeníticas son aproximadamente 100 veces menores que las del Fe y elementos de aleación que forman soluciones sólidas ferríticas [3]. Además, la estructura de poros de forma irregular observada en las figuras 4.3 (b) y 4.3(d) es perjudicial para las propiedades finales [1].

4.1.3. Difracción de rayos X.

Se analizó por difracción de rayos X la mezcla de polvos R antes y después de su sinterización. En el difractograma del compacto de polvos sin sinterizar (figura 4.4(a)) se detectó una gran variedad de fases. Se encontraron todos los picos de difracción de la ferrita, que corresponden al polvo de Fe. El polvo de aluminio difractó en los ángulos de 38,6, 44,3, 64,9 y 78,6°. El segundo pico principal del patrón de difracción corresponde al grafito, que difractó a 26,2°. Se encontró sólo un pico de difracción de FeMn, a 42,7°, pero una gran cantidad de picos de difracción de las menores intensidades detectadas corresponden al Mn, se encontraron en 12 ángulos diferentes. Asimismo, varios picos de difracción (9) pertenecen al polvo de FeSi. También se detectó un óxido de hierro, lo cual

sugiere que el polvo de Fe utilizado está ligeramente oxidado, ya que el pico de difracción es de muy baja intensidad.

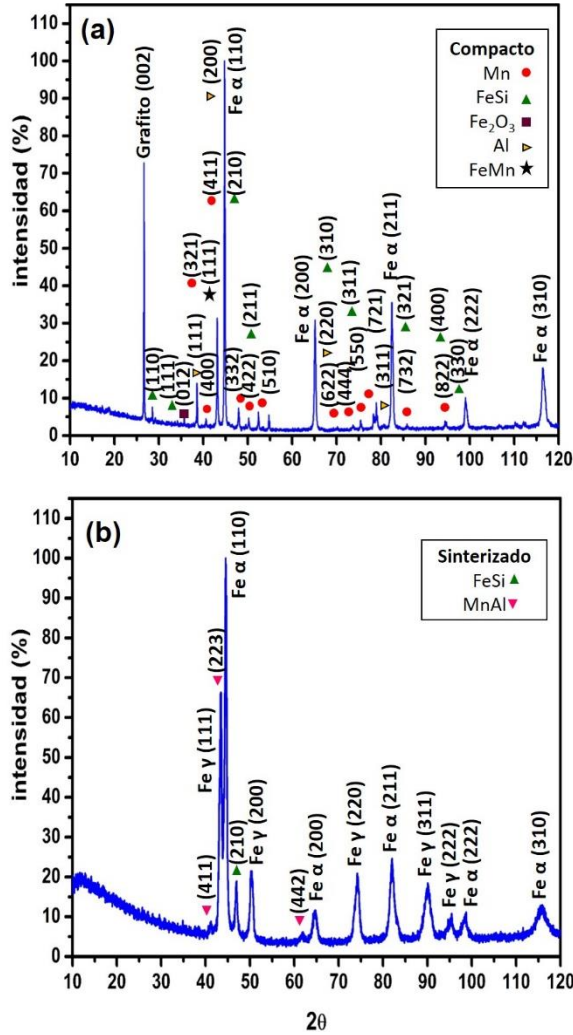


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de mezcla de polvos con 0,4% C (a) compactados y (b) después de su sinterización a 1200°C.

Cuando se sinterizó la mezcla de polvos (figura 4.4(b)), se homogenizó un poco la composición de manera que se detectaron los cinco picos de difracción de la austenita. Sin embargo, la ferrita sigue estando presente, además de ser la fase con el pico de difracción de mayor intensidad en el difractograma. Durante el proceso de sinterización se generó un

intermetálico MnAl y aún hay trazas del FeSi, tal como se detectó por los análisis EDS.

4.1.4. Conclusiones.

Con los parámetros de proceso empleados se presentaron problemas de fuerte oxidación de los compactos, que no fue solamente superficial. Los cambios en densidad y la inspección visual de las muestras sugieren que la extensión de la oxidación aumenta con la temperatura de sinterización. Históricamente, los primeros intentos de producción de aceros con alto contenido de Mn mediante mezcla de polvos tampoco fueron exitosos [4] debido a que ocurrió una severa oxidación que ocasionó una pobre sinterización. Sin embargo, en intentos posteriores Wilson y Knott, Radomiselskiy [5], y Muramatsu [4–6] lograron por separado producir el acero con éxito al agregar el Mn en forma de FeMn de alto carbono. En el estudio presente, se adicionó el Mn mediante FeMn de bajo carbono.

A pesar de que la homogeneidad de los elementos aumentó para 1200°C, sigue siendo insuficiente, no hay la difusión necesaria para producir una aleación monofásica, imprescindible para un acero TWIP. Muramatsu [4,6] reportó que la presencia de una fase líquida a la temperatura de sinterización de 1075°C fue la responsable de lograr una estructura más homogénea. En el presente estudio, no se detectó presencia de fase líquida a la máxima temperatura de sinterización, 1200°C. Asimismo, es inaceptable que no se promueva la densificación del compacto, ya que uno de los objetivos que se busca en esta tesis es aumentar las propiedades mecánicas, que en la metalurgia de polvos dependen en gran medida del grado de densificación obtenido [1,3].

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que el procesado de mezcla de polvos mediante pulvimetalurgia convencional no es adecuado para la producción de un acero TWIP. Se descartó esta ruta.

En [7] se encuentra un estudio más exhaustivo y detallado de esta línea de investigación, el procesamiento de polvos elementales y ferroaleaciones por pulvimetalurgia convencional para obtener una composición TWIP.

4.2. Aleado mecánico.

Conforme a los resultados observados en la ruta de pulvimetalurgia convencional, y de la caracterización de polvos, el grafito utilizado no es de buena calidad, tiene un nivel de impurezas importante que inducen a la oxidación general de la mezcla de polvos. Se suspendió el uso del grafito y en su lugar, el carbono se introdujo a la mezcla de polvos mediante la cera EBS, el agente controlador del proceso. La cera Etilen-Bis-Estereamida tiene en su composición un 77,03%wt de C, que durante el proceso de aleado mecánico tenderá a difundir en el polvo metálico [8].

Se prepararon mezclas de polvo de tal manera para producir la composición de referencia (Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si), y dos composiciones adicionales modificando la cantidad de carbono a 0,8 y 1,2%, las cuales se nombraron 0,4C, 0,8C y 1,2C, respectivamente.

4.2.1. Aleado mecánico.

Las mezclas de polvo con menor cantidad de carbono (0,4C) molidas por 10 horas presentaron un problema severo de soldadura en frío durante el proceso de aleado mecánico, es decir, una cantidad importante de polvo se quedó muy adherida a las paredes de los recipientes de molienda y en las superficies de las bolas. Fue necesario realizar un maquinado en el interior de los recipientes. Esto demostró la necesidad de aumentar la cantidad del agente controlador del proceso.

A medida que aumentó la cantidad de cera añadida en las mezclas de polvo, se disminuyó la extensión de su soldadura en frío en los recipientes y bolas de molienda, de tal manera que fue posible aumentar el tiempo de

molienda a 20 y 30 horas para las mezclas 0,8C y 1,2C, respectivamente. Sin presentarse el caso extremo de soldadura en frío ocurrido en la mezcla 0,4C con 10 h de molienda.

4.2.2. Consolidación.

Los compactos consolidados de polvo aleado mecánicamente tuvieron una apariencia diferente con respecto a los obtenidos por pulvimetalurgia convencional. Para la misma temperatura de sinterización, los compactos de aleado mecánico no presentaron el óxido de color marrón observado en las superficies de los compactos de pulvimetalurgia convencional (figura 4.5(a)). Además, tampoco presentaron el anillo de óxido marrón alrededor de los compactos, en su lugar, debajo de la superficie de los compactos se encontró un óxido color verde en la navecilla de sinterización (figura 4.5(b)). Un producto de la reacción del manganeso con el oxígeno es óxido de manganeso del tipo MnO [5,9,10], que tiene la apariencia de una película verdosa [10]. Esto sugiere que la extensión de la oxidación disminuyó en los sinterizados de polvo aleado mecánicamente, pero cambiaron los mecanismos de oxidación.

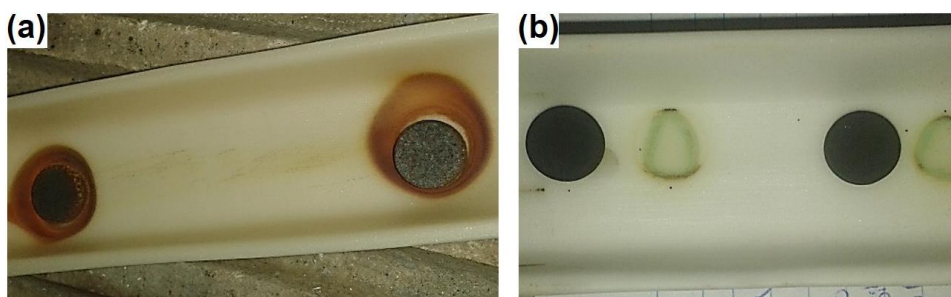


Figura 4.5. Compactos procesados por (a) pulvimetalurgia de polvos convencional y (b) aleado mecánico, ambos fueron sinterizados a 1200°C.

En la tabla 4.2 se muestran las características de los compactos de polvo aleado mecánicamente con 0,8% de C antes y después de su consolidación. Se incluye un compacto de polvo con 0,4% de C consolidado mediante la técnica de compactación en tibio (a 500°C bajo una presión de 1145 MPa, el proceso se describe en la sección 2.4.2). La densidad en verde de los

compactos de polvo aleado mecánicamente es menor a la de los polvos sin alear ($6,62 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$, de la tabla 4.1). Durante el proceso de aleado mecánico, la molienda además de promover la distribución homogénea de los aleantes, también provoca un endurecimiento por deformación a las partículas de polvo. Las partículas más duras tienden a ceder menos ante las fuerzas de compactación, se oponen a la deformación disminuyendo los enlaces mecánicos y, por consiguiente, la densidad en verde. Por esta misma razón, se observa que la densidad en verde disminuyó con el aumento del tiempo de molienda. Mayores tiempos de molienda promueven mayor grado de aleación y de endurecimiento simultáneamente [11–13].

Tabla 4.2. Densidad de los compactos de polvo aleado mecánicamente antes y después de la consolidación. Se incluyen los valores de microdureza.

Muestra	Temperatura sinterización (°C)	Densidad en verde (g/cm^3)	Densidad sinterizado (g/cm^3) / (%) ¹	Microdureza (HV _{0.2})
0,4C_10h	CT	-	7,26 / 96,51	-
0,8C_10h	1200	5,75	6,70 / 89,13	361 ± 21,6
0,8C_20h	1200	5,51	6,86 / 91,25	378 ± 37,2

CT compactación en tibio a 500°C.

¹ densidad relativa frente a densidad teórica.

En cuanto a la densidad del compacto consolidado, se observa la tendencia contraria a la de la densidad en verde, la densidad aumenta con el incremento del tiempo de molienda. Más aún, la densidad aumentó considerablemente con la técnica de consolidación de compactación en tibio (96,51%) en comparación con el prensado uniaxial más sinterización (89,13%), para un mismo tiempo de molienda (10 h). La compactación en tibio hace posible alcanzar densidades de productos ferrosos tan altas como $7,4 \text{ g/cm}^3$, que es considerablemente mayor que la de piezas compactadas en frío y sinterizadas [14]. En este estudio la densidad observada fue de $7,26 \text{ g/cm}^3$.

La microdureza aumentó tenuemente con el incremento del tiempo de molienda, a medida que se logró una densidad mayor. Cabe resaltar que los valores de microdureza obtenidos para los dos tiempos de aleado mecánico (361 y 378 HV) doblan al valor que se reporta [15] para la composición de

referencia Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si procesada por fundición convencional, i.e. 186 HV.

4.2.3. Composición química.

El proceso de aleado mecánico mejoró la homogeneidad obtenida con respecto a la alcanzada por la pulvimetalurgia convencional. En la figura 4.6(a) y 4.6(b) se comparan imágenes por electrones retrodispersados que corresponden a la muestra procesada por pulvimetalurgia convencional con la mayor homogeneidad conseguida (R3 en la tabla 4.1) y a la muestra procesada por aleado mecánico con el menor tiempo de molienda y la menor temperatura de consolidación (0,4C_10h en la tabla 4.2).

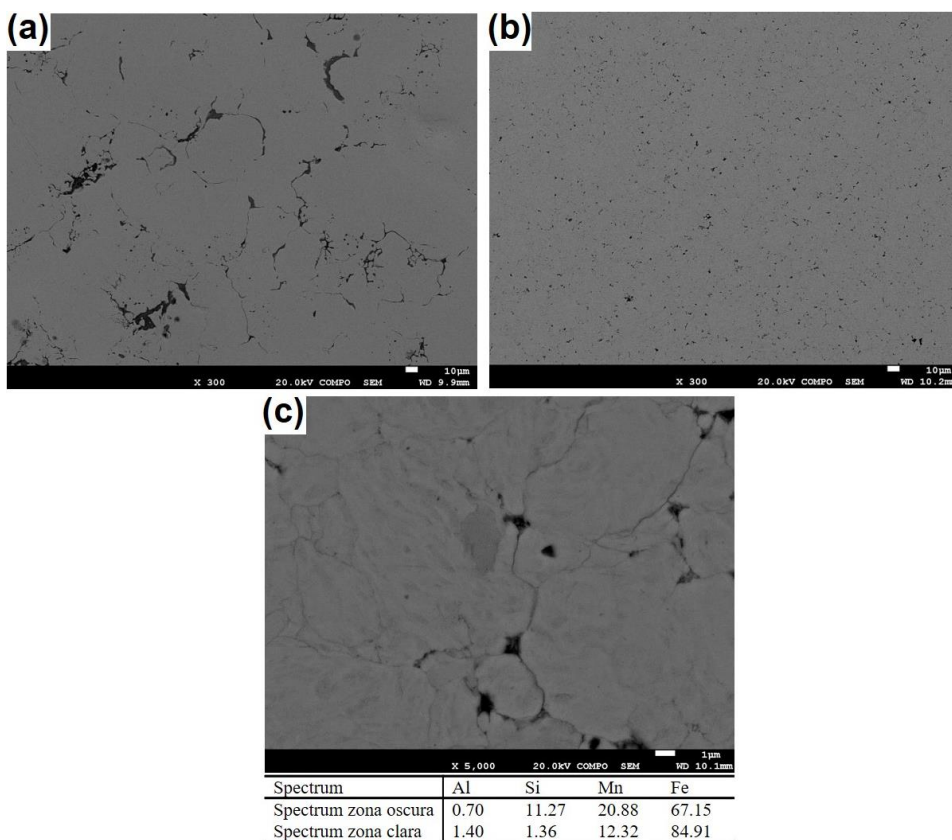


Figura 4.6. Imagen de electrones retrodispersados de compacto procesado (a) por pulvimetalurgia convencional y (b) (c) aleado mecánico más compactación en tibio.

Las características microestructurales son mucho más finas en la segunda con respecto a la primera. El proceso de aleado mecánico y compactación en tibio fue capaz de cerrar en gran medida la porosidad, los poros existentes son mucho más pequeños y redondeados. También se distinguen diferencias químicas en el aleado mecánico, pero sólo son perceptibles a partir de 1000 aumentos. En la figura 4.6(c) se muestra una imagen de molienda mecánica a 5000 aumentos, y se anexaron los análisis puntuales hechos en la zona oscura y clara. Al igual que sucedió en los análisis EDS de las muestras de pulvimetalurgia convencional, las zonas oscuras son ricas en silicio. Por otra parte, a pesar de que la distribución de los elementos aún no es completamente homogénea, el rango de concentraciones detectadas para todos los elementos disminuyó con respecto a la pulvimetalurgia convencional. Durante las primeras etapas del aleado mecánico las partículas de polvo tienen una estructura característica de capas que consisten de varias combinaciones de los constituyentes iniciales, orientadas al azar [11,12]. Esta estructura de capas se puede distinguir en la figura 4.6(c).

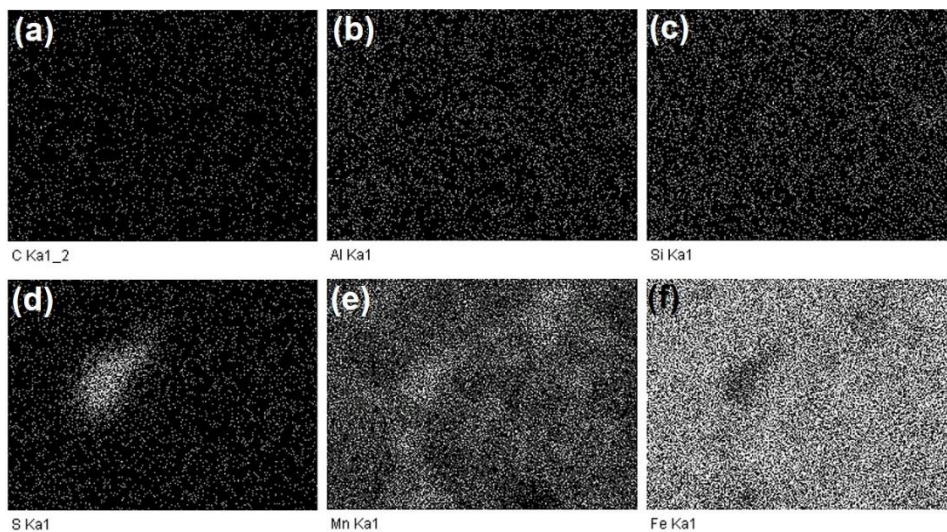


Figura 4.7. Mapeo de composición por EDS de muestra 0,4CA_10h mostrando la distribución de los elementos de (a) C, (b) Al, (c) Si, (d) S, (e) Mn y (f) Fe.

En la figura 4.7 se muestra un mapeo de área de la muestra con menor tiempo de molienda y menor temperatura de consolidación. El C, Al y Si

presentaron una dispersión homogénea en el área analizada, pero se detectó un sulfuro de manganeso (figuras 4.7(d) y 4.7(e)) y que el Mn está disperso de manera que tiende a concentrarse por zonas.

4.2.4. Difracción de rayos X.

Se analizaron por difracción de rayos X algunos de los compactos de polvo aleado mecánicamente. De acuerdo con el difractograma de la figura 4.8, el proceso de aleado mecánico más consolidación por compactación en tibio no fue capaz de lograr una aleación completa para estabilizar la austenita. Al igual que en el difractograma del sinterizado de mezcla de polvos sin alear (figura 4.4(b)), se encontraron todos los picos de difracción correspondientes a la austenita y ferrita, pero la ferrita se detecta con mayor intensidad que la austenita. En el aleado mecánico se difundió mejor el polvo de FeSi de manera que no se detectó en el difractograma, pero se formaron otros compuestos intermetálicos del tipo Al_9Mn y Al_8Mn_5 .

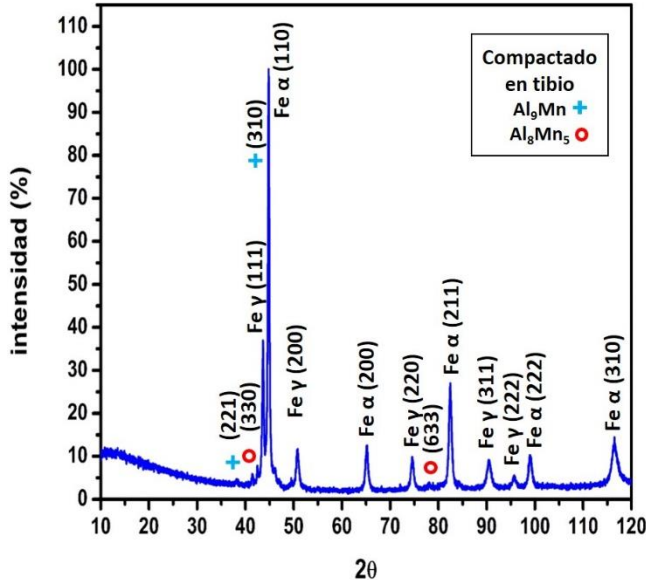


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de mezcla de polvos con 0,4% C aleados mecánicamente y consolidados por compactación en tibio.

Adicionalmente, se analizaron por rayos X los compactos de polvo aleado mecánicamente de composición 0,8C, durante 10 y 20 horas, antes y después de sinterizar (figura 4.9). En las muestras sin sinterizar, el proceso de aleado mecánico no fue suficiente para estabilizar la austenita, en el estado de compacto se detectaron todos los picos de difracción de la ferrita y solamente uno de la austenita, la situación no cambió con el aumento de tiempo de molienda. En la condición de sinterizado, se promovió la difusión de tal manera que ahora se detectan todos los picos de difracción de la austenita. Sin embargo, se sigue encontrando ferrita, aunque en menor proporción, ya que los picos que difractan a los ángulos de 64,5 99,06 y 116,54° desaparecieron. Jeon et. al [16] encontraron también este efecto, después de sinterizar los polvos aleados mecánicamente aumentó la intensidad de los picos de difracción de la austenita y se redujeron los de ferrita. Por su parte, el FeSi no se detectó en la condición de compactado, pero sí en la de sinterizado. Esto sugiere que, durante el proceso de aleado mecánico, el FeSi llega a distribuirse homogéneamente y difundir en la matriz. Pero las altas temperaturas aplicadas durante la sinterización revierten el efecto, provocando que se forme de nuevo el FeSi aunque en pequeñas proporciones. Un efecto similar fue reportado por Belaid et. al [17], después de moler polvos de Fe, Mn y grafito durante 24 h obtuvieron austenita, pero al tratar térmicamente el polvo a 600°C se revirtió el efecto, la austenita regresó a ser ferrita.

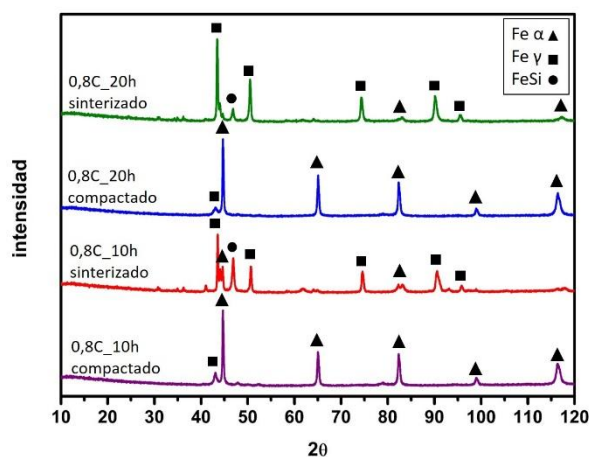


Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos X de mezcla de polvos 0,8C aleada mecánicamente durante 10 y 20 horas, antes y después de sinterizar.

4.2.5. Conclusiones.

Los parámetros de proceso utilizados no fueron suficientes para lograr estabilizar por completo la estructura austenítica, en su lugar, se obtuvo una microestructura compleja formada por austenita, ferrita y FeSi, además de algunos compuestos intermetálicos, que está fuera de los objetivos de esta tesis. Yoon et. al [18] tampoco tuvieron éxito en conseguir una estructura completamente austenítica, para un contenido de Mn del 12% y tiempos de molienda de 5 horas obtuvieron una estructura mayormente ferrítica, con algo de austenita y en menor cantidad cementita. Sin embargo, Jeon et. al [16] y Amini et. al [19] lograron estabilizar la austenita por completo después de 24 horas de molienda en una composición Fe-15Mn-3Al-3Si, y después de 192 horas de molienda en una composición Fe-32Mn-6Si.

Los difractogramas de la figura 4.9 sugieren que con el aumento del tiempo de molienda se tiende a estabilizar la austenita. Para el sinterizado de polvo aleado mecánicamente por 20 horas aumentaron la intensidad de los picos de austenita, disminuyó la intensidad del pico de FeSi y no difractó el pico de ferrita correspondiente al ángulo de $44,3^\circ$, en comparación con el difractograma de 10 horas. Si se aumenta el tiempo del proceso de aleado mecánico, es probable que se logre estabilizar la austenita tal y como sucedió en los estudios de Jeon et. al [16] y Amini et. al [19]. Sin embargo, aumentar el tiempo de molienda implica la necesidad de incrementar la cantidad de agente controlador del proceso (cera EBS). Para la mezcla de polvos con 0,8% de C, el tiempo de molienda máximo posible sin soldadura en frío excesiva fue de 20 horas. A medida que se aumente la cantidad de cera EBS, se incrementará la cantidad de C en la mezcla de polvos, alejándose de la composición nominal que se intenta reproducir.

Para complementar la línea de estudio, se preparó adicionalmente una composición sin Al, cuyos resultados se reportan en [20]. Eliminar el aluminio de la mezcla hizo posible aumentar el tiempo de molienda a 25 horas sin problemas de soldadura en frío excesiva para la misma cantidad de cera (que genere una composición con 0,8% C). Posiblemente el

aluminio promueve el endurecimiento por solución sólida, acelerando el proceso de soldadura en frío. Para 25 h de molienda, desaparecieron las señales de ferrita y FeSi. Sin embargo, al hacer un acercamiento en el patrón de difracción, se detectaron señales débiles de segundas fases en el rango angular de 23 a 42°, las cuales se muestran en la figura 4.10(a). Estas segundas fases no mostraron algún cambio con el tiempo de molienda. Asimismo, al analizar por EBSD la muestra sinterizada de polvo aleado mecánicamente por 25 h, hubo algunas zonas que no pudieron ser indexadas, que corresponden a las regiones de color negro en la figura 4.10(b). El análisis EBSD fue programado para indexar exclusivamente austenita (Fe FCC), por lo que las zonas de color negro pertenecen a una(s) fase(s) distinta(s). Estos resultados se confirmaron por análisis EDS, la matriz tiene una composición aproximada de 18% de Mn con pequeñas cantidades de Si, pero se encontraron zonas con gran contenido de oxígeno y cantidades variables de Fe, Mn y Si.

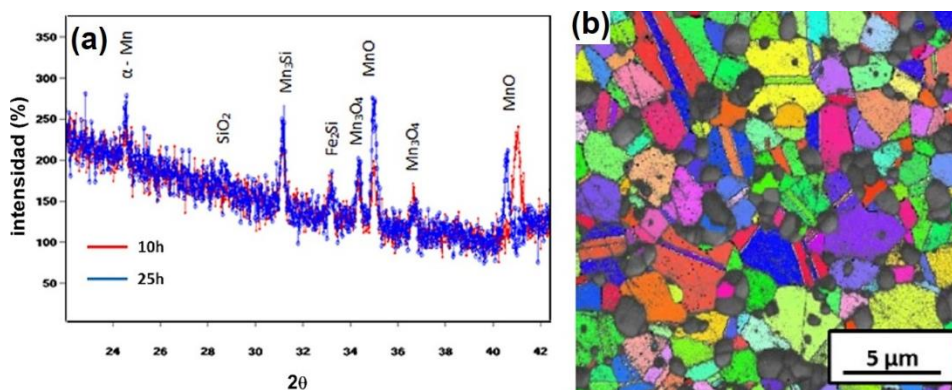


Figura 4.10. (a) Ampliación del patrón de difracción de Rayos X de la composición aleada mecánicamente sin Al, se detectó la presencia débil de segundas fases. (b) Imagen EBSD de polvo molido por 25 h compactado y sinterizado [20].

El proceso de aleado mecánico hizo posible obtener una composición en su mayoría austenítica. Por la técnica de EBSD se confirmó que se desarrolló una matriz de granos austeníticos equiaxiales, con maclas de recocido en su interior, la cual es la microestructura típica de los aceros TWIP [21–23]. También es interesante que se desarrolló una estructura de grano muy fino, de $4 \pm 2 \mu\text{m}$, a pesar de la alta temperatura del tratamiento de sinterización (1200°C), lo cual explica el notable aumento de dureza

encontrado con respecto al valor reportado para el acero procesado por fundición convencional. Sin embargo, además de la fase austenítica, se originaron otras fases como ferrita, FeSi, óxidos de Mn, óxidos de Si y compuestos intermetálicos del tipo Fe-Si, Mn-Si y Al-Mn. No se detectó una oxidación general de la muestra, como sucedió en el caso de pulvimetalurgia convencional, por lo que se sugiere que el origen de los óxidos detectados se debe a un proceso de oxidación selectiva del manganeso y silicio. Este problema ha sido descrito anteriormente en aceros TWIP obtenidos por fundición convencional [24], donde se ha detectado incluso durante los tratamientos de recocido en atmósferas reductoras N_2-10H_2 , y en las zonas empobrecidas de Mn ocurrió la transformación $Fe-\gamma \rightarrow Fe-\alpha$.

Es imprescindible obtener una microestructura completamente austenítica para generar el efecto TWIP. Los resultados obtenidos por aleado mecánico son mucho más alentadores que los obtenidos por pulvimetalurgia convencional, pero sigue existiendo el problema de no generar una estructura 100% austenítica. Aumentar el tiempo de molienda podría estabilizar la austenita, pero al mismo tiempo se pueden presentar problemas por contaminación cruzada, y no hay evidencia de que las segundas fases detectadas por difracción de rayos X de intensidad débil desaparezcan con el tiempo de molienda, por lo que se generarían microestructuras muy complejas. Se descartó esta ruta.

Bibliografía.

- [1] German, R. M. *Powder metallurgy of iron and steel*. (Wiley, 1998).
- [2] Molera Solá, P. *Introducción a la pulvimetalurgia*. (Ediciones Bellaterra, S. A., 1977).
- [3] Ruiz Prieto, J. M., García Cambronero, L., Torralba, J. M. & Velasco, F. *Manual de pulvimetalurgia*. (1999).
- [4] Rama Rao, P. & Kutumbarao, V. V. Developments in austenitic steels containing manganese. *Int. Mater. Rev.* **34**, 69–86 (1989).
- [5] Šalák, A. & Selecká, M. *Manganese in powder metallurgy steels*.

- (Cambridge International Science Publishing Ltd., 2012).
- [6] Muramatsu, Y. Production of high alloyed steels by powder metallurgy methods. *J. Japan Inst. Met. Mater.* **44**, 1341–1349 (1980).
- [7] Felguera Jiménez, J. L. Procesado de aceros TWIP mediante tecnologías pulvimetalúrgicas. TFG. UCLM. Ciudad Real, España (2017).
- [8] Tejedor, R., Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J. A., Caro, J. & Cabrera, J. M. Influence of the carbon content on the strain rate sensitivity of nanocrystalline steels. *Scr. Mater.* **59**, 631–634 (2008).
- [9] Sicre-Artalejo, J. *et al.* Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **47**, 305–310 (2008).
- [10] Hryha, E., Dudrova, E. & Nyborg, L. Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese. *Metall. Mater. Trans. A* **41**, 2880–2897 (2010).
- [11] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
- [12] Murty, B. S. & Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.* **43**, 101–141 (1998).
- [13] Suryanarayana, C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. *Research* **2019**, 17 (2019).
- [14] ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications*. (ASM International, 1998).
- [15] Mejía, I., Bedolla-Jacuinde, A. & Pablo, J. R. Sliding wear behavior of a high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb. *Wear* **301**, 590–597 (2013).
- [16] Jeon, J., Nam, S., Kang, S., Shin, J. & Choi, H. Mechanical behavior of ultrafine-grained high-Mn steels containing nanoscale oxides produced by powder technology. *Mater. Des.* **92**, 73–78 (2016).
- [17] Belaid, L. *et al.* Structural and Mechanical Properties of Nanostructured Fe-Mn-C Alloys Prepared by Mechanical Alloying. *J. Nano Res.* **52**, 80–87 (2018).
- [18] Yoon, S., Kang, S., Choi, Y., Choi, H. & Lee, S. J. Effect of relative density on microstructure and mechanical properties of Fe-12Mn-0.2C alloy fabricated by powder metallurgy. *Powder Technol.* **298**, 106–111 (2016).
- [19] Amini, R., Shamsipoor, A., Ghaffari, M., Alizadeh, M. & Okyay, A. K. Phase transformation during mechano-synthesis of nanocrystalline/amorphous Fe-32Mn-6Si alloys. *Mater. Charact.* **84**, 169–174 (2013).

- [20] Badjoonauth, J. Development of sintered steels with TWIP effect. TFM. UPC. Barcelona, España (2017).
- [21] De Cooman, B. C., Kwon, O. & Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. *Mater. Sci. Technol.* **28**, 513–527 (2012).
- [22] Chen, L., Zhao, Y. & Qin, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **26**, 1–15 (2013).
- [23] Li, D. Z., Wei, Y. H., Xu, B. S., Hou, L. F. & Han, P. D. Development in fundamental research on TWIP steel used in automobile industry. *Ironmak. Steelmak.* **38**, 540–545 (2011).
- [24] Gong, Y. F. & De Cooman, B. C. Selective oxidation and sub-surface phase transformation of twip steel during continuous annealing. *Steel Res. Int.* **82**, 1310–1318 (2011).

5. MOLIENDA MECÁNICA.

De acuerdo a los resultados obtenidos del proceso de aleado mecánico, el uso de mezclas de polvos elementales y de aleaciones maestras complica demasiado la microestructura al dar lugar a la formación de una gran variedad de fases. Sin embargo, los efectos producidos por el proceso de molienda tales como mejoras en la densidad relativa y en la microdureza se relacionan directamente a los objetivos principales de este estudio.

El empleo de un polvo prealeado brindará la ventaja que desde un inicio se cuenta con una microestructura completamente austenítica, condición imprescindible para esta investigación. Además, en los elementos con alta afinidad por el oxígeno hay una reducción de su reactividad química [1], así se podría mitigar o incluso anular el fenómeno de oxidación selectiva observado en el aleado mecánico. Otra ventaja de reducir la afinidad química del Mn [2] es que su sublimación será menos significativa y habrá menos pérdidas de este elemento.

Se realizaron moliendas mecánicas de polvo prealeado de composición Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si, con 0,6 y 0,8% en peso de agente controlador del proceso añadido (cera EBS), en un rango de 15 a 35 h de molienda y con dos diferentes relaciones bolas:polvo. El polvo molido se consolidó por compactación en tibio.

5.1. Molienda mecánica.

La evolución del proceso de molienda mecánica se evaluó mediante la extensión de la soldadura en frío en los recipientes y bolas de molienda y a través de las morfologías desarrolladas.

5.1.1. Soldadura en frío.

Los polvos molidos durante 15 horas no presentaron soldadura en frío. A medida que se aumentó el tiempo de molienda y dependiendo de la cantidad de cera añadida, aumentó la extensión de la soldadura en frío. Fue más severa en los polvos con menor cantidad de cera, para un mismo tiempo de molienda.

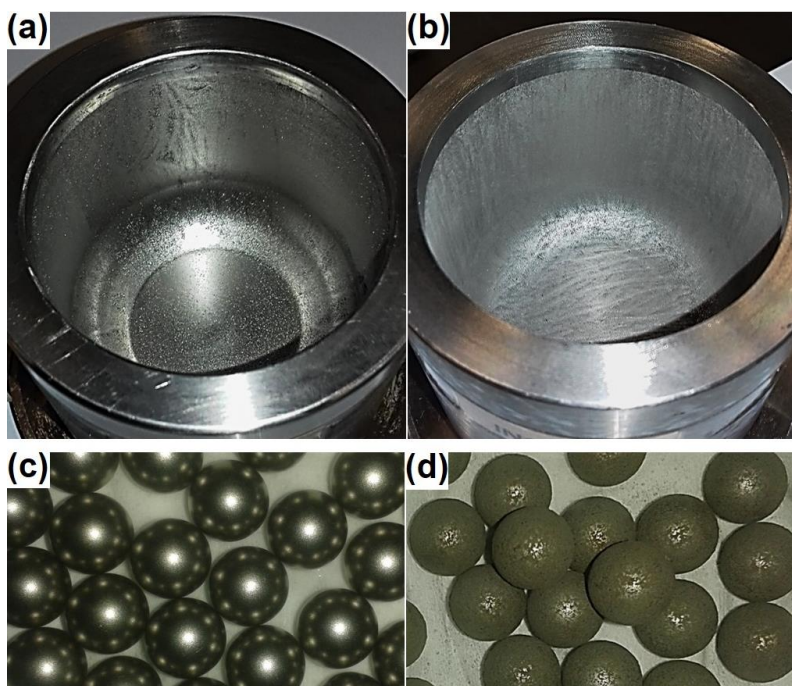


Figura 5.1. Recipientes y bolas de molienda con (a) (c) poca o nula, y (b) (d) severa soldadura en frío.

En la figura 5.1 se muestran los dos extremos, cuando ocurrió poca o nula soldadura en frío, y cuando ésta fue severa. Cuando la soldadura en frío es leve, en las paredes del recipiente de molienda se encuentra muy poca o nula cantidad de polvo (figura 5.1(a)), al pasar una cucharilla sobre las superficies se trae consigo la mayoría del polvo, y las bolas de molienda se limpian fácilmente (figura 5.1(c)), con una sacudida se cae el polvo adherido a su superficie. Cuando la soldadura en frío es excesiva, la gran mayoría del polvo molido queda soldado a las paredes internas del recipiente de molienda (figura 5.1(b)) y a las bolas de molienda (figura

5.1(d)). Al pasar la cucharilla, no se trae consigo el polvo porque está soldado, no adherido. Esta situación es perjudicial porque se reduce considerablemente la cantidad de polvo molido que se puede recuperar de la molienda, además del daño que se ocasiona a los recipientes y bolas que, dependiendo de la extensión de la soldadura, podrían necesitar un maquinado.

5.1.2. Morfología del polvo molido.

5.1.2.1. *Relación bolas:polvo 27 a 1.*

En el polvo con 15 h de molienda y 0,8% de cera, nombrado 15h08C (figura 5.2(b)) se observa que el polvo, inicialmente esférico, ha sido medianamente aplanado como consecuencia de los impactos sufridos durante el proceso de molienda, produciendo cilindros de distintas alturas, conocido como forma de moneda. Para el mismo tiempo de molienda y 0,6% de cera, referido como 15h06C (figura 5.2(a)) se distinguen dos morfologías, laminar tipo hojuelas y granular con tendencia equiaxial, además de partículas de tamaño muy fino. La menor cantidad de cera generó impactos más energéticos, de manera que la morfología evolucionó de forma de moneda a hojuela, produciéndose mayor deformación. Las formas granulares pueden tener dos orígenes: son partículas que han recibido impactos equivalentes en direcciones opuestas, repetidamente, o son el resultado de la soldadura en frío de varias partículas de menor tamaño. Dado que la segunda se asocia a un grado de deformación severa, es más probable que las partículas observadas para este tiempo de molienda inicial se deban a la primera razón.

En el polvo con 20 horas de molienda (figura 5.2(c) y 5.2(d)) parece que no se aumentó el grado de deformación con respecto al de 15 horas. Para 20 h y 0,8% de cera, denominado polvo 20h08C (figura 5.2(d)) se encuentran las mismas morfologías de moneda, algunas pocas partículas evolucionaron a hojuelas, pero en general la situación es muy similar a la observada para el polvo 15h08C. En el polvo molido durante 20 h con 0,6%

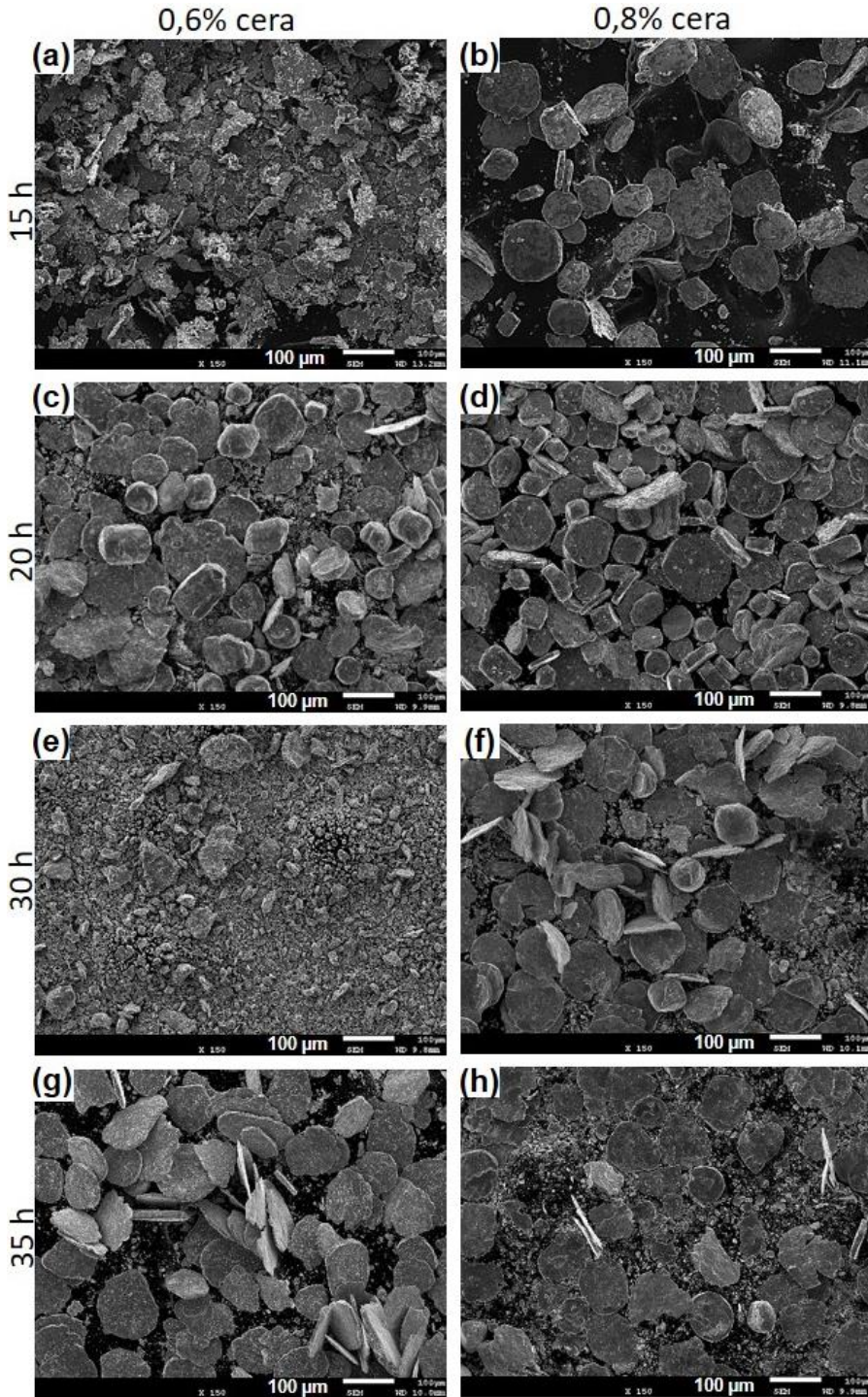


Figura 5.2. Morfología de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, (a) 15h06C, (b)15h08C, (c) 20h06C, (d) 20h08C, (e) 30h06C, (f) 30h08C, (g) 35h06C y (h) 35h08C.

de cera, nombrado 20h06C (figura 5.2(c)) aumentó la fracción de partículas con morfología de hojuelas, así como también la cantidad de partículas de polvo muy fino en comparación con 20h08C, indicando que la molienda fue más agresiva en el primer polvo. Sin embargo, la morfología de moneda sigue presente, la cual ya no se observó en el polvo 15h06C.

En el polvo molido durante 30 horas se observa que aumentó el grado de deformación. Con 0,8% de cera, polvo denominado 30h08C (figura 5.2(f)) se aumentó la fracción de partículas con morfología de hojuela y de partículas muy finas en comparación con 20 h de molienda (20h08C), obteniendo una situación similar a la observada en el polvo 20h06C. En el polvo con 30h de molienda y 0,6% de cera, nombrado 30h06C (figura 5.2(e)) se distingue un gran cambio en la morfología de las partículas, las moneda y hojuelas han desaparecido por completo y han dado lugar a partículas granulares de tamaño muy fino, algunas de ellas se han aglomerado formando partículas de mayor tamaño.

En el polvo molido por 35 horas ocurrieron dos situaciones diferentes. Con 0,8% de cera, referido como polvo 35h08C (figura 5.2(h)), se intensificó el proceso de deformación en comparación con 30h y misma cantidad de cera (30h08C). Las formas de moneda casi han desaparecido, hay muchas partículas con morfología de hojuelas y estas se han fragmentado, provocando un considerable aumento en la fracción de partículas de tamaño muy fino. Por su parte, en el polvo con 0,6% de cera denominado 35h06C (figura 5.2(g)) ocurrió una deformación menor en comparación con el de 30 h y misma cantidad de cera (30h06C). Predomina la morfología de partículas laminadas, sin llegar a ser hojuelas finas, y es poca la cantidad de polvo fragmentado de tamaño de partícula pequeño.

5.1.2.2. Relación bolas:polvo 36 a 1.

En la figura 5.3 se muestra la evolución de la morfología del polvo molido con el tiempo de molienda, que tiene una relación bolas:polvo 36 a 1 y 0,6% de cera. A pesar de que se ingresó la misma cantidad de polvo

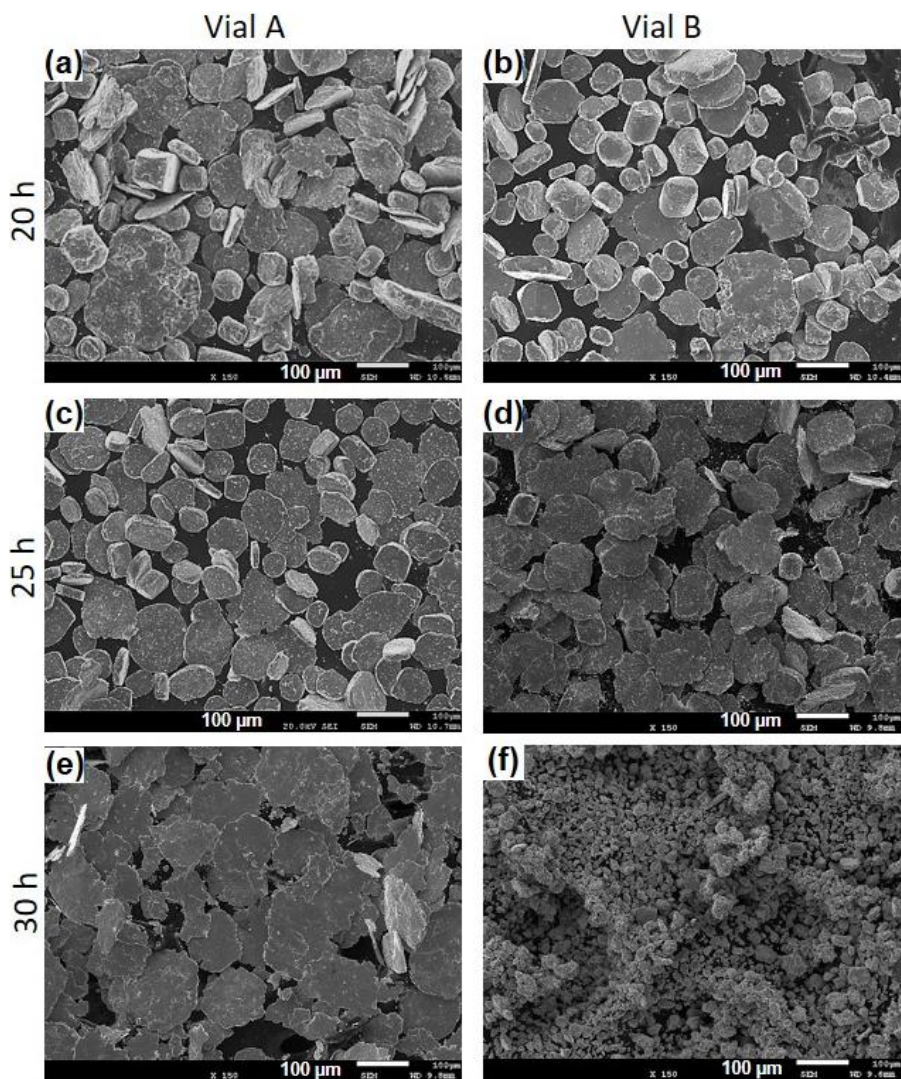


Figura 5.3 Morfología de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1 y 0,6% de cera, (a) 20h_A, (b)20h_B, (c) 25h_A, (d) 25h_B, (e) 30h_A, (f) 30h_B.

prealeado, de cera, y de bolas en los recipientes de molienda (viales) A y B, el polvo obtenido fue diferente en cada vial. Para 20 horas de molienda, no se observaron diferencias significativas entre los polvos obtenidos del vial A (figura 5.3(a)) y vial B (figura 5.3(b)), denominados polvo 20h_A y 20h_B, respectivamente. Pero para 25 y 30 horas de molienda, los polvos del vial B (figura 5.3(d) y 5.3(f)) sufrieron mayor deformación en comparación con los del vial A (figura 5.3(c) y 5.3(e)), para un mismo

tiempo de molienda. Esta diferencia puede ser explicada en términos de contaminación por oxígeno, que tiende a fragilizar el material.

5.1.2.3. Mecanismo de molienda mecánica.

En general, en ambas relaciones bolas:polvo se observó que la deformación del polvo se intensificó con el aumento del tiempo de molienda. Esta evolución fue menos progresiva en el polvo con relación bolas:polvo 27 a 1 y 0,6% de cera añadida. En cuanto a la cantidad de cera, se consiguió un estado de mayor deformación del polvo con la menor cantidad (0,6%) para un mismo tiempo de molienda (35h de molienda fue la única excepción). Así, se observó un estado de deformación similar entre los polvos 20h06C y 30h08C, aunque el primero tuvo un tiempo de molienda considerablemente menor. Una mayor cantidad de agente controlador de proceso es más efectiva para evitar la excesiva soldadura en frío en los recipientes y bolas de molienda, pero la lubricidad también reduce el grado de deformación plástica de las partículas de polvo en cada impacto [3]. Por otro lado, se observa que al aumentar la relación bolas:polvo de 27:1 a 36:1, se obtiene mayor dispersión del tamaño y formas de las partículas, para un mismo tiempo de molienda. Asimismo, disminuye la cantidad de partículas fragmentadas de tamaño muy fino. Este efecto se ha observado en la molienda de polvo de Fe puro [4], pero con el aumento de la velocidad de molienda.

Durante las primeras etapas de deformación, el polvo cambia de esférico a forma de moneda, las partículas se aplanan cada vez más con los impactos continuos entre las bolas y paredes del recipiente hasta convertirse en hojuelas o finas láminas. Hasta este punto, toda la energía transmitida al polvo ha originado su deformación plástica, pero la continua deformación ha producido un endurecimiento tal que las hojuelas se han vuelto frágiles. Los impactos posteriores provocan la rotura de las hojuelas frágiles, originando las partículas de tamaño muy fino. Después, las partículas fracturadas se aglomeran entre sí mismas y sobre las hojuelas frágiles, donde ocurren procesos de soldadura en frío. Cuando se alcanza un equilibrio entre los procesos de rotura y soldadura en frío, se obtiene un

polvo de morfología granular, con tendencia equiaxial y de tamaño de partícula más fino que el polvo inicial. Este es el estado que se desea alcanzar, pues es cuando el polvo ha alcanzado su máximo endurecimiento [5,6] y al mismo tiempo las partículas adquieren una morfología favorable para la compactación posterior [7].

Suryanarayana [6], Amador y Torralba [7] y Rodríguez et. al [8] reportan que en las etapas iniciales de la molienda la fuerza de los impactos deforma plásticamente las partículas de polvo, produciendo endurecimiento y fractura. Las nuevas superficies suelen soldarse entre sí y crear partículas de mayor tamaño. En este estudio no se observó que las partículas recién deformadas, con forma de moneda, se soldaran entre sí. Una posible explicación es la habilidad que tiene este material de soportar grandes niveles de deformación, por lo que toda la energía transmitida al polvo se gastó en su deformación plástica.

Con la deformación continuada [6–8], aumenta el endurecimiento por deformación de las partículas, se fracturan y los fragmentos generados reducen cada vez más su tamaño. En esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura en frío, por lo que refina el tamaño de partícula (situación observada en la figura 5.2(h)). Después de un determinado tiempo se alcanza un estado de equilibrio entre la soldadura y la fractura, los tamaños de partícula más gruesos y finos tienden a un estado intermedio y se alcanza un nivel de saturación de la dureza de las partículas. Safaie et. al [9] y Belaid et. al [10] reportan la misma evolución morfológica de laminar a equiaxial para las etapas iniciales y finales de la molienda de un acero Fe-30Mn, y Fe-13Mn-1,2C, respectivamente.

De acuerdo con las morfologías observadas, el estado de equilibrio entre rotura frágil y soldadura en frío deseables solamente se logró en los polvos con 30h de molienda y 0,6% de cera, i.e. 30h06C (figura 5.2(e)) y 30h_B (figura 5.3(f)). El polvo molido por mayor tiempo y con mayor cantidad de cera, 35h08C estuvo cerca de alcanzar ese estado. En la figura 5.4(a) se muestra el polvo 30h06C, la gran dispersión de tamaños de partícula se debe a que las partículas mayores fueron formadas por la soldadura en frío

de las partículas fragmentadas, lo cual se confirma en la figura 5.4(b), las líneas con apariencia de fracturas observadas en el interior de las partículas pertenecen a los límites de las partículas fragmentadas originales que se han soldado.

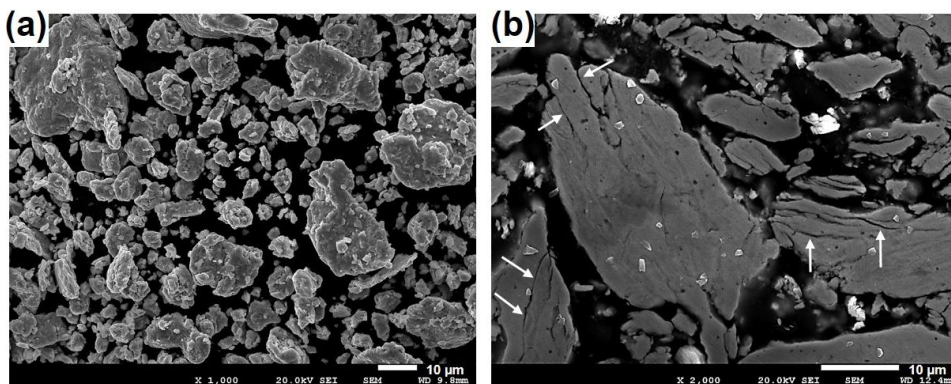


Figura 5.4. (a) Polvo con rotura frágil y soldadura en frío, en (b) se aprecia la sección transversal de las partículas, las flechas señalan los límites de las partículas soldadas.

5.2. Consolidación (compactación en tibio).

En la consolidación de polvos aleados mecánicamente (sección 4.2.2) se demostró que la densidad del compacto aumenta notablemente cuando se utiliza la técnica de consolidación en tibio en comparación con compactación en frío y sinterización. Es de particular interés utilizar esta técnica para consolidar los polvos molidos mecánicamente, ya que el proceso ha provocado un gran endurecimiento de estos, en consecuencia, la compactación en frío por sí misma no será capaz de lograr altos niveles de densificación. Adicionalmente se realizaron compactos en tibio de polvo sin moler, como punto de referencia de la condición inicial. Los compactos obtenidos por este proceso de consolidación no presentaron óxidos detectables a simple vista en su superficie ni en la de los materiales que lo contuvieron, como ocurrió en los compactos obtenidos por pulvimetalurgia convencional y aleado mecánico (figura 5.5).

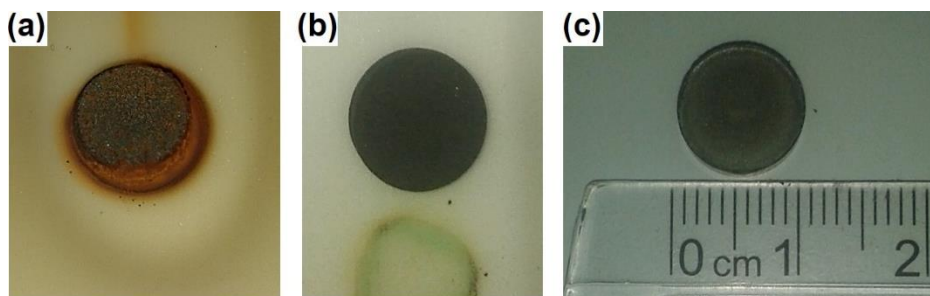


Figura 5.5. Compactos obtenidos por (a) pulvimetalurgia convencional, (b) aleado mecánico y (c) molienda mecánica.

5.2.1. Densidad relativa.

En la figura 5.6 se muestran los resultados de densidad relativa obtenida para los polvos consolidados por compactación en tibio. En los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 (figura 5.6(a)) se muestra que en la mayoría de los casos, se logró una mayor densidad relativa cuando se agregó un 0,6% de cera. Los compactos de polvo inicial alcanzaron una densidad relativa alta, de 98,1%. Al ser polvo sin moler, es un material muy dúctil que durante la compactación no presentó una gran resistencia a ser deformado, por lo que se redujo su porosidad considerablemente. Con 15 horas de molienda la densidad relativa disminuyó en comparación al polvo sin moler, a 96,7 y 95,5% para contenidos de 0,6 y 0,8% de cera, respectivamente. Al aumentar la deformación y, por lo tanto, el endurecimiento del polvo, este cede menos ante las fuerzas de compactación. Sin embargo, esta reducción no es dramática debido al reblandecimiento ocasionado durante la compactación en tibio. A 30 horas de molienda se mantuvo la densidad relativa para 0,6% de cera. La reducción de la densidad media y la gran dispersión de valores para 0,8% de cera se explica por su morfología de láminas menos favorable para la compactación por su pobre capacidad de empaquetamiento [7], estas se han endurecido, pero no lo suficiente para ser frágiles y ceder durante el prensado. A 35 horas de molienda incrementa la densidad. El hecho de que la densidad obtenida para 0,6% de cera sobrepase ligeramente el 100% es indicativo de que ha ocurrido contaminación cruzada del polvo, su origen es el material del recipiente y/o de las bolas de molienda. A medida que

aumenta el tiempo de molienda la contaminación cruzada se vuelve un poco más grande. Cabe mencionar que no se consolidó el polvo molido durante 20 horas porque su morfología fue muy similar con respecto a 15 horas.

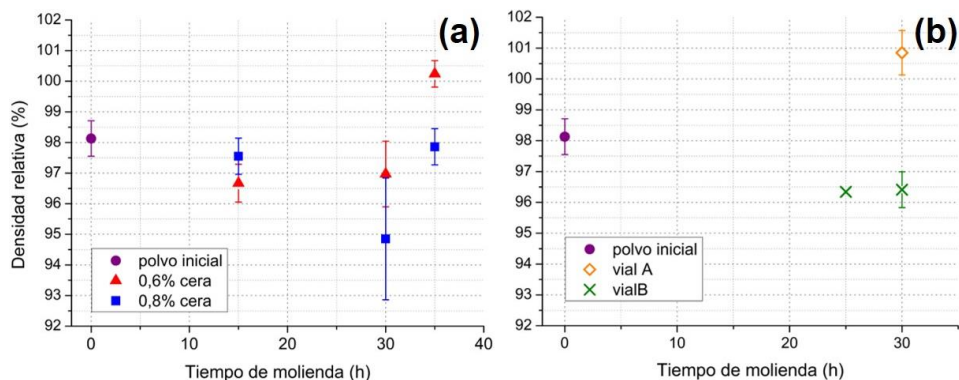


Figura 5.6 Evolución de la densidad relativa de los compactos en tibio con el tiempo de molienda para polvo molido con relación bolas:polvo (a) 27 a 1 y (b) 36 a 1.

En la figura 5.6(b) se muestran las densidades relativas de los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo de 36 a 1. De nuevo, la densidad relativa disminuyó para los compactos de polvo molido en comparación con el polvo sin moler, y en el tiempo de molienda máximo se alcanzó un valor de densidad que sobrepasa el 100%. Al considerar las morfologías, era de esperarse que el polvo del vial B molido durante 30 h alcanzara una mayor densidad que el vial A, porque el polvo equiaxial y pequeño (figura 5.3(f)) tiene mejores propiedades de empaquetamiento que las hojuelas (figura 5.3(e)). Cabe mencionar que se descartó el estudio de los polvos con 20 y 25 horas de molienda, porque el estado de mayor deformación (que es el objetivo) se logró con 30 horas. Se procesó un compacto de 25 h del vial B como punto de comparación para el efecto del tiempo de molienda.

En la figura 5.7 se muestran las superficies de los compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1. En el polvo inicial (figura 5.7(a)) aún prevalece la morfología esférica del polvo, se deformó sólo en su superficie durante la compactación. También se aprecian algunas partículas con huecos internos. Después de ser molido por 25 h (figura 5.7(b)) aumentó el

tamaño de partícula, se distinguen secciones transversales y longitudinales de las hojuelas. Después de 30 h de molienda se aprecia claramente el mayor grado de deformación de las partículas de polvo, y que la estructura obtenida en el vial B (figura 5.7(d)) es mucho más fina, pero con mayor porosidad que la del vial A (figura 5.7(c)), lo cual es coherente con la diferencia de densidad detectada entre los compactos de estos dos polvos. La alta densidad relativa del compacto del vial A se puede atribuir a la menor cantidad de poros en su estructura debido a que su dureza fue menor a la de los polvos molidos en el vial B, además de la presencia de contaminación cruzada.

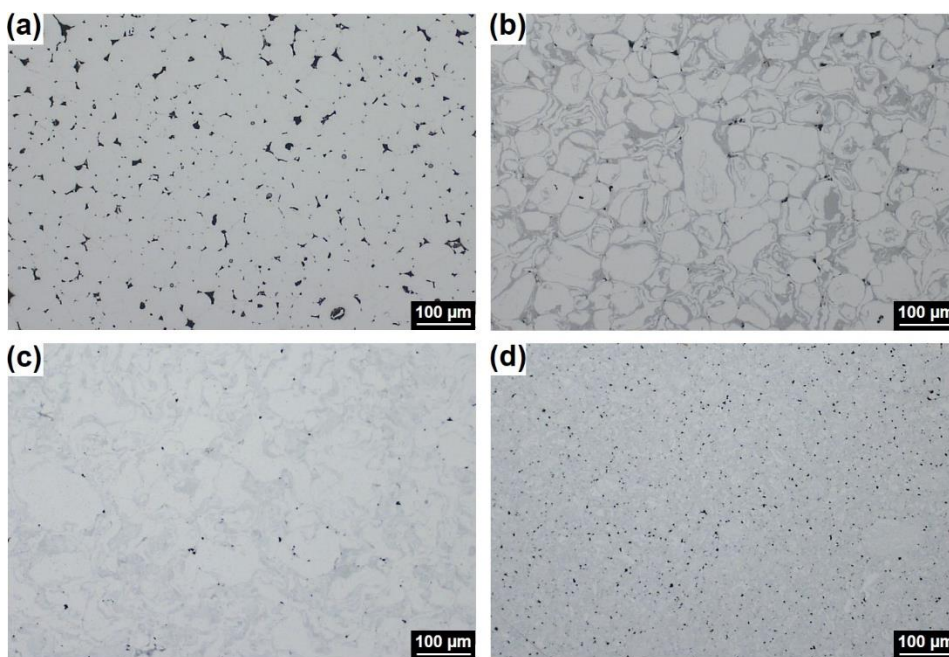


Figura 5.7. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de compactos de polvo (a) inicial, y molido con relación bolas:polvo de 36 a 1 por (b) 25 h en vial B, (c) 30 h en vial A y (d) 30 h en vial B.

A medida que aumentó la deformación, fue más predominante la microestructura lamelar o de capas que corresponden a diferentes láminas del polvo inicial, característica del proceso de molienda [5–7,11–13]. Con la extensión de la molienda, la microestructura se refina, disminuye el espaciado interlamelar y aumenta el número de capas [5–7,11]. En la figura

5.8 se compara la estructura laminar obtenida en el polvo molido que logró el estado de equilibrio entre fractura y soldadura en frío, después de ser compactado en tibio, y el polvo molido reportado en [6].

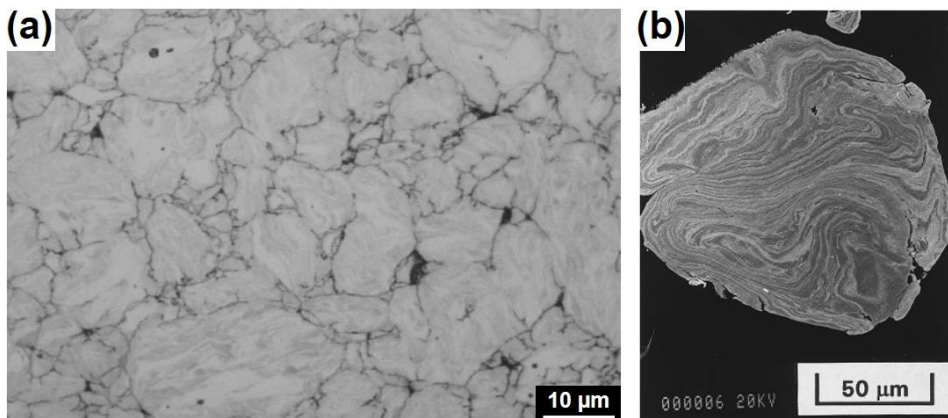


Figura 5.8. Comparación de estructuras lamelares. (a) Imagen de microscopio óptico del compacto de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1 durante 30 h e (b) imagen de microscopio electrónico de barrido de polvo molido Ag-Cu [6]

5.2.2. Microdureza.

En la figura 5.9 se muestran los valores de microdureza obtenidos en las superficies de los polvos molidos consolidados. Desde un inicio, el polvo sin moler tiene una microdureza notablemente mayor (i.e. 330 HV) a la que Mejía et. al [14] reportan para un acero TWIP de la misma composición procesado por fundición convencional, 186 HV. El proceso de atomización y la compactación en frío han producido cierto grado de endurecimiento en el material.

En los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 (figura 5.9(a)) se incrementó la microdureza del compacto con el aumento del tiempo de molienda hasta 30 horas. A 35 horas disminuyó la microdureza, de forma mucho más crítica en los compactos de polvo con 0,6% de cera. Esta tendencia de aumentar y después reducir es completamente opuesta a la de la densidad, lo cual es congruente, a mayor dureza se obtiene menor densidad porque se complica el proceso de

compactación. El aumento de densidad observado a 35 horas se podría explicar entonces por la reducción de microdureza del polvo molido. En general, se obtuvieron mayores valores de microdureza para las muestras molidas con 0,6% de cera.

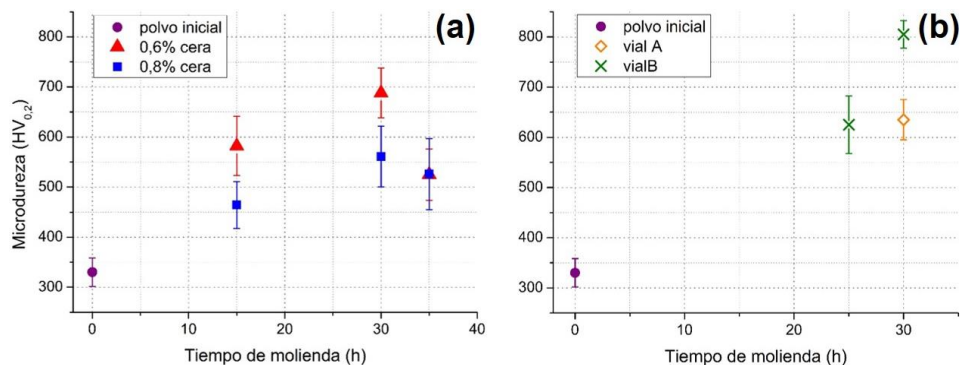


Figura 5.9. Evolución de la microdureza de los compactos en tibio con el tiempo de molienda para polvo molido con relación bolas:polvo (a) 27 a 1 y (b) 36 a 1.

En los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1 (figura 5.9(b)) también aumentó la microdureza con el incremento del tiempo de molienda. El polvo de molido durante 30 h en el vial B llegó al estado de equilibrio entre fractura y soldadura en frío, por lo cual es razonable que su dureza sea considerablemente mayor en comparación con la del polvo molido por el mismo tiempo sin llegar a ese estado (vial A).

Los valores máximos de microdureza registrados (688 y 805 HV) para cada relación bolas:polvo estudiada (27:1 y 36:1, respectivamente) corresponden a los polvos que llegaron al estado de equilibrio entre fractura y soldadura en frío. La microdureza fue mayor con el aumento de la relación bolas:polvo. El proceso de molienda fue capaz de incrementar la microdureza del compacto a más del doble de su valor inicial, en el material sin moler.

5.3. Tratamientos térmicos.

Durante los ensayos de microdureza, se observó que los consolidados obtenidos mediante el proceso de compactación en tibia a 500°C eran frágiles. En algunas ocasiones, la huella de indentación provocó la propagación de grietas a partir de los vértices. Adicionalmente, sucedió que al apretar un compacto de polvo inicial entre las mordazas del microdurómetro, este se fragmentó a la mitad a lo largo de su diámetro, como se muestra en la figura 5.10.



Figura 5.10. Compacto de polvo inicial roto durante el apriete de mordazas del microdurómetro.

5.3.1. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.

En la figura 5.11(a) se muestra la evolución de la microdureza de los compactos de polvo sin moler con la temperatura de tratamiento térmico. La microdureza disminuyó a un valor mínimo, y después aumentó con el incremento de temperatura de tratamiento térmico. La reducción de microdureza es mucho menos dramática que la que se observa para los polvos molidos, ya que el material inicial no tiene un tamaño de grano tan fino.

Se realizó un estudio inicial en los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 durante 15 horas, se aplicaron tratamientos térmicos de baja temperatura, 700 y 800°C y alta temperatura, 1150, 1200

y 1250°C. La primera evaluación de los tratamientos térmicos fue mediante la microdureza de los compactos, la segunda fue a través de los ensayos de microtracción, los cuales se discutirán en la sección 5.6. La evolución de la microdureza con la temperatura de tratamiento térmico del estudio inicial se muestra en la figura 5.11(b), se incluyen los datos de microdureza sin tratamiento térmico (situados a 0°C). Tal como se esperaba, la microdureza disminuye con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, ya que esta promueve el crecimiento del tamaño de grano.

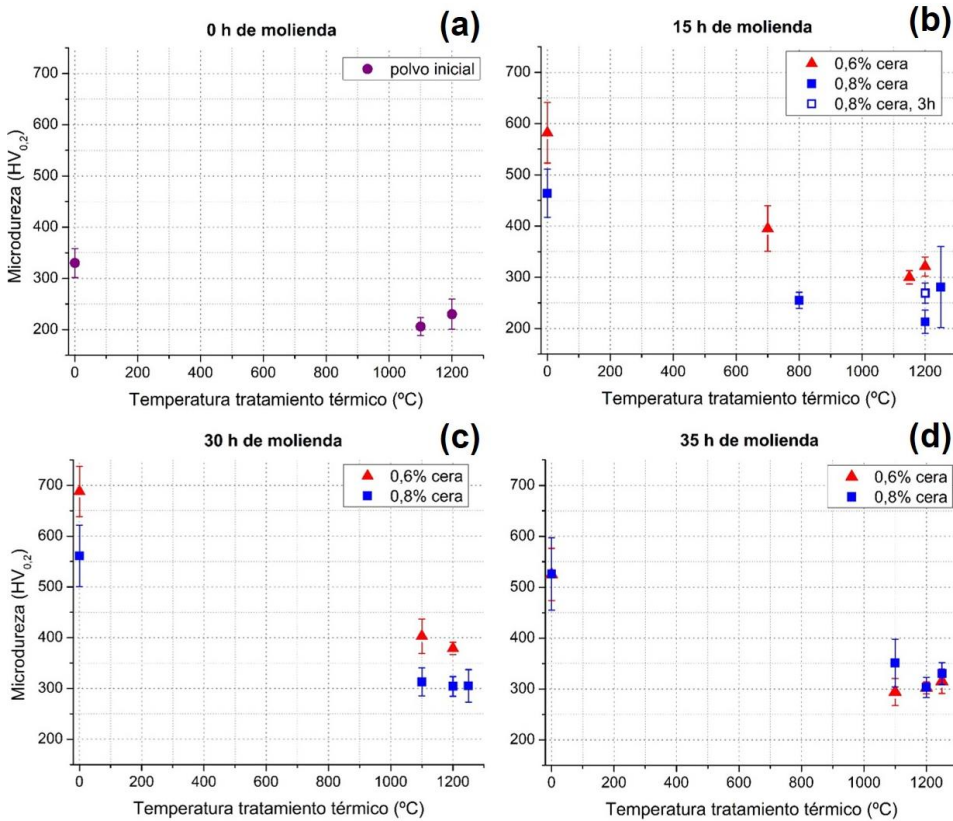


Figura 5.11 Evolución de la microdureza con la temperatura de tratamiento térmico, en los compactos de (a) polvo sin moler y de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 durante (b) 15, (c) 30 y (d) 35 horas.

El aumento de microdureza detectado en los tratamientos térmicos de alta temperatura se puede atribuir al hecho de que se ha promovido la consolidación del polvo, se han creado enlaces metalúrgicos entre las

partículas que mejoran las propiedades mecánicas del compacto en general. En la figura 5.12(a) se observa que en el tratamiento térmico de baja temperatura aún se conserva la microestructura laminar, pero en el tratamiento térmico de alta temperatura (figura 5.12(b)) se produjo un cambio en la microestructura, los límites de partícula de polvo que antes eran líneas continuas y bien definidas ahora han cambiado a una morfología nodular. Conforme a estos resultados, se definieron las temperaturas de tratamiento térmico: 1100, 1200 y 1250°C.

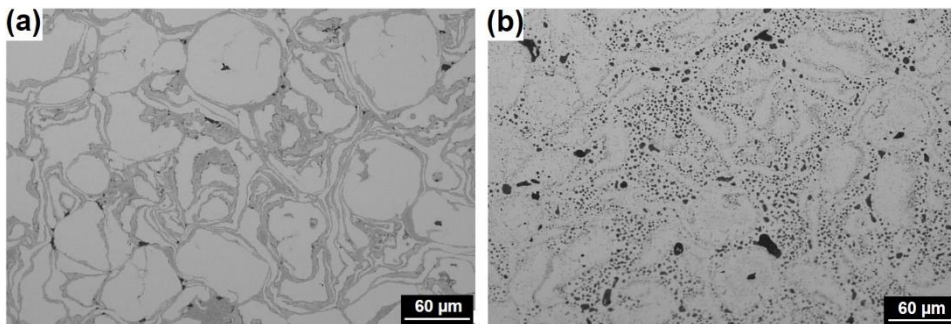


Figura 5.12. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo de 27 a 1 por 15h y 0,6% de cera con tratamiento térmico a (a) 700 y (b) 1150°C.

En el polvo con 30 horas de molienda (figura 5.11(c)) la microdureza nunca aumentó con el incremento de temperatura de tratamiento térmico, alcanzó su valor mínimo a 1150°C y después se mantuvo aproximadamente constante para las temperaturas posteriores. En el polvo molido durante 35 horas (figura 5.11(d)) se encuentra de nuevo que después de cierta temperatura la microdureza tendió a aumentar con el incremento de temperatura de tratamiento térmico.

El hecho de que los compactos de polvo con 30 horas de molienda fuera el único que no llegó a aumentar su microdureza con la temperatura de tratamiento térmico se puede atribuir a que fue el único en donde se alcanzó el estado de equilibrio entre la fractura y soldadura en frío durante la molienda.

En general, para una misma temperatura de tratamiento térmico y tiempo de molienda, en los compactos de polvo molido con 0,6% de cera se obtuvo un mayor valor de microdureza que en los compactos con 0,8% de cera. Por otro lado, los valores observados a 35 horas de molienda fueron muy similares para ambas cantidades de cera en cada temperatura de tratamiento térmico, ya que desde antes del tratamiento térmico ya tenían microdurezas semejantes.

5.3.2. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.

En la figura 5.13 se muestra la evolución de la microdureza con la temperatura de tratamiento térmico para los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1. Tanto con 25 horas de molienda (figura 5.13(a)) como con 30 horas (figura 5.13(b)) se redujo drásticamente la microdureza de los compactos con la temperatura de tratamiento térmico, y la caída fue más extrema en el polvo molido por 30 h en el vial B. De todas las condiciones estudiadas, fue en este polvo en donde se registró la mayor reducción en microdureza con la temperatura de tratamiento térmico, de 805 HV en la condición de compacto en tibio disminuyó hasta 261 HV con el tratamiento térmico a 1200°C. Este nivel de microdureza es similar al obtenido en los compactos molidos por 15 h con 0,8% de cera y tratado térmicamente a 800°C (i.e. 255 HV), y al de los compactos de polvo sin moler tratados a 1200°C (i.e. 230 HV).

Esta caída desmesurada en el valor de microdureza fue menos severa en el otro polvo que alcanzó el estado de equilibrio entre fractura y soldadura durante el proceso de molienda (30h06C). A pesar de que partió de un valor de microdureza menor sin tratamiento térmico (aprox. 117 HV menor), fue capaz de conservar un valor un poco más alto que el compacto con relación bolas:polvo 36 a 1 al ser tratada térmicamente a 1200°C (379 y 349 HV, respectivamente).

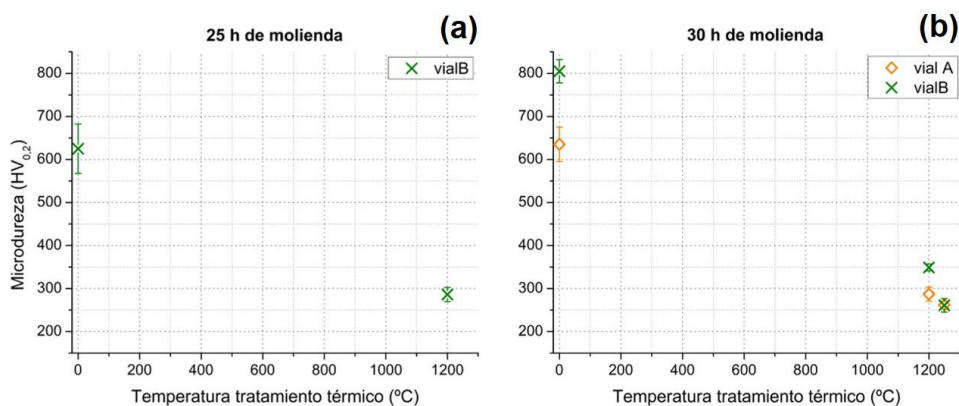


Figura 5.13 Evolución de la microdureza con la temperatura de tratamiento térmico, en los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 36 a 1 y 0,6% cera durante (a) 25 y (b) 30 horas.

En la figura 5.14 se muestra la evolución de la superficie de los compactos con el tratamiento térmico en los compactos con 30 h de molienda. En los compactos de polvo molido en el vial A al ser tratados térmicamente a 1200°C (figura 5.14(c)) se difuminaron los límites de partícula que se apreciaban sin tratamiento térmico (figura 5.14(a)) y a 1250°C se observa una microestructura aún más homogénea (figura 5.14(e)). En los compactos de polvo del vial B al ser tratados a 1200°C (figura 5.14(d)) aún se conserva una microestructura muy fina, pero las morfologías laminares han cambiado a nodulares (tal como se observó en los compactos de polvo 15h06C de la figura 5.12), y a 1250°C (figura 5.14(f)) se observa que ocurrió un crecimiento descomunal de la microestructura.

Es evidente que en el polvo del molido del vial B ha ocurrido algún fenómeno que no ocurrió en el polvo del vial A, a pesar de haber sido molidos y compactados bajo los mismos parámetros, las morfologías observadas son muy diferentes. Es necesario complementar el estudio con caracterizaciones microestructurales, así como con una caracterización mecánica por microtracción para evaluar el efecto de los tratamientos térmicos. Los valores de microdureza son útiles como una primera aproximación, pero por sí solos no es suficiente.

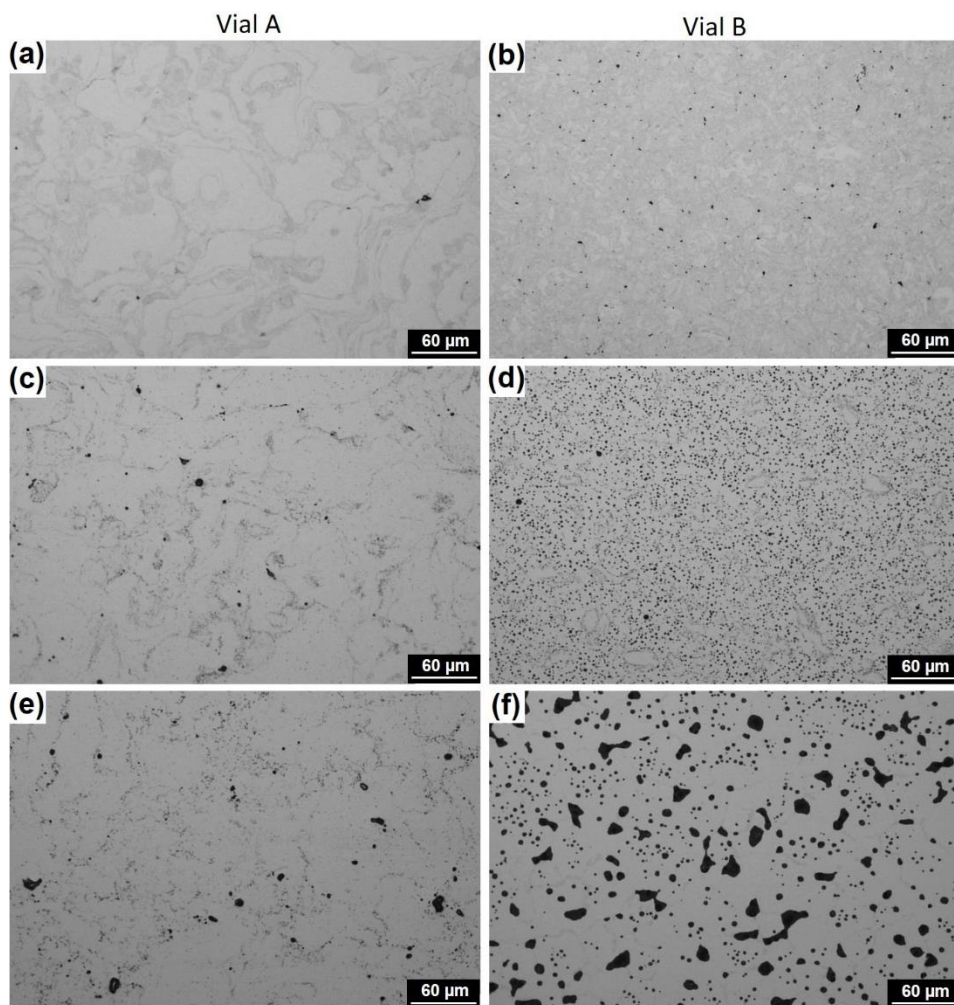


Figura 5.14 Imágenes de microscopía óptica de la superficie de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo de 36 a 1 por 30h en vial A y vial B (a) (b) sin tratamiento térmico, (c) (d) con tratamiento térmico a 1200 y (e) (f) a 1250°C, respectivamente.

En las tablas 5.1 y 5.2 se indican la nomenclatura y condiciones de procesado de los compactos de polvo molido mecánicamente producidos con relación bolas:polvo 27:1 y 36:1, respectivamente.

Capítulo 5: Molienda mecánica

Tabla 5.1. Nomenclatura de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1.

Tiempo de molienda (h)	Contenido de cera (%)	Tratamiento térmico (°C)	Muestra
0	0	0	PI sin TT
		1100	PI_TT1100
		1200	PI_TT1200
15	0,6	0	15h06C sin TT
		700	15h06C_TT700
		1150	15h06C_TT1150
		1200	15h06C_TT1200
	0,8	0	15h08C sin TT
		800	15h08C_TT800
		1200	15h08C_TT1200
1200		15h08C_TT1200-3h	
30	0,6	0	30h06C sin TT
		1100	30h06C_TT1100
		1200	30h06C_TT1200
	0,8	0	30h08C sin TT
		1100	30h08C_TT1100
		1200	30h08C_TT1200
35	0,6	1250	30h08C_TT1250
		0	35h06C sin TT
		1100	35h06C_TT1100
		1200	35h06C_TT1200
	0,8	1250	35h06C_TT1250
		0	35h08C sin TT
		1100	35h08C_TT1100
1200	0,8	1200	35h08C_TT1200
		1250	35h08C_TT1250

Tabla 5.2. Nomenclatura de compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1.

Tiempo de molienda (h)	Contenido de cera (%)	Vial	Tratamiento térmico (°C)	Muestra
25	0,6	B	0	25h_B sin TT
			1200	25h_B_TT1200
30	0,6	A	0	30h_A sin TT
			1200	30h_A_TT1200
			1250	30h_A_TT1250
		B	0	30h_B sin TT
			1200	30h_B_TT1200
1250	30h_B_TT1250			

5.4. Composición química.

5.4.1. Evolución de la composición química con la molienda.

Se detectó un contenido de carbono de 0,895% en el polvo molido (sin consolidar) con relación bolas:polvo 36 a 1 y 30 horas de molienda en el vial A (30h_A). Se asume que este es el límite de carbono máximo alcanzado, ya que es el polvo molido con las condiciones de molienda más energéticas y, por lo tanto, será el que difundió mejor en el polvo molido el carbono con origen de la cera EBS y de los recipientes y bolas de molienda. Durante el proceso, se ha incrementado la cantidad de carbono a más del doble de su valor inicial (0,335%).

En la tabla 5.3 se muestra los contenidos de oxígeno y nitrógeno de algunos de los polvos molidos. En general, la cantidad de oxígeno se incrementó exorbitantemente en comparación con el polvo sin moler (107 ppm). Para un mismo tiempo de molienda, se encontró una gran diferencia del contenido de oxígeno según el vial en el que se encontraba el polvo en el proceso de molienda, mientras que el nitrógeno se conserva en un valor similar. Por otro lado, aumentó la cantidad de oxígeno y nitrógeno con el incremento del tiempo de molienda. La contaminación por oxígeno puede tener dos orígenes, durante el proceso de molienda el oxígeno remanente en la atmósfera del vial difunde en el polvo molido, y durante la abertura de los viales después del proceso de molienda [4]. La notable diferencia de oxígeno detectada sugiere que, durante el proceso de molienda, en uno de los viales se introdujo mayor cantidad de oxígeno, ya sea que la junta tórica este desgastada, o mediante el sistema de válvulas que se utiliza para depurar la atmósfera con argón.

Tabla 5.3. Contenido en O_2 y N_2 de polvos molidos con relación bolas:polvo 36 a 1.

Polvo	20h_A	20h_B	25h_B
Oxígeno (ppm)	6078	2463	9245
Nitrógeno (ppm)	261	253	380

En la tabla 5.4 se muestran los resultados de espectrometría de emisión óptica del compacto de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, 20 h

de molienda y 0,6% de cera (20h06C), para determinar con precisión el contenido de los elementos metálicos. Los principales elementos de aleación se resaltan en cursiva. En este compacto con condiciones de molienda menos agresivas, se detectó una cantidad de carbono más cercana a la composición nominal. El Si y Mn se conservaron próximos a los resultados de análisis químicos del polvo inicial (1,14 y 1,18%, respectivamente).

Tabla 5.4. Análisis químicos por espectrometría del compacto 20h06C.

Elemento	Espectrometría
<i>C</i>	0,572
<i>Mn</i>	>2,400
<i>Si</i>	1,093
<i>Al</i>	0,943
P	0,0118
S	<0,001
Cr	<0,0050
Mo	<0,0050
Ni	0,0224
Co	<0,0100
Cu	<0,0100
Nb	0,0020
Ti	0,0049
V	<0,0010
W	<0,0100
Pb	<0,0020
Sn	<0,0010
B	<0,0001
Fe	Balance

Debido a las diferencias y a la complejidad de las composiciones de los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 y 36 a 1, se mostrarán por separado los resultados de sus análisis semicuantitativos por EDS. En la tabla 5.5 se muestran los resultados de análisis puntuales de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, durante 15 h. En el polvo con 0,6% de cera (15h06C_TT1200) se detectó un precipitado tipo sulfuro de Al, Si y Mn, y un precipitado tipo óxido de Al, Si y Mn. En

el polvo molido por mismo tiempo y 0,8% de cera (15h08C_TT1200) todos los precipitados fueron óxidos de Al y Mn. El contenido de Cr detectado fue mayor en el polvo con 0,6% de cera ya que, al ocurrir una molienda más energética, se aumentó la contaminación cruzada. Asimismo, se promovió que el Si difundiera en los precipitados, lo cual no sucedió en el compacto con 0,8% de cera. En la matriz de ambos compactos no se detectaron otros elementos fuera de los de aleación, y se encuentran en la proporción adecuada según la composición nominal.

Tabla 5.5. Análisis semicuantitativos EDS de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, durante 15 horas, en sección transversal.

Muestra	Espectro	O	S	Cr	Al	Si	Mn	Fe
15h06C_TT1200	precipitado		0,56	0,5	10,85	11,17	35,33	Bal.
	precipitado	28,86	0,49		12,16	9,91	30,92	Bal.
	matriz				2,89	1,84	21,11	Bal.
15h08C_TT1200	precipitado	14,44		0,03	16,47	1,54	14,58	Bal
	precipitado	14,21		0,01	13,51	1,55	15,49	Bal.
	precipitado	17,56		0,07	16,36	1,33	14,11	Bal.
	matriz				1,30	1,53	21,44	Bal.

Los resultados de EDS puntuales de compactos de polvo con 30 horas de molienda y diferentes tratamientos térmicos se muestran en la tabla 5.6. En los compactos con tratamiento térmico a 1100°C (30h06C_TT1100 y 36h08C_TT1100) se detectaron óxidos ricos en Mn, Si y en menor proporción, Al. Con el incremento de temperatura a 1200°C (30h06C_TT1200 y 30h08C_TT1200), aumentó la cantidad de O y Al disueltos en el precipitado. En cuanto a la matriz, ha sido empobrecida de aluminio, que incluso no se llegó a detectar este elemento en el polvo con tratamiento térmico a 1250°C (30h08C_TT1200). Por otro lado, el oxígeno también está en la matriz todos los compactos, pero en mucha menor cantidad en comparación a los precipitados. El aumento del tiempo de molienda de 15 a 30 horas promovió que el oxígeno presente se difundiera en la matriz de manera que ya no se encuentra exclusivamente en los precipitados, como sucedió a 15 horas.

Tabla 5.6. Análisis semicuantitativos EDS de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, durante 30 horas, en sección transversal.

Muestra	Espectro	O	S	Al	Si	Mn	Fe
30h06C_TT1100	precipitado matriz	20,27		2,65	6,15	25,41	Bal.
		3,24		0,88	1,81	20,30	Bal.
30h06C_TT1200	precipitado matriz	39,70		16,02	6,99	23,07	Bal.
		5,92		2,43	2,26	19,29	Bal.
30h08C_TT1100	precipitado matriz	29,09		4,88	8,40	33,11	Bal.
		3,92		0,87	2,53	20,76	Bal.
30h08C_TT1200	precipitado matriz	40,54	1,01	12,44	7,74	32,36	Bal.
		1,54		0,80	1,34	19,69	Bal.
30h08C_TT1250	precipitado matriz	39,27	0,24	14,34	8,64	26,73	Bal.
					1,69	20,27	Bal.

Tabla 5.7. Análisis semicuantitativos EDS de compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1, durante 35 horas, en sección transversal.

Muestra	Espectro	O	S	Al	Si	Mn	Fe
35h06C_TT1100	precipitado matriz	26,76		5,95	7,29	31,07	Bal.
		3,84		1,43	2,70	20,84	Bal.
35h06C_TT1200	precipitado matriz	12,49		2,78	4,57	23,35	Bal.
				1,17	2,83	20,37	Bal.
35h06C_TT1250	precipitado matriz	37,69	1,38	12,32	11,13	29,43	Bal.
		3,81		2,73	2,01	20,90	Bal.
35h08C_TT1100	precipitado matriz	13,27		1,84	4,64	25,74	Bal.
		9,72		2,32	3,49	21,99	Bal.
35h08C_TT1200	precipitado matriz	38,20	0,43	13,55	8,46	29,73	Bal.
				1,22	2,09	19,85	Bal.
35h08C_TT1250	precipitado matriz	34,33	0,35	11,38	10,83	35,12	Bal.
				0,77	1,51	19,61	Bal.

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de los análisis EDS puntuales para los compactos de polvo con 35 horas de molienda. Se encontraron óxidos ricos en Al, Si y en mayor proporción Mn, algunos precipitados contienen también sulfuros. El contenido de Al, Si y Mn en los precipitados tiende a aumentar con la temperatura de tratamiento térmico. La contaminación por oxígeno de la matriz fue menos crítica con 35 horas de molienda en comparación con 30 horas, lo cual indica que la molienda de 30 horas fue más agresiva.

5.4.2. Análisis de precipitados.

En la figura 5.15 (b) se muestra la superficie del compacto 30h_A_TT1200 por electrones retordispersados. La muestra fue pulida con suspensión de sílica coloidal (preparación descrita en sección 2.7.2), lo que hizo posible distinguir su microestructura. El contraste fue ajustado para resaltar los límites de grano y maclas. En cuanto a la composición química, se distinguen partículas circulares completamente oscuras de tamaño muy pequeño. En la figura 5.15(c) se muestra una ampliación de los precipitados, se realizó un mapeo de esta área, pero los precipitados son tan finos que en el mapeo se detectaba más al material por debajo de ellos que a estos mismos. Se realizaron análisis puntuales en los precipitados (figura 5.15(d)), se detectaron altos contenidos de Al y O. También se identificó

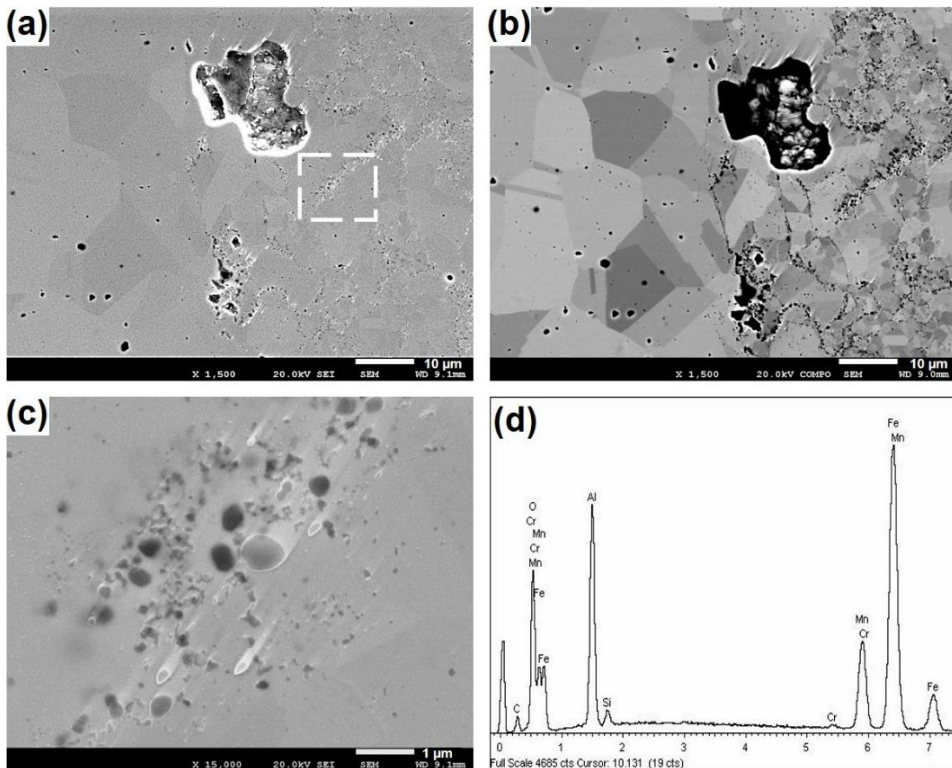


Figura 5.15. Imágenes SEM de la superficie de compacto con relación bolas:polvo 36 a 1, 30h de molienda en vial A y tratamiento térmico a 1200°C, por (a) electrones secundarios y (b) retrodispersados. En (c) se muestra una ampliación de la zona encerrada en (a), y en (d) el espectro EDS de los precipitados circulares en (c).

presencia de cromo, evidencia de la contaminación cruzada con el acero inoxidable de los recipientes de molienda. Adicionalmente, se encontraron precipitados de morfología angular con alto contenido de N₂ y Al, y otros de menor tamaño y esféricos con alto contenido de Mn y S.

Deng y Zhu [15] reportaron que durante el proceso de refinación secundaria de un acero de medio carbono (procesado por fundición), al utilizar aluminio como agente desoxidante se forman óxidos tipo Al₂O₃ y estos suelen manifestarse en aglomeraciones (figura 5.16(c)). Por otro lado, cuando los aceros son aleados con aluminio y no se adicionan Ti o Nb durante la fundición, ocurre la precipitación de nitruros de aluminio AlN para contenidos en nitrógeno tan bajos como 30 ppm [16]. Los óxidos y nitruros de aluminio encontrados en el presente estudio tienen morfologías

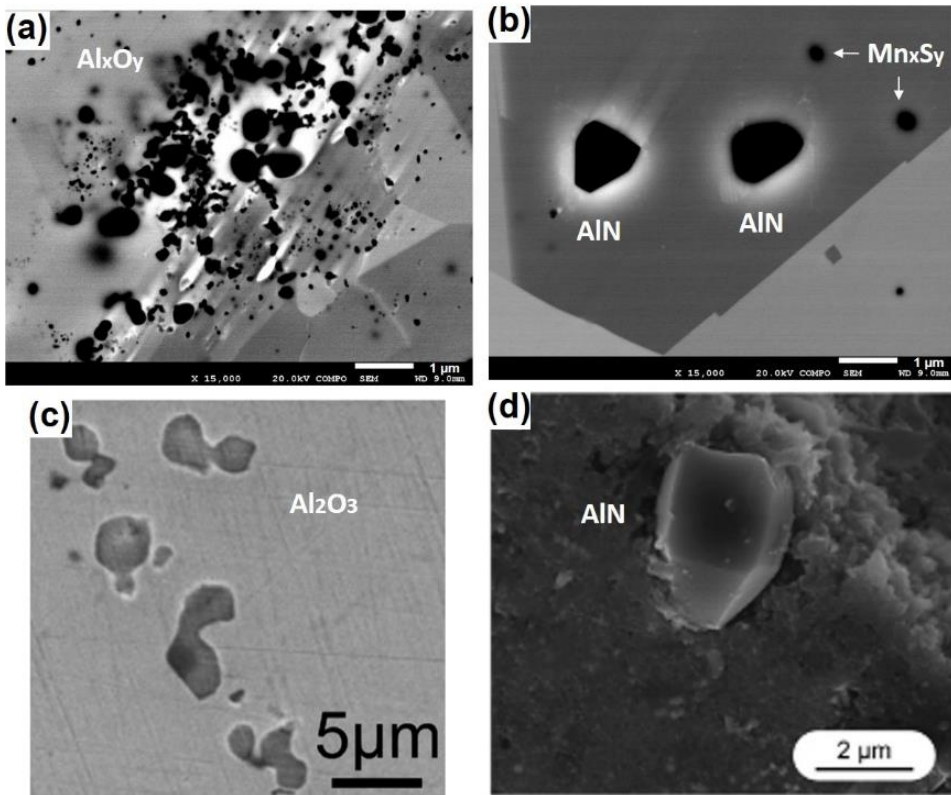


Figura 5.16. Precipitados tipo (a) Al_xO_y , (b) AlN y MnS identificados en el compacto 30h_A_TT1200, y precipitados de (c) Al_2O_3 [15] y (d) AlN [16] típicos en aceros de fundición.

similares a las que se desarrollan en aceros procesados por fundición (figura 5.16). La formación de sulfuros de manganeso es otro problema usual en la producción de aceros por fundición. Los MnS de morfología circular, como los de la figura 5.16(b), precipitan del acero en estado sólido [17].

En la figura 5.17 se muestran algunos resultados de los análisis de precipitados en los compactos 30h_B_TT1200. La mayoría de las formas nodulares finas apreciadas por microscopía óptica (figura 5.14(d)) son precipitados, y no porosidad. Se realizó un mapeo del área de la imagen que se muestra en la figura 5.17(a). En las zonas donde se sitúan los precipitados hay altas concentraciones de oxígeno (figura 5.17(c)) y manganeso (figura 5.17(f)), y se aminora la cantidad de carbono (figura 5.17(g)) y en mayor medida la de hierro (figura 5.17(f)). Por otro lado, se encontró que el aluminio se concentra exclusivamente el centro de los precipitados (figura 5.17(d)), y el silicio en la periferia (figura 5.17(e)). Esto sugiere que se han formado unos precipitados compuestos, donde el oxígeno y el manganeso están distribuidos homogéneamente en toda el área, pero el núcleo está formado por Mn-O-Al y hay una coraza de Mn-O-Si. En la figura 5.17(a) se aprecia que el precipitado está delimitado por una forma equiaxial, y en el centro se alcanza a percibir una morfología angular. Estas dos morfologías coinciden con las regiones donde se encontró alta concentración de Si y Al, respectivamente.

Para analizar con mayor detalle la composición de los precipitados, se realizó el perfil de composición lineal que se muestra en la figura 5.17(b). Se aprecia con mayor claridad que justo cuando la intensidad del Fe decae, las del O y Mn se incrementan. Por otro lado, los picos donde aumenta la intensidad del Al son más estrechos que los del O y Mn (núcleo O-Mn-Al) y la intensidad del Si se incrementa junto con el O y Mn, pero luego decae justo cuando aumenta la del Al (coraza O-Mn-Si). Kim et. al. [18] estudiaron la formación de óxidos en la soldadura de aceros austeníticos con alto contenido de manganeso Fe-18Mn-0,6C. Mediante cálculos termodinámicos predijeron la formación de galaxita ($MnAl_2O_4$), tefroíta (Mn_2SiO_4) y MnS como precipitados, sin embargo, debido a la rápida

velocidad de enfriamiento durante el proceso de soldadura, la gran mayoría de los precipitados desarrollaron fases vítreas. Los precipitados encontrados en los compactos 30h_B_TT1200 podrían ser similares a los que se representan en la figura 5.18, con núcleo rico en O-Mn-Al y coraza de O-Mn-Si, excepto que no se detectaron sulfuros de manganeso. Cabe mencionar que en los compactos 15h06C_TT1200 y 35h08C_TT1200 se observó este mismo tipo de óxidos mediante perfiles de composición lineal.

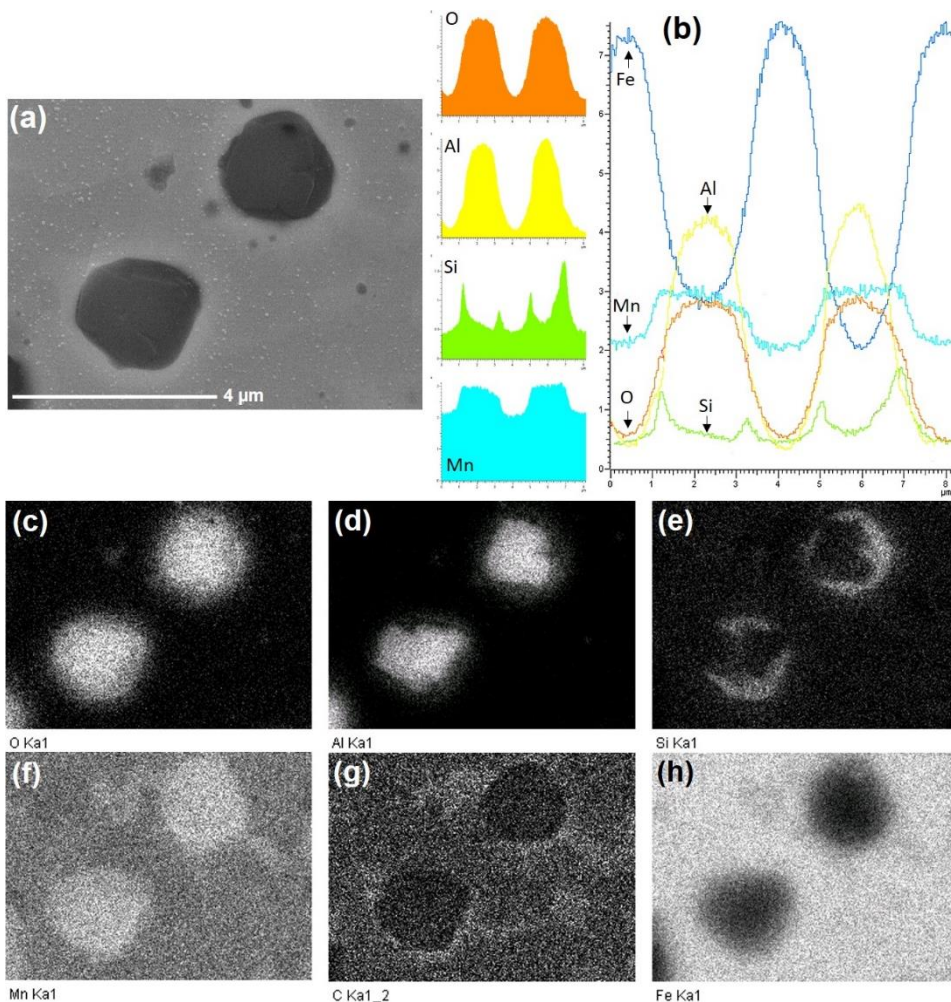


Figura 5.17. (a) Imagen SEM de la superficie de compacto con relación bolas:polvo 36 a 1, 30h de molienda en vial B y tratamiento térmico a 1200°C. (b) Perfil de composición lineal y (c-h) y mapeo de composición mostrando la distribución de los elementos de (c) O, (d) Al, (e) Si, (f) Mn, (g) C y (h) Fe.

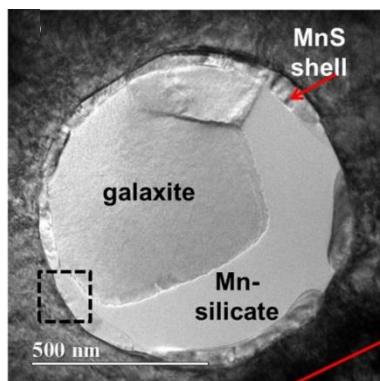


Figura 5.18. Precipitado con núcleo de galaxita ($MnAl_2O_4$), silicato de manganeso en su exterior y coraza de MnS [18].

Los precipitados encontrados en los compactos 30h_A_TT1200 son del tipo de inclusiones que se encuentran usualmente en los aceros procesados por fundición: Al_2O_3 [15,19], AlN [16,19] y MnS [17]. Por otro lado, en los compactos 30h_B_TT1200 se encontraron precipitados complejos del sistema $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ [18], el Mn y Al facilitan la formación de inclusiones tipo óxido al ser elementos con alta afinidad por el oxígeno. El hecho de que estos óxidos sólo se encontraron en los compactos de polvo molido en el vial B, sugiere que en este polvo ocurrió una oxidación más pronunciada que en el vial A. En los aceros procesados por fundición, cuando son tratados con Al como agente desoxidante hay relativamente poca precipitación de óxidos [19], tal como se observó en los compactos de polvo molido en el vial A.

5.5. Caracterización microestructural por EBSD.

Tal como se mencionó en la sección 5.3.2 es necesaria una caracterización microestructural más a fondo, no es suficiente con sólo analizar la superficie pulida de los compactos sin ataque químico. Se realizaron varios intentos para revelar la microestructura de los compactos de polvo molido y analizarla mediante microscopía óptica, tal como se hizo con las muestras procesadas por MIM (en la sección 6.5) pero el ataque electrolítico no fue capaz de revelar por completo los límites de grano y de

maclas. En el mejor de los casos, se revelaron algunas zonas aisladas entre sí. No fue posible estudiar la microestructura por ataque electrolítico, por lo que todos los datos microestructurales obtenidos de las muestras de molienda mecánica fue mediante la técnica EBSD. Por lo tanto, no se pudieron hacer ensayos EBSD de todos los compactos realizados, sino que solamente de los más representativos.

5.5.1. Compactos de polvo inicial.

En la figura 5.19 se muestran algunas imágenes EBSD del compacto de polvo inicial (sin moler) tratado térmicamente a 1200°C (PI_TT1200). Se agregó una imagen del SEM (figura 5.19(a)) para comparar la precisión de los mapas construidos con respecto a la muestra real. Queda demostrado que el mapa de calidad SEM (figura 5.19(b)) construido a partir de los resultados de EBSD es muy fiel a la imagen del propio SEM, con la diferencia de que en el mapa EBSD se puede apreciar la microestructura y obtener información cristalográfica. Se distinguen las partículas de polvo que conservan en su mayoría su forma esférica, y la estructura de granos austeníticos en su interior. Hay varios espacios entre las partículas y se percibe que algunas de ellas son huecas (señalados con flechas en la figura 5.19(a)).

En el mapa de la figura 5.19(c) se resaltan los límites de grano de alto ángulo de desorientación (definido en este estudio como mayor a 15°) con una línea negra, los límites de subgrano con bajo ángulo de desorientación (establecido como mayor a 5° y menor que 15°) se marcan con una línea blanca, y los límites de macla se destacan con una línea roja. Estos límites de macla son mayoritariamente del tipo $\Sigma 3$, que tienen un ángulo de desorientación de 60° en el eje $\langle 111 \rangle$, típicos de estructuras FCC. En diversos estudios se han establecido como ángulos de alta desorientación $>15^\circ$ [20–24] y de baja desorientación entre 2–15° [20], 3–15° [21,22], 5–15° [23,25]. En la figura 5.19(c) la mayoría de los granos austeníticos tienen maclas de recristalización en su interior. Se observa una cantidad casi nula de límites de bajo ángulo de desorientación, lo cual es de esperar ya que

este material no ha sido altamente deformado, las subestructuras probablemente se generaron durante el proceso de compactación. Los límites de grano y de macla se encuentran delimitados dentro de los bordes de partícula de polvo, y no se extienden más allá de manera que ocupen dos o más partículas, lo cual indica la falta de enlace metalúrgico. Esto último se puede apreciar de mejor manera en la figura 5.19(d), donde se distinguen con mayor claridad los diferentes granos.

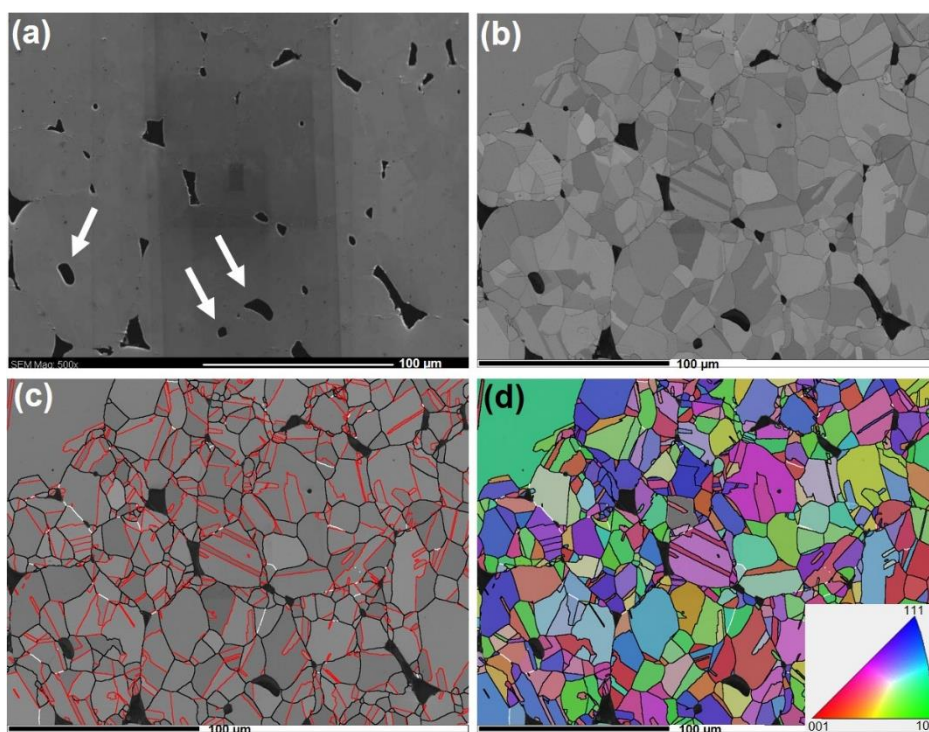


Figura 5.19. Imagen (a) SEM de compacto de polvo PI_TT1200 e imágenes EBSD (b) calidad SEM, en (c) se resaltan los límites de grano (en negro) y de macla (en rojo) y en (d) las orientaciones cristalográficas de los granos según el IPF (figura inversa de polo).

Esta figura está coloreada según la componente de figura inversa de polo (IPF, por sus siglas en inglés) anexada. Los mapas coloreados de acuerdo con las componentes IPF permiten determinar orientaciones cristalográficas de una forma sencilla, muestra la densidad de direcciones cristalográficas alineadas con el sistema coordenado de la muestra. En las redes cristalinas cúbicas, se asigna el color rojo, verde y azul a los granos cuyos ejes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, respectivamente, son paralelos a la

dirección de proyección de la IPF, que suele ser la dirección normal de la superficie de la muestra. Las orientaciones intermedias se colorean por la combinación de colores de los componentes primarios [26]. En esta tesis, la superficie de las muestras analizadas por EBSD siempre fue la ND (dirección normal) que se representa en la figura 5.20.

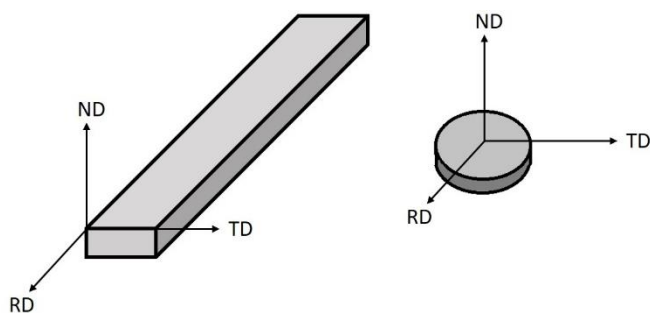


Figura 5.20. Sistema de coordenadas de las muestras obtenidas por MIM (a la izquierda) y molienda mecánica (a la derecha), ND, RD y TD son la dirección normal, la dirección de laminado y la dirección transversal, respectivamente.

En general, en el compacto de polvo inicial se puede apreciar la microestructura típica de los aceros TWIP, granos austeníticos con tendencia equiaxial y maclas de recristalización anchas [27–29]. No tiene orientación cristalográfica preferencial. Es una microestructura heterogénea, hay una gran dispersión en el tamaño de los granos. Cuando se consideran las maclas como límites de grano, se tiene un tamaño de $5,64 \pm 5,43 \mu\text{m}$, los valores máximo y mínimo detectados son de $53,7$ y $0,597 \mu\text{m}$, respectivamente, la diferencia es de dos órdenes de magnitud. En la figura 5.21 se muestra que la mayoría de los granos son finos, el 60% de los granos se encuentra en un valor por debajo de $4,6 \mu\text{m}$. Cuando se ignoran los límites de maclas en la detección del tamaño de grano, se obtiene un valor de $11,1 \pm 10,0 \mu\text{m}$. Las maclas de recristalización fueron capaces de afinar el tamaño de grano a la mitad. Este efecto también fue observado en el resto de los compactos analizados. A partir de este punto, los datos de tamaño de grano que se proporcionen corresponden al cálculo cuando se consideran las maclas como límite de grano.

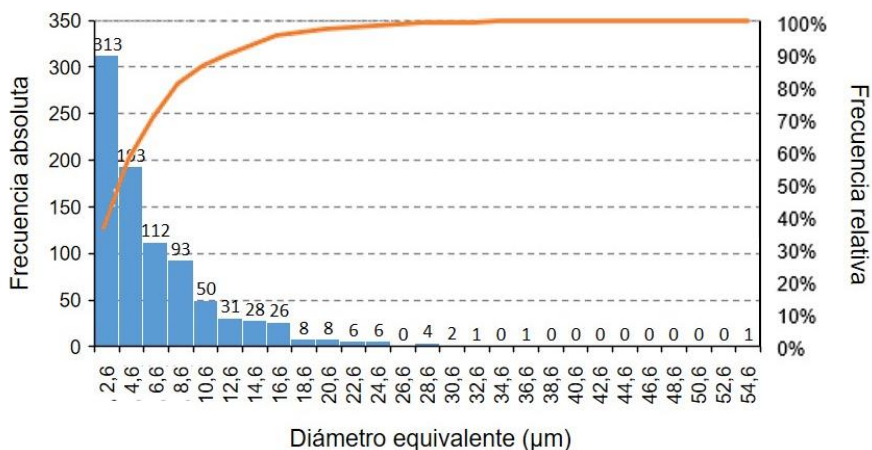


Figura 5.21. Histograma del tamaño de grano de compacto PI_TT1200, cuando los límites de macla son considerados como límites de grano.

5.5.2. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.

La figura 5.22(a) muestra el mapa calidad SEM del compacto de polvo molido por 15 horas con 0,6% de cera y sin tratamiento térmico (15h06C sin TT). El área corresponde a una partícula de polvo, se distingue que se desarrollaron dos tipos de microestructuras en el interior del polvo molido. Hay zonas de tamaño de grano muy fino con tendencia equiaxial, marcada en la figura con el cuadrado 1, y hay zonas donde no se alcanzaron a formar límites de grano de alto ángulo de desorientación, pero sí unas subestructuras, que se marcan en la figura con el cuadrado 2. En la figura 5.22(b) se muestra una ampliación del interior de la partícula, donde se aprecian mejor estas zonas anteriormente descritas. Hay granos equiaxiales muy pequeños, de tamaño en el rango ultrafino (por debajo de $1 \mu\text{m}$), y granos equiaxiales o de morfología alargada del orden de un micrómetro. La temperatura de la compactación en tibio (i.e. 500°C) no es suficiente para generar recuperación, y la microestructura es difícil de resolver mediante EBSD.

El compacto de polvo con menor tiempo de molienda, y después de haber estado a 500°C durante la compactación en tibio, fue capaz de conservar un tamaño de grano del rango ultrafino e incluso nanométrico.

Esta evidencia da lugar a suponer que en el resto de los compactos producidos, cuyos parámetros de molienda siempre fueron más agresivos, se obtuvo también una microestructura del rango ultrafino. Sin embargo, con la aplicación de tratamientos térmicos de alta temperatura se perdió la microestructura nanométrica y en gran parte, la ultrafina.

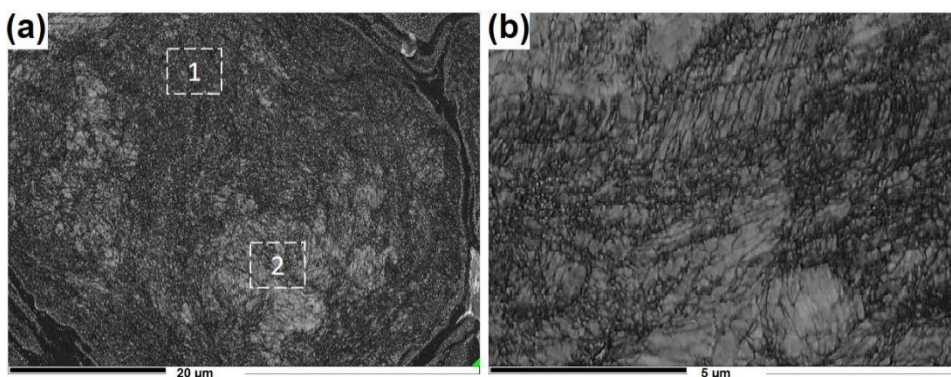


Figura 5.22. Imágenes EBSD calidad SEM de compacto 15h06C sin TT, en (a) se muestra una partícula de polvo y en (b) su microestructura interna.

En la figura 5.23(a) se muestra la imagen EBSD calidad SEM de la muestra de compacto de polvo molido por 15 horas con 0,6% de cera tratado térmicamente a 1200°C (15h06C_TT1200). Lo que da la apariencia de ser unos granos de menor tamaño, son en realidad los precipitados tipo óxidos y sulfuros analizados por EDS en la sección 5.4, y las zonas más oscuras son poros. En el resto de los mapas, las zonas que corresponden a los precipitados y poros se marcaron de color negro. Es importante la cantidad de precipitados presentes.

La microestructura es más homogénea que la observada sin tratamiento térmico (15h06C sin TT), ya no es posible distinguir las partículas de polvo lo cual indica que se promovió el enlace metalúrgico entre las partículas. En general todos los granos tienen tendencia equiaxial, no hay zonas con granos de tamaño más fino ni de morfología alargada. En el mapa de límites de grano y maclas (figura 5.23(b)) se muestra que las subestructuras observadas en la muestra sin tratamiento térmico se perdieron, hay muy pocos límites de bajo ángulo de desorientación (líneas blancas). Por otra parte, la temperatura dio lugar a la nucleación y crecimiento de múltiples

maclas de recocido (líneas rojas). El tamaño de grano medio es de $1,43 \mu\text{m}$. El proceso de 15 horas de molienda logró disminuir el tamaño de grano del compacto de polvo sin moler (i.e. $5,64 \mu\text{m}$) a una cuarta parte de su valor (i.e. $1,43 \mu\text{m}$) para el mismo tratamiento térmico, y no indujo alguna orientación preferencial (figura 5.23(c)).

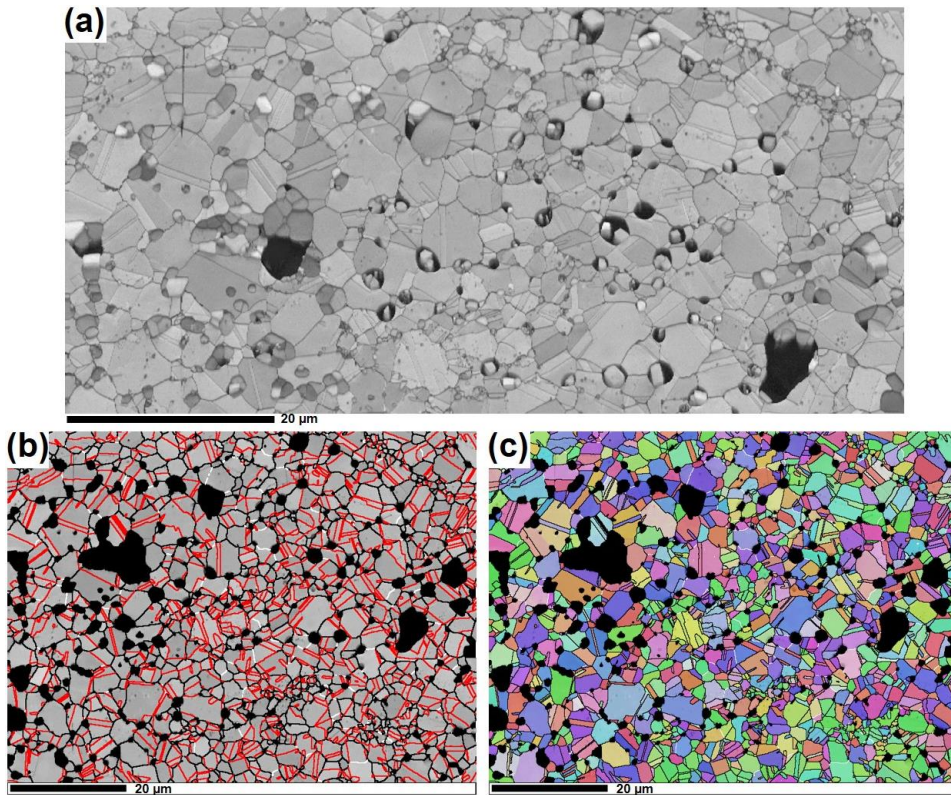


Figura 5.23. Imágenes EBSD del compacto 15h06C_TT1200 (a) calidad SEM, (b) mapa de límites de grano y maclas y (c) de orientación cristalográfica IPF

En la figura 5.24 se muestra la evolución de la microestructura con la temperatura de tratamiento térmico en el compacto de polvo molido durante 30 horas y 0,6% de cera. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 1200°C (30h06C_TT1200, figura 5.24(b)), se incrementó el tamaño de grano de $0,917 \mu\text{m}$ (30h06C_TT1100, figura 5.24(a)) a $1,31 \mu\text{m}$, que representa un aumento del 43%. A pesar de que el tamaño de grano medio para 30h06C_TT1200 es de $1,31 \mu\text{m}$, al analizar la distribución de tamaños mediante un histograma se encontró que el 50% de los granos son

menores a $1\ \mu\text{m}$, es decir, se encuentran dentro del rango ultrafino. Por su parte, los precipitados (mostrados en color verde) también se difundieron con el incremento de la temperatura, aumentaron su tamaño y redujeron su cantidad. No se encontró alguna orientación preferencial.

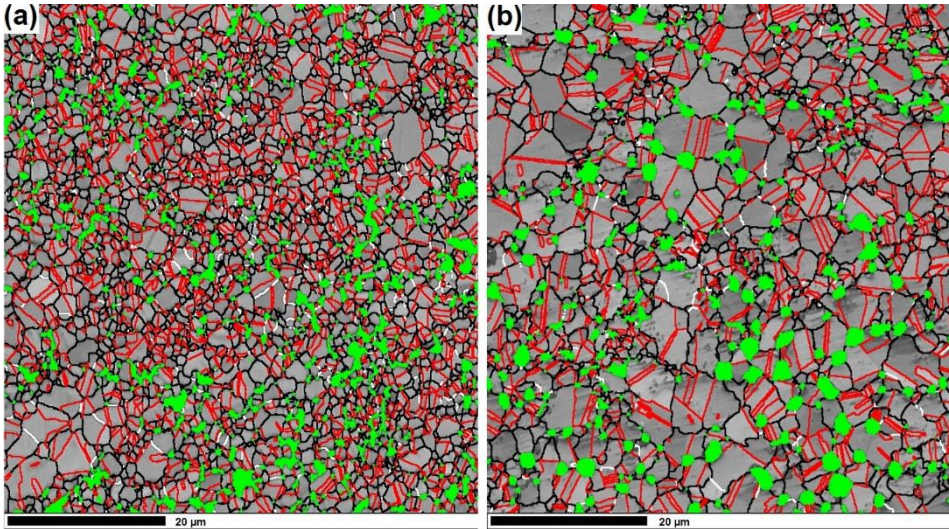


Figura 5.24. Imágenes EBSD del compacto (a) 30h06C_TT1100 y (b) 30h06C_TT1200. Los precipitados se muestran en color verde.

En el compacto con 30 horas de molienda y 0,8% de cera, la temperatura de tratamiento térmico de 1250°C (30h08C_TT1250) produjo una microestructura muy heterogénea que se muestra en la figura 5.25. Se distinguen dos poblaciones de tamaño de grano y de precipitado. La zona de grano grueso predomina el área analizada, se encuentra delimitada por unos precipitados de tamaño muy pequeño, señalados con el cuadrado 1 en la figura 5.25(a), los cuales dan la impresión de ser la frontera entre dos partículas de polvo. Rodeando esta zona se encuentra una población de grano fino, en donde los precipitados son de tamaño más grande, marcados con el cuadrado 2 en la figura 5.25(a). En el mapa de límites de grano y maclas (figura 5.25(b)) se aprecia mejor las diferentes poblaciones de tamaño de grano y de precipitados, que se colorearon en negro. En la zona de transición entre las diferentes poblaciones de grano, se distingue también la presencia de granos de tamaño mucho menor que el de la

población de grano fino. El tamaño de grano medio es de $1,85 \mu\text{m}$ y el porcentaje de granos detectados dentro del rango ultrafino cayó a un 39%.

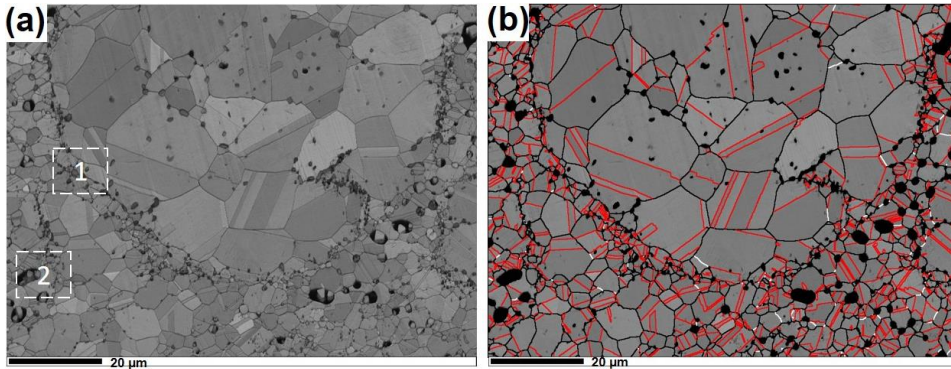


Figura 5.25. Imágenes EBSD del compacto 30h08C_TT1250 (a) calidad SEM y (b) mapa de límites de grano y maclas.

En la figura 5.26 se muestran los mapas de límites de grano y maclas de los compactos de polvo con 35 horas de molienda, y tratamiento térmico a 1200 (35h08C_TT1200, figura 5.26(a)) y 1250°C (35h06C_TT1250, figura 5.26(b)). En el compacto 35h08C_TT1200 se desarrolló una microestructura con presencia de precipitados entre los límites de grano. En el compacto 35h06C_TT1250 aumentó el tamaño de grano, aunque de forma más homogénea a lo observado para la muestra 30h08C_TT1250 (figura 5.25(b)). Es distinta la naturaleza de los precipitados de la figura 5.26(b), son mucho más finos que los observados en el resto de las muestras

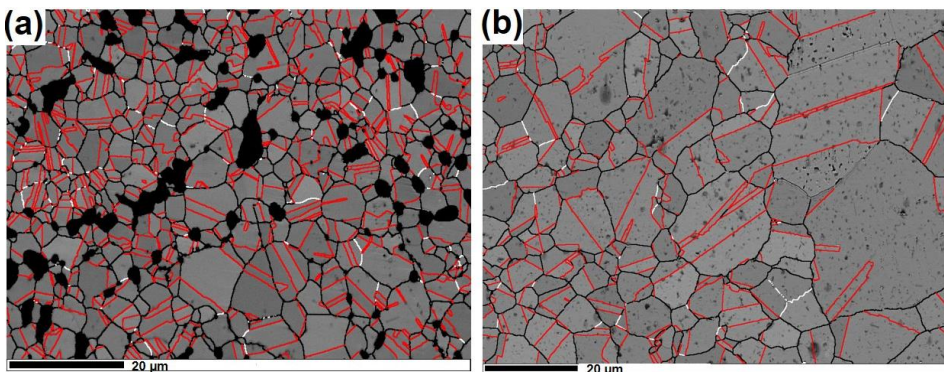


Figura 5.26. Imágenes EBSD de límites de grano y maclas de los compactos (a) 35h08C_TT1200 y (b) 35h06C_TT1250.

y se encuentran dispersos en el interior de los granos austeníticos y no entre sus límites. El tamaño de grano medio en el compacto con tratamiento térmico a 1200°C y 1250°C es de 2 y 4 μm , respectivamente. La cantidad de granos detectados dentro del rango ultrafino se redujo a 25% para el tratamiento térmico de 1200°C, y a 12% en el tratamiento de 1250°C.

En la figura 5.27 se grafica la evolución del tamaño de grano para los compactos con relación bolas:polvo 27 a1, según la temperatura de su tratamiento térmico. Para el tratamiento a 1200°C (figura 5.27(a)) se observa que el proceso de molienda, independientemente de su duración, fue capaz de reducir el tamaño de grano en comparación con el polvo sin moler. Con 15 horas de molienda se redujo drásticamente el tamaño de grano, después se redujo tenuemente al aumentar el tiempo de molienda a 30 horas, y tiempos más prolongados no redujeron, sino que aumentaron el tamaño de grano. En los compactos con tratamiento térmico a 1250°C (figura 5.27(b)) ocurrió un crecimiento de tamaño de grano pronunciado, y aumentó en gran medida su dispersión. Por otro lado, se observa que el aumento del tamaño de grano producido al incrementar la temperatura de tratamiento térmico de 1100 (representado por un triángulo hueco en la figura 5.27(a)) a 1200°C es menos abrupto que el ocurrido al aumentar la temperatura de 1200 a 1250°C.

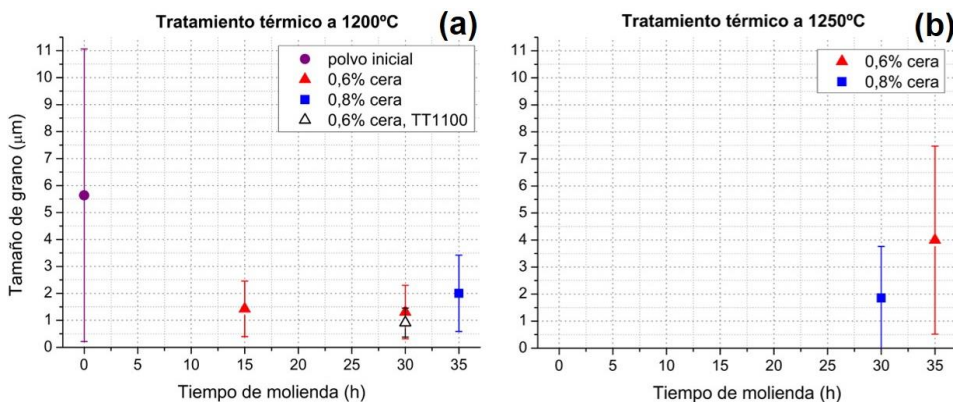


Figura 5.27. Evolución del tamaño de grano con el tiempo de molienda en compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27:1 y tratamiento térmico a (a) 1200 y (b) 1250°C.

De acuerdo con los parámetros de molienda, se esperaba que la condición de deformación y, por lo tanto, el refinamiento del tamaño de grano, fuera más pronunciado con el incremento del tiempo de molienda. Sin embargo, esto sólo se cumplió hasta 30 horas. El tamaño de grano incrementó después de 35 horas de molienda, en los tratamientos térmicos de 1200 y 1250°C. Cabe mencionar que en ningún caso se desarrolló alguna orientación cristalina preferencial.

5.5.3. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.

Las microestructuras correspondientes a los compactos de polvo con 30 horas de molienda, 0,6% de cera y tratamiento térmico a 1200°C se muestran en la figura 5.28. Tal y como se había observado por microscopía óptica de las superficies pulidas sin ataque químico (figura 5.14), hay una gran diferencia en los polvos molidos según el recipiente donde fueron molidos. En la imagen SEM del compacto de polvo molido en el vial A (30h_A_TT1200, figura 5.28(a)) se muestran 4 zonas oscuras que se asumen ser porosidades, y en tonalidad más clara parecen los límites de las partículas de polvo molido. En su correspondiente imagen EBSD (figura 5.28(b)) se perciben las porosidades y que hay un considerable refinamiento de grano en lo que parece ser los bordes de las partículas de polvo molido. Es una estructura de grano heterogénea, con múltiples maclas de recocido. No se detectaron precipitados en ninguna de las dos imágenes.

En la imagen SEM del compacto de polvo molido en el vial B (30h_B_TT1200, figura 5.28(c)) no se perciben las tonalidades claras que parecen corresponder al borde de las partículas de polvo observadas en el compacto del vial A. En su lugar, se distinguen varias protuberancias de morfología globular, que corresponden a los precipitados complejos del sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂ descritos en la sección 5.4.2. En su respectiva imagen de EBSD (figura 5.28(d)) se marcan en color negro estos precipitados, que se sitúan en las juntas triples de los límites de grano. Se

desarrolló una estructura de grano más homogénea que en el compacto del vial A (30h_A_TT1200).

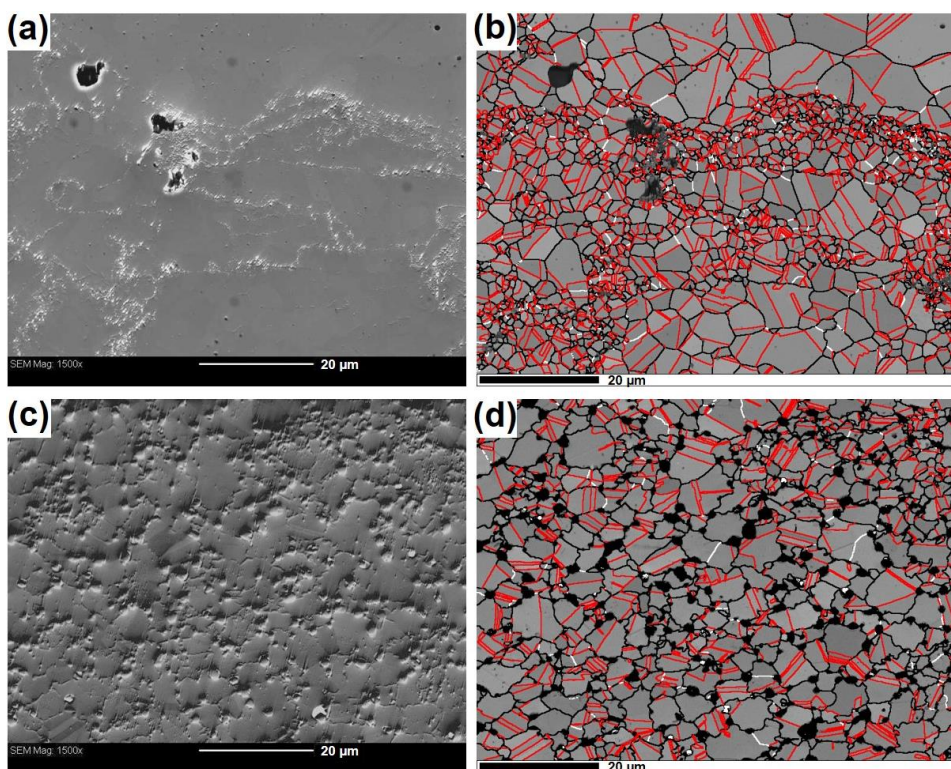


Figura 5.28. Imágenes SEM y de EBSD del compacto (a) (b)30h_A_TT1200 y (c) (d) 30h_B_TT1200, respectivamente.

El tamaño de grano en el compacto 30h_A_TT1200 y 30h_B_TT1200 fue de 1,08 y 1,68 μm , respectivamente. En cuanto al porcentaje de granos detectados dentro del rango ultrafino, se encontró un 63% en el compacto 30h_A_TT1200 y un 35% en el compacto 30h_B_TT1200.

Las microestructuras de estos compactos con tratamiento térmico a 1250°C se muestran en la figura 5.29. En el compacto 30h_A_TT1250, el aumento de temperatura de tratamiento térmico incrementó la homogeneidad de la microestructura, esto se demuestra tanto en la imagen SEM (figura 5.29(a)) como en la de EBSD (figura 5.29(b)). En la imagen SEM se resaltan en menor medida los límites de las partículas de polvo, y

en el mapa EBSD se muestra que el crecimiento de grano se concentró en la población de granos finos. De nuevo, no hay presencia de precipitados. Por otro lado, el tratamiento térmico de 1250°C tuvo un gran efecto en la microestructura del compacto 30h_B_TT1250. Tanto en la imagen de SEM (figura 5.29(c)) como en la de EBSD (figura 5.29(d)) se muestra que aumentó de forma descomunal el tamaño de los precipitados, y el mapa EBSD señala que lo mismo sucedió con el tamaño de grano.

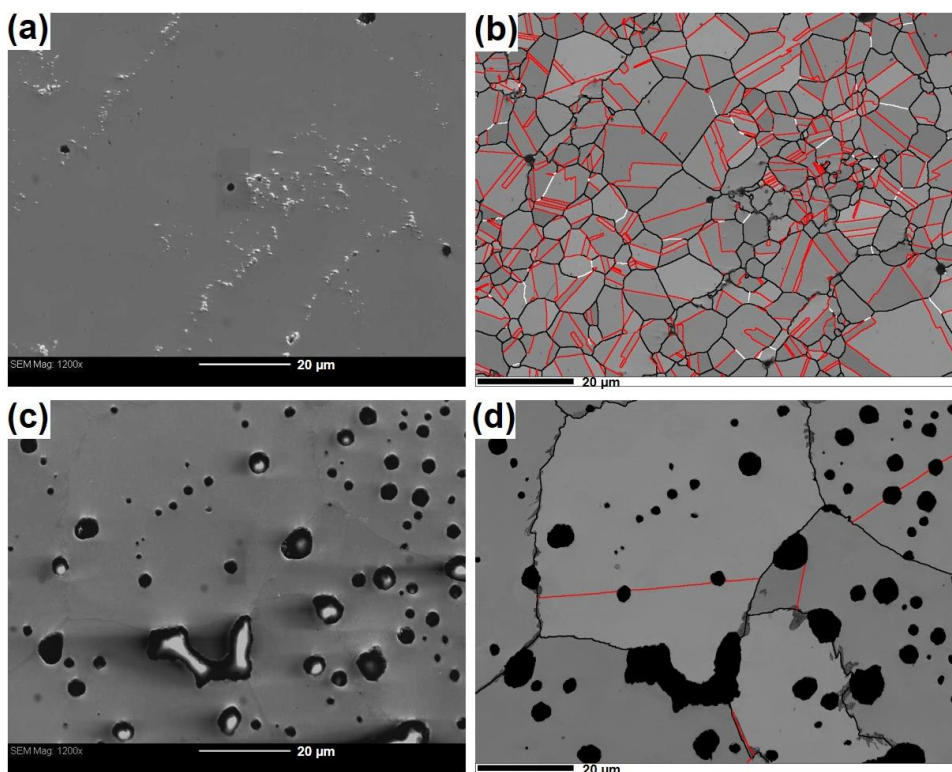


Figura 5.29. Imágenes SEM y de EBSD del compacto (a) (b)30h_A_TT1250 y (c) (d) 30h_B_TT1250, respectivamente.

En el compacto de polvo molido en el vial A, el tratamiento térmico de 1250°C incrementó el tamaño de grano a 2,94 μm , y redujo el porcentaje de granos dentro del rango ultrafino a un 20%. En el compacto del vial B se estima un tamaño de grano de 22,8 μm .

En el gráfico de la figura 5.30(a) se aprecia el efecto que tuvo la temperatura de tratamiento térmico en el tamaño de grano de los compactos producidos con relación bolas:polvo 36 a 1. El incremento de temperatura de 1200 a 1250°C, provocó un aumento del tamaño de grano de 1,08 a 2,94 μm en el vial A y de 1,68 a 22,8 μm en el vial B. El crecimiento del tamaño de grano fue mucho más extremo en los compactos del vial B, el tamaño de grano en el compacto 30h_B_TT1250 fue 13,6 veces mayor que en el compacto 30h_B_TT1200.

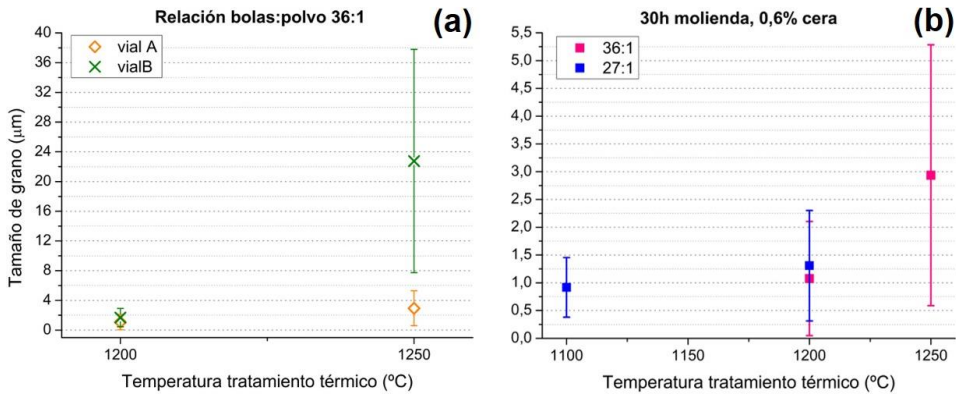


Figura 5.30 Evolución del tamaño de grano con la temperatura de tratamiento térmico en (a) compactos de polvo con relación bolas:polvo 36:1 y (b) en los compactos con 30h de molienda, 0,6% de cera y distinta relación bolas:polvo.

En la figura 5.30(b) se comparan los tamaños de grano obtenidos para las diferentes relaciones bolas:polvo, fijando los parámetros de tiempo de molienda y cantidad de cera añadida a 30 h y 0,6%, respectivamente. En la relación bolas:polvo 27 a 1 fue este polvo en el que se logró el equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura en frío durante el proceso de molienda. Los datos mostrados de la relación bolas:polvo 36 a 1 corresponden al polvo molido en el vial A. El aumento en la relación bolas:polvo logró disminuir el tamaño de grano para las mismas condiciones de procesamiento.

5.6. Caracterización mecánica por microtracción.

El ensayo de microdureza ha sido útil como una primera aproximación para evaluar el nivel de consolidación y las características mecánicas de los compactos obtenidos, así como el efecto de los tratamientos térmicos. Sin embargo, no es suficiente para determinar sus propiedades mecánicas. Cabe mencionar que uno de los objetivos de esta tesis es aumentar el límite elástico mediante la técnica de molienda mecánica, por lo cual es imprescindible la evaluación por ensayos de microtracción.

5.6.1. Compactos con relación bolas:polvo 27 a 1.

Las muestras obtenidas por compactación en tibio de polvo molido se caracterizaron mecánicamente mediante ensayos de microtracción. Las curvas de tensión-deformación real correspondientes al primer subgrupo de estudio (condiciones de deformación leves-moderadas) se muestran en la figura 5.31. Los valores del límite elástico convencional, resistencia máxima, elongación y límite elástico teórico según la regla empírica HV/3 para las mismas muestras se presentan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Propiedades mecánicas de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 15 horas de molienda y tratamientos térmicos de baja temperatura.

Muestra	Límite elástico convencional $\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	Resistencia máxima σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	Límite elástico teórico σ_0 HV/3 (MPa)
15h06C_TT700	Frágil ¹	294	0,147%	1292
15h08C sin TT	Frágil ¹	6	0,003%	1517
15h08C_TT800	Frágil ¹	205	0,102%	834

¹La deformación fue mínima de manera que fractura antes de la deformación equivalente a 0,2%.

Es evidente que las condiciones de procesamiento iniciales producen compactos extremadamente frágiles, ya que todas las curvas alcanzan su rotura en la zona elástica. La mayoría de las muestras sin tratamiento térmico (señalado como “sin TT” en la figura) sufrieron fracturas catastróficas durante el apriete de las mordazas, antes del ensayo. De 4 muestras sólo fue posible evaluar una. La aplicación de tratamientos

térmicos de baja temperatura, 700 y 800°C, mejoraron en buena medida la resistencia de los compactos, de 6 a 294 y 205 MPa, respectivamente, pero tal nivel de resistencia aún es inaceptable. La resistencia máxima presentada en las muestras queda muy por debajo del límite elástico esperado (según la relación empírica $HV/3$), lo cual indica que la unión entre las partículas fue muy pobre. La gran fragilidad de los compactos sin tratamiento térmico demuestra que la cohesión entre partículas se debe únicamente al enlace mecánico creado durante el proceso de compactación y que no existe un enlace metalúrgico.

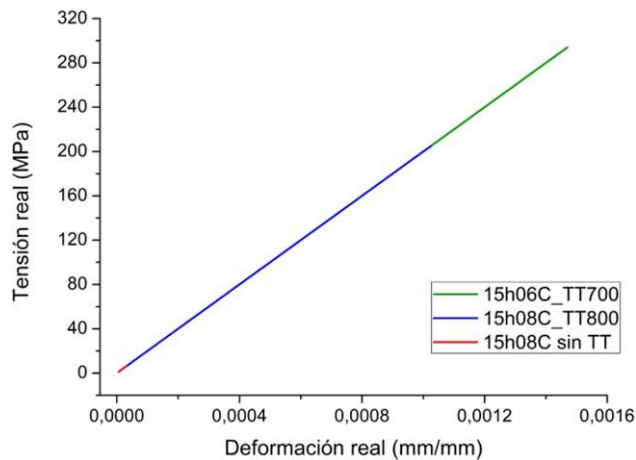


Figura 5.31. Curvas tensión-deformación real de compactos con relación bolas:polvo 27 a 1, 15 horas de molienda y tratamientos térmicos de baja temperatura.

En la figura 5.32(a) y 5.32(c) se muestra que en la superficie de fractura de los compactos sin tratamiento térmico no hay evidencia de ductilidad ni signos de unión metalúrgica. Las salientes corresponden a las partículas de polvo, que son más fáciles de distinguir en el compacto con 0,8% de cera (figura 5.32(c)). Al aplicar los tratamientos térmicos de 700°C y 800°C algunas pocas partículas presentaron microcavidades, tal como se presenta en la figura 5.32(b) y 5.32(d), indicando que el tratamiento fomentó la unión metalúrgica entre unas pocas partículas.

En cuanto a la cantidad de cera añadida durante el proceso de molienda, la muestra de polvo molido con 0,6% de cera alcanzó una resistencia mayor

que la muestra con 0,8% de cera, a pesar de que el tratamiento térmico de la primera fue 100°C menor que el de la segunda.

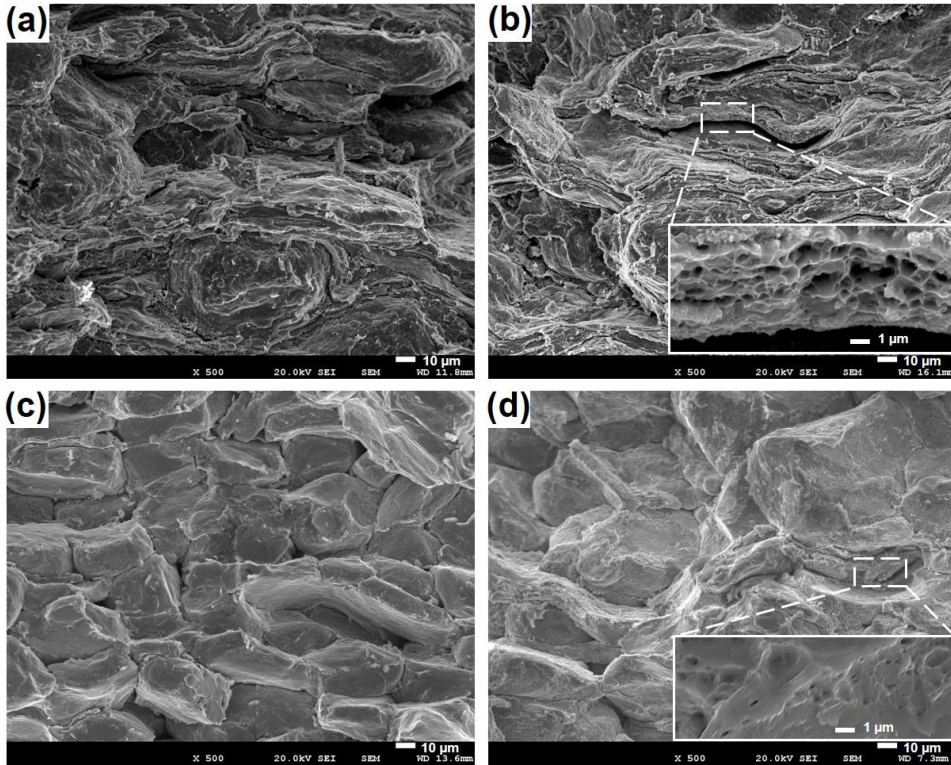


Figura 5.32. Fractografías de compactos (a) 15h06C sin TT, (b) 15h06C_TT700, (c) 15h08C sin TT y (d) 15h08C_TT800.

Los resultados anteriores revelan la necesidad de aplicar tratamientos térmicos de alta temperatura para mejorar la unión metalúrgica entre partículas. La figura 5.33 muestra las curvas tensión-deformación de probetas sometidas a tratamientos térmicos entre 1150 y 1250°C, y la tabla 5.9 resume sus propiedades mecánicas. En la figura se incluye la muestra con 0,8% de cera tratada a 800°C (15h08C_TT800) del grupo de tratamientos térmicos de baja temperatura a manera de comparación. El empleo de alta temperatura mejoró drásticamente la resistencia mecánica y ductilidad de las probetas, pues permite que las muestras se deformen plásticamente antes de alcanzar la fractura.

Tabla 5.9. Propiedades mecánicas de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 15 horas de molienda y tratamientos térmicos de alta temperatura.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
15h06C_TT1150	589	733	4,75%	981
15h06C_TT1200	667	888	6,47%	1037
15h06C_TT1200(2)	664	864	6,35%	1063
15h08C_TT1200	Frágil ¹	341	0,318%	697
15h08C_TT1200-3h	363	381	0,754%	880
15h08C_TT1250	289	295	0,564%	919

¹La deformación fue mínima de manera que fractura antes de la deformación equivalente a 0,2%.

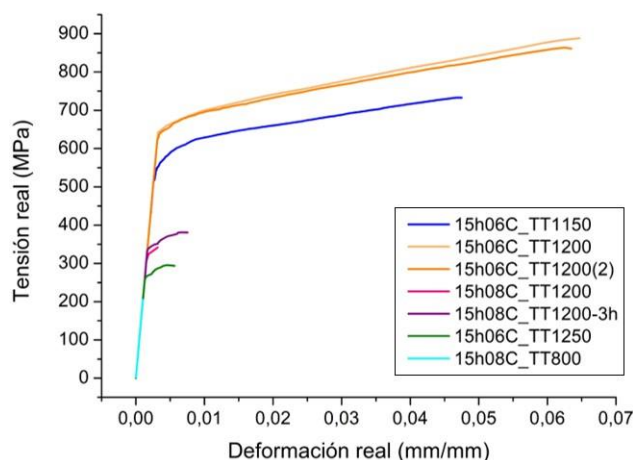


Figura 5.33. Curvas tensión-deformación real de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 15 horas de molienda y tratamientos térmicos de alta temperatura.

Analizando las muestras con 0,6% de cera, los tratamientos de 1150 y 1200°C (muestras 15h06C_TT1150 y 15h06C_TT1200) provocaron una unión metalúrgica suficiente entre las partículas de polvo, de tal manera que permitió que durante el ensayo las partículas se deformaran internamente, la tensión fue distribuida en la totalidad de las partículas y el compacto se comportó como una pieza sólida, se evaluaron las propiedades intrínsecas del material en lugar de sólo la unión entre partículas de polvo, como sucedió en el caso de las muestras con tratamientos térmicos de baja temperatura. Sin embargo, la cohesión entre las partículas aún no es la óptima, puesto que el límite elástico experimental se encuentra por debajo del valor esperado para su dureza. El aumento de temperatura de

tratamiento térmico de 1150 a 1200°C incrementó tanto la resistencia como la ductilidad, lo que indica que mejora la unión entre partículas sin aumentar en exceso el tamaño de grano como para comprometer la resistencia mecánica del compacto. En las superficies de fractura (figura 5.34(a) y 5.34(b)) se comprueba que los tratamientos térmicos de alta temperatura promovieron en gran medida la unión metalúrgica, ocurrió una extensa formación de microcavidades y la superficie es más homogénea. Asimismo, el tamaño de las microcavidades es ligeramente mayor en el compacto con tratamiento térmico a 1200°C (15h06C_TT1200), lo que indica que su ductilidad fue mayor.

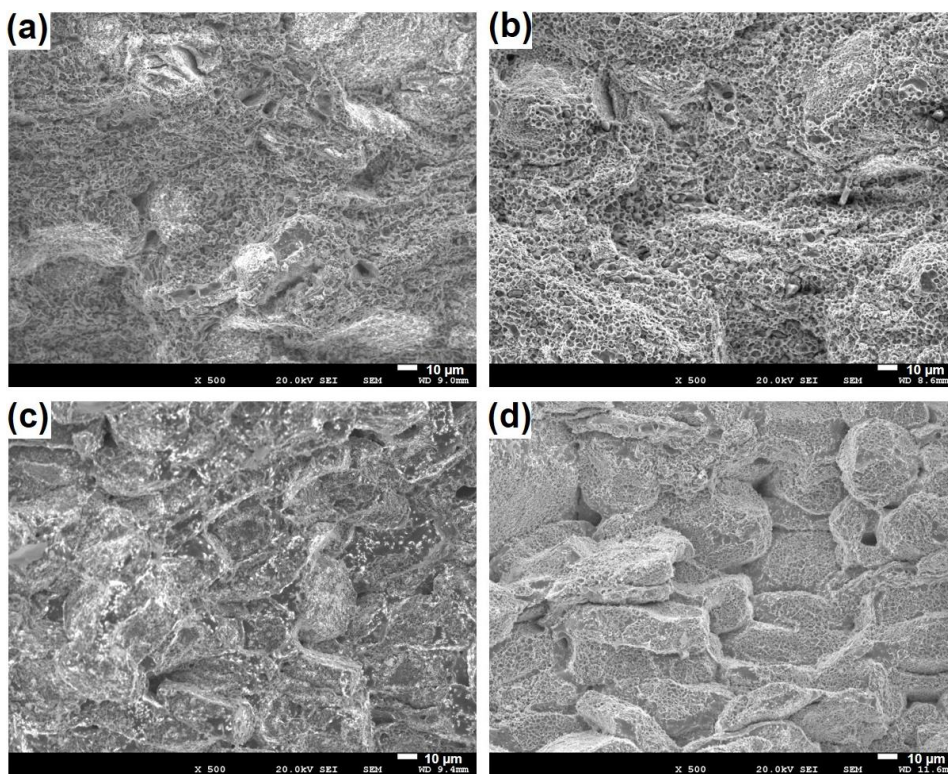


Figura 5.34. Fractografías de compactos (a) 15h06C_TT1150, (b) 15h06C_TT1200, (c) 15h08C_TT1200 y (d) 15h08C_TT1250.

Para las muestras con 0,8% de cera, el aumento de temperatura de tratamiento térmico de 800 a 1200°C (15h08C_TT800 y 15h08C_TT120) incrementó la resistencia máxima, pero conservó el modo de fractura frágil.

En la superficie de fractura de la figura 5.34(c) se aprecia que en 15h08C_TT1200 aún hay varias zonas donde ocurrió clivaje o fractura transgranular. Al elevar la temperatura a 1250°C (15h08C_TT1250) se redujo la resistencia mecánica y se proporcionó algo de ductilidad, lo que indica que el aumento de temperatura continuó incrementando la unión interpartícula, pero el crecimiento de tamaño de grano que generó fue tan grande que provocó detrimento en la resistencia mecánica. En su superficie de fractura (figura 5.34(d)) se distingue que se extendió el área con microcavidades, lo cual es coherente con el aumento de ductilidad observado. Se estudió el efecto de aumentar el tiempo de isoterma de 1 a 3 horas para la temperatura de 1200°C (15h08C_TT1200-3h). Prolongar el tiempo de tratamiento térmico incrementó un poco la resistencia y elongación, lo que sugiere que promovió la unión entre partículas de polvo.

La resistencia máxima de las muestras con 0,6% de cera oscila entre 733 y 888 MPa y su ductilidad es mayor a 4,5%, mientras que la resistencia máxima de las muestras con 0,8% de cera es menor que 391 MPa y tienen menos de 0,75% de ductilidad. Para el tratamiento térmico de 1200°C, las muestras con 0,6% de cera tienen 2,5 veces la resistencia máxima y 20 veces la ductilidad de la muestra con 0,8% de cera. Asimismo, en los compactos con 0,6% de cera se redujo la brecha entre el límite elástico experimental y teórico, demostrando que se genera una unión metalurgia entre partículas de polvo más fuerte que la lograda con 0,8% de cera.

El endurecimiento por deformación, definido por $\theta = d\sigma/d\epsilon$, se calculó para el rango de deformación plástica, desde que inicia la plasticidad hasta la resistencia máxima. Se analizó su evolución con respecto a la deformación real.

En la figura 5.35 se encuentran las curvas de endurecimiento por deformación del subgrupo de estudio 1. Se aprecia que las muestras con 0,8% de cera (círculos sólidos en la figura) tienen endurecimiento nulo, lo cual confirma la fragilidad de estas. Para los compactos con 0,6% de cera (círculos huecos en la figura), el valor de endurecimiento cae rápidamente en la etapa inicial de deformación, pero a partir de 0,2 mm/mm alcanza un

estado en el cuál el valor se estabiliza y se mantiene constante hasta el punto de tensión máxima. Para la muestra 15h06C_TT1150, el endurecimiento se estabiliza en un valor aproximado de 2500 MPa, mientras que los endurecimientos de las muestras tratadas térmicamente a 1200°C (15h06C_TT1200) estabilizan a ~3500 MPa.

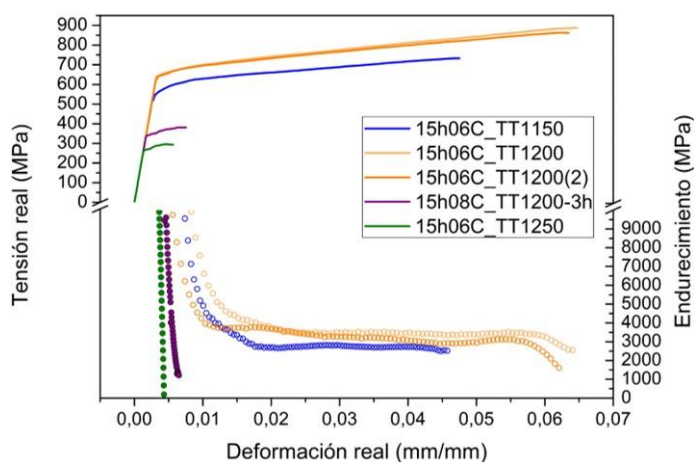


Figura 5.35. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 15 horas de molienda.

En general, los resultados del subgrupo de estudio 1 muestran que es imprescindible la aplicación de tratamientos térmicos de alta temperatura para lograr una unión metalúrgica aceptable entre las partículas de polvo. Se establecieron las temperaturas de tratamiento térmico de 1100, 1200 y 1250°C. A partir de este punto, todas las probetas de microtracción de molienda mecánica recibieron un tratamiento térmico de alta temperatura antes de ser ensayadas.

Las propiedades mecánicas del segundo subgrupo de estudio (compactos cuyos parámetros de molienda promueven condiciones de deformación severas) se localizan en la tabla 5.10. Sus curvas tensión-deformación se muestran en la figura 5.36. En ambos casos, 0,6 y 0,8% de cera, el tratamiento térmico de 1100°C generó curvas con comportamiento frágil. Las curvas describen una trayectoria escalonada y tortuosa, que sugiere que la deformación observada se debe a desplazamientos provocados por fracturas parciales y no a la fluencia intrínseca del material.

Tabla 5.10. Propiedades mecánicas de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 30 horas de molienda.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
30h06C_TT1100	Frágil ¹	415	0,39%	1318
30h06C_TT1200	953	1177	5,70%	1239
30h08C_TT1100	356	519	1,36%	1024
30h08C_TT1200	613	863	6,39%	994
30h08C_TT1250	830	1105	4,81%	997

¹La deformación fue mínima, de manera que fractura antes de la deformación equivalente a 0,2%.

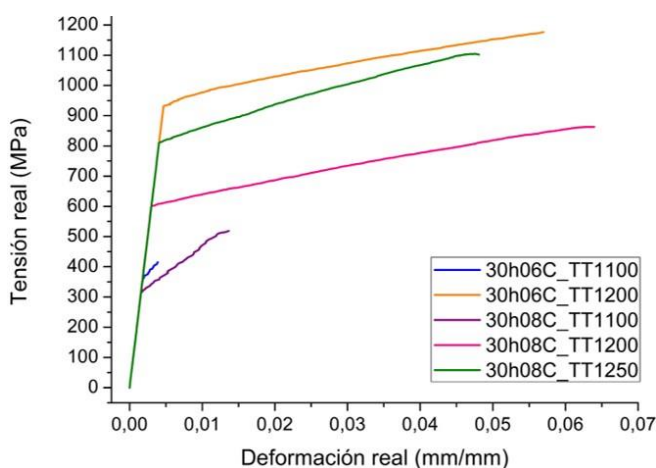


Figura 5.36. Curvas tensión-deformación real de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 30 horas de molienda.

El tratamiento térmico de 1200°C promovió una unión suficientemente fuerte entre las partículas de polvo para permitir que el material se deformara plásticamente. En la muestra 30h06C_TT1200, la diferencia entre el límite elástico experimental y teórico (286 MPa) fue 100 MPa menor que la diferencia observada en 15h06C_TT1200 (385 MPa), esto sugiere que el aumento del tiempo de molienda promovió una unión metalúrgica más fuerte. En la muestra 30h08C_TT1200 también se mejoró la unión metalúrgica entre las partículas con respecto a su homólogo de menor tiempo de molienda (15h08C_TT1200), pero su límite elástico teórico y experimental están separados entre sí (381 MPa) por el mismo valor que en la muestra 15h06C_TT1200, lo que sugiere que su grado de cohesión es similar. El aumento de temperatura de tratamiento térmico a

1250°C redujo la diferencia entre los dos límites elásticos en 200 MPa, para 30h08C_TT1250 (167 MPa), indicando que mejoró en gran medida la cohesión del compacto. Sugiere que incluso el nivel de cohesión es más fuerte que el presentado por la muestra 15h06C_TT1200.

A 1200°C, la muestra 30h06C_TT1200 presentó una resistencia mayor (i.e. 1177 MPa) que la muestra 30h08C_TT1200 (i.e. 863 MPa). Para los compactos con 0,8% de cera, el tratamiento térmico de 1250°C incrementó la resistencia de 863 a 1105 MPa, pero simultáneamente redujo su ductilidad de 6,39 a 4,81% con respecto al tratamiento térmico a 1200°C.

El aumento de temperatura de tratamiento térmico incrementó el límite elástico, resistencia máxima y elongación de las muestras, excepto para el compacto con 0,8% de cera que redujo su elongación a 1250°C. Asimismo, el aumento de temperatura de tratamiento térmico redujo la brecha entre el límite elástico experimental y teórico, que se traduce en una mejor unión metalúrgica. Se obtuvieron mejores resultados en las muestras que tienen 0,6% de cera para una misma temperatura de tratamiento térmico.

Las curvas de endurecimiento por deformación para el subgrupo de estudio 2 se muestran en la figura 5.37. En todos los casos, inicialmente ocurre un rápido descenso del valor de endurecimiento hasta una deformación de 0,015, a partir de entonces el endurecimiento tiende a disminuir suavemente, hasta la ruptura del material. Los endurecimientos de las muestras con tratamiento térmico a 1200°C son muy similares, a pesar de que tengan diferente cantidad de cera añadida durante el proceso de molienda. Para la muestra 30h06C_TT1200, éste tiende a disminuir con una tasa constante y su valor oscila entre 5000 y 3000 MPa. El endurecimiento de la muestra 30h08C_TT1200 describe una trayectoria oscilante descendente, cuya línea de tendencia coincide con la curva de endurecimiento de la primera muestra. Los valores de endurecimiento de la segunda curva oscilan entre 4500 y 3500 MPa, por lo tanto, su valor medio coincide con el valor de endurecimiento medio de la primera curva.

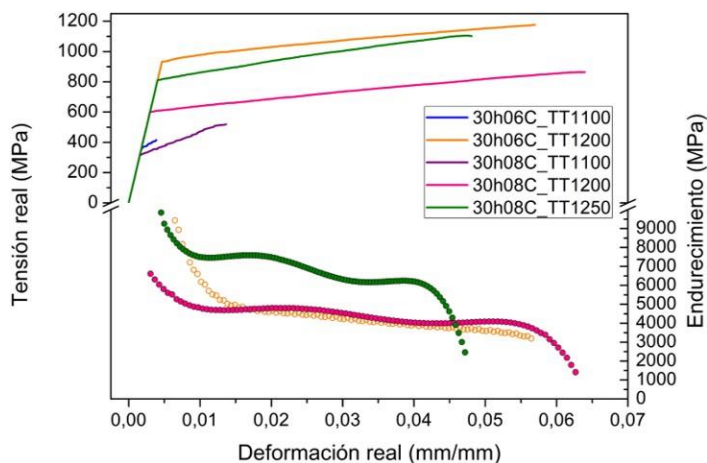


Figura 5.37. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 30 horas de molienda.

La muestra 30h08C_TT1250 también tiene un endurecimiento que desciende con fluctuaciones, pero su endurecimiento es mucho mayor al de la muestra con tratamiento térmico de 1200°C (30h08C_TT1200). Sus valores están en el rango de 7500 a 6000 MPa.

La diferencia de los valores de endurecimiento asociados a 1200 y 1250°C también se puede apreciar en las curvas de tensión-deformación. Analizando la figura 5.37, las regiones plásticas de las curvas con tratamiento térmico a 1200°C tienen pendientes similares entre sí, mientras que la curva con 1250°C de tratamiento tiene crecimiento que es claramente mayor al presentado a 1200°C, es decir, endurece a mayor proporción.

Las propiedades mecánicas del subgrupo de estudio 3 (con parámetros de molienda que generan condiciones de deformación muy severa) se encuentran en la tabla 5.11. Las curvas tensión-deformación reales se presentan en el gráfico de la figura 5.38.

Analizando las muestras con 0,6% de cera, los tratamientos térmicos de 1100 y 1200°C producen compactos con comportamiento frágil. La muestra 35h06C_TT1100 tiene alta resistencia, 800 MPa, y poca elongación, 1,18%. En la muestra 35h06C_TT1200 la resistencia disminuye a 713 MPa, probablemente debido a defectos internos del

Tabla 5.11. Propiedades mecánicas de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 35 horas de molienda.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
35h06C_TT1100	770	800	1,18%	961
35h06C_TT1200	547	713	1,25%	988
35h06C_TT1250	762	1061	5,22%	1030
35h08C_TT1100	Frágil ¹	475	0,24%	1148
35h08C_TT1200	664	918	7,00%	991
35h08C_TT1250	671	1005	7,02%	1079

¹La deformación fue mínima, de manera que fractura antes de la deformación equivalente a 0,2%.

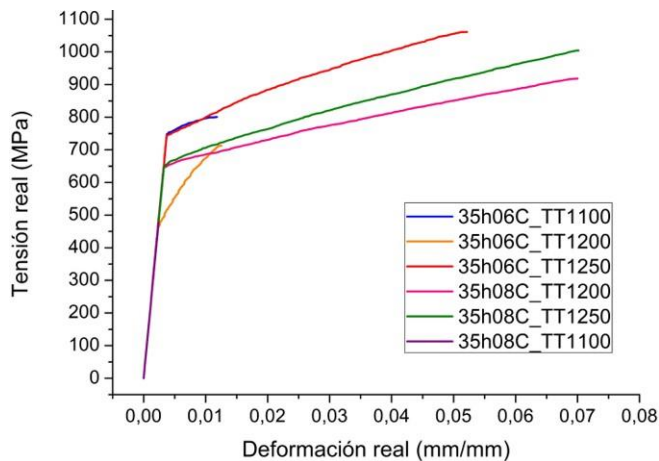


Figura 5.38. Curvas tensión-deformación real de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 35 horas de molienda.

compacto generados durante el proceso de compactación en tibio. La región no lineal de la curva de 35h06C_TT1200 tiene una pendiente mucho más pronunciada que el resto de las curvas del subgrupo 3, lo que en primera instancia indicaría que tiene una tasa de endurecimiento por deformación muy elevada. Lo que realidad sucede es que, al ser frágil, requiere de un esfuerzo elevado para producir un desplazamiento, el cuál es provocado por una fractura parcial y no por deformación del material. En ese momento la curva se desplaza un poco a la derecha. Enseguida, se necesita la aplicación de otro esfuerzo elevado, dirigiendo la curva hacia arriba, para poder generar un pequeño desplazamiento a la derecha. La temperatura de tratamiento térmico de 1250°C (35h06C_TT1250)

proporciona un tamaño de grano suficiente al compacto para que tenga un comportamiento dúctil.

La muestra 35h08C_TT1100 es extremadamente frágil, sólo se deformó elásticamente antes de su fractura. Los tratamientos térmicos posteriores generaron curvas con deformación plástica. Al elevar la temperatura de tratamiento de 1100 a 1200°C (35h08C_TT1200) se incrementó la resistencia máxima de 475 a 918 MPa, y la elongación de 0,24 a 7%. La temperatura de 1250°C (35h08C_TT1250) produjo un aumento de resistencia de 87 MPa con respecto al tratamiento de 1200°C (35h08C_TT1200), y conservó la misma ductilidad.

Analizando las diferencias presentadas entre el límite elástico experimental y teórico se encuentra que, en ambas cantidades de cera, la brecha entre los valores tiende a aumentar con la temperatura de tratamiento térmico, es decir, la cohesión disminuye con la temperatura. En la muestra 35h06C_TT1100 la diferencia entre valores fue de 191 MPa, y en la muestra 35h06C_TT1250 aumentó a 268 MPa. Para las muestras con 0,8% de cera, la separación entre los límites elásticos aumentó de 327 a 408 MPa al incrementar la temperatura de tratamiento térmico de 1200 a 1250°C (35h08C_TT1200 y 35h08C_TT1250, respectivamente). El tratamiento térmico de 1250°C produjo mayor cohesión en el compacto con 0,6% de cera. En general, la unión metalúrgica entre partículas no mejoró con respecto a 30 horas de molienda.

Para ambas cantidades de cera añadida, la resistencia máxima, el límite elástico y la elongación se incrementaron con la temperatura de tratamiento térmico. Los mejores resultados se lograron a 1250°C. En general, la cantidad de 0,6% de cera brindó mayor límite elástico y resistencia, mientras que el 0,8% de cera aportó mayor elongación.

En la figura 5.39 se muestran las curvas de endurecimiento que corresponden al subgrupo de estudio 3. Las curvas de las muestras con 0,6% de cera describen dos comportamientos diferentes. En la muestra 35h06C_TT1100 se presentó únicamente la etapa inicial de decremento

acelerado del endurecimiento, el cual no logró estabilizarse antes de la fractura del material. Esto indica un endurecimiento nulo, lo cual coincide con la naturaleza frágil de la muestra. En la muestra 35h06C_TT1250 no se presentó la caída rápida del endurecimiento inicial, en su lugar, el endurecimiento disminuyó suavemente con la deformación hasta un 4,5% de alargamiento, a partir de entonces se estabilizó a un valor de 5000 MPa poco antes de su fractura. Las curvas de las muestras con 0,8% de cera exhibieron comportamientos similares entre sí. El endurecimiento se redujo drásticamente hasta una deformación de 0,15. Posteriormente, el endurecimiento tendió a disminuir con la deformación describiendo pequeñas oscilaciones, hasta la fractura del material. La muestra 35h08C_TT1200 tiene un endurecimiento que fluctúa entre 4500 y 3000 MPa. En la muestra 35h08C_TT1250 el endurecimiento varía entre 5500 y 4000 MPa. Incrementar la temperatura de tratamiento térmico de 1200 a 1250°C aumentó el valor del endurecimiento medio en 1000 MPa.

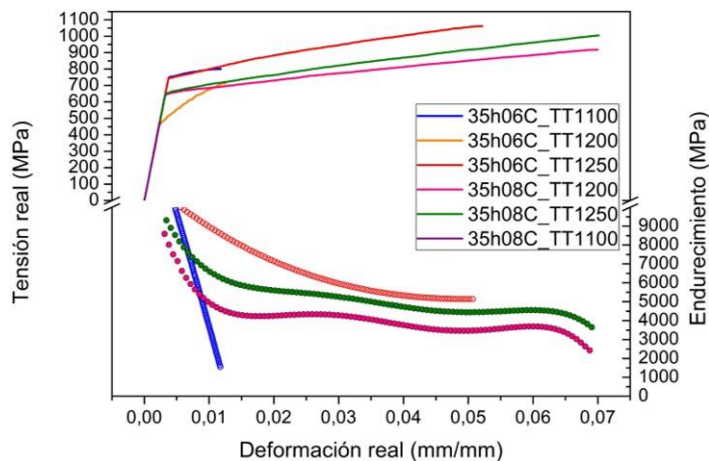


Figura 5.39. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, 35 horas de molienda.

Lo último coincide con las curvas de tensión-deformación (parte superior de figura 5.39). Las curvas de las muestras 35h08C_TT1200 y 35h08C_TT1250 iniciaron su deformación plástica la una muy cerca de la otra, pero a medida que la deformación aumentó, las curvas tendieron a separarse cada vez más. La pendiente de la región plástica en 35h08C_TT1250 es mayor que en 35h08C_TT1200, es decir, tiene mayor

tasa de endurecimiento por deformación. Del mismo modo, la curva de la muestra 35h06C_TT1250 tiende a separarse de la curva 35h08C_TT1250 a medida que se incrementa la deformación, aunque no es tan evidente como en el primer caso.

Hasta éste punto se han analizado los compactos de polvo molido con una relación bolas:polvo 27 a 1, divididos en subgrupos según la duración del proceso de molienda: 15, 30 y 35 horas. En cada subgrupo, a su vez, se ha estudiado el efecto de la cantidad de cera añadida durante la molienda y de la temperatura de tratamiento térmico. En el gráfico de la figura 5.40 se reúnen los mejores resultados obtenidos de todos los subgrupos de estudio.

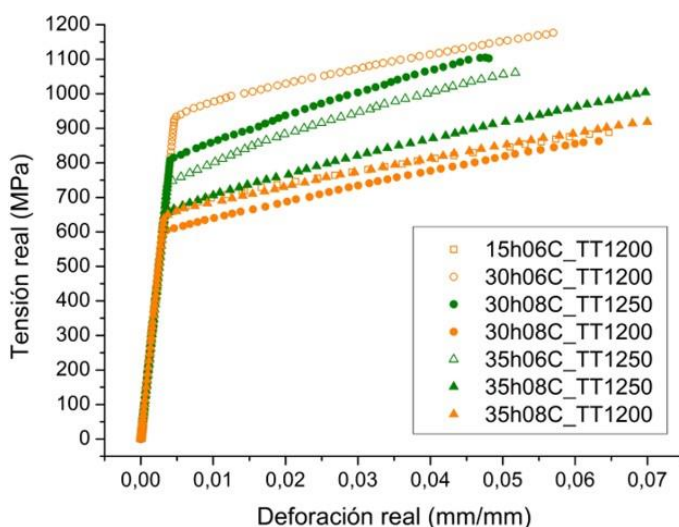


Figura 5.40. Curvas tensión-deformación real de los mejores resultados obtenidos para compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1, considerando todas las variables de procesamiento.

Se encuentran las siguientes tendencias:

- 1) Independientemente del tiempo de molienda y cantidad de cera, los mejores resultados se lograron con la temperatura de tratamiento térmico de 1250°C, en la figura se destacan éstas curvas con el color verde. La muestra 30h06C_TT1200, la de mayor resistencia en la gráfica, es la aparente excepción, pero es importante destacar que no fue evaluada a la temperatura de 1250°C. En general, dentro de cada subgrupo de estudio, el límite elástico convencional, la resistencia

máxima y el alargamiento incrementaron con la temperatura de tratamiento térmico.

2) Todos los tratamientos térmicos de 1100°C generaron compactos frágiles.

3) Si se considera solamente el tiempo de molienda, los mejores resultados se obtuvieron con 30 horas (curvas trazadas por círculos en la figura). La resistencia tiende a mejorar con el tiempo de molienda en el siguiente orden: 15, 35 y 30 horas. A pesar de que la muestra 15h06C_TT1200 (representada por cuadrados) tuvo una buena resistencia mecánica, al comparar su curva con el resto, se encuentra dentro del rango de menor resistencia obtenida. Era de esperarse que con 35 horas de molienda (curvas trazadas con triángulos en la figura) se mejoraran los resultados obtenidos para 30 horas, pero en su lugar las resistencias disminuyeron a valores intermedios entre 15 y 30 horas.

4) Los compactos con 0,6% de cera (representadas con formas geométricas huecas en la figura) tienen mayor resistencia mecánica que con 0,8% (formas geométricas sólidas en la figura). Como excepciones se encuentran la muestra 15h06C_TT1200, que su baja resistencia se explica por tener el tiempo de molienda con peores resultados, y la muestra 30h08C_TT1250 cuyo buen desempeño se debe a que tiene el tiempo de molienda y tratamiento térmico que generaron las resistencias más altas.

Los mejores resultados se obtuvieron con parámetros del proceso de molienda que generan deformación plástica severa o muy severa en el polvo: tiempos de molienda prolongados (30 y 35 horas de molienda), y añadiendo poca cantidad de agente controlador del proceso (0,6% de cera). Es necesaria la aplicación de un tratamiento térmico de al menos 1200°C para generar una buena consolidación del compacto y evitar un comportamiento frágil. En todas las combinaciones de variables de procesamiento, los valores de endurecimiento aumentaron con la temperatura de tratamiento térmico.

5.6.2. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.

Los parámetros de molienda se modificaron para provocar mayor grado de deformación en el polvo. Se aumentó la relación bolas:polvo de 27:1 a 36:1. Se fijó la cantidad de agente controlador de proceso añadido a 0,6% de cera y se establecieron como temperaturas de tratamiento térmico 1200 y 1250°C. Tal como se mencionó en la sección 5.1.2.2 y 5.4.2 el polvo molido obtenido varió según el vial en el que estuvo contenido durante el proceso de molienda, en el vial B hubo presencia de oxígeno de manera que se formaron precipitados complejos y esto afectó tanto a la microestructura (sección 5.5.3) como a las propiedades mecánicas. En la tabla 5.12 se definen las propiedades mecánicas de los compactos obtenidos. En la figura 5.41 se trazan sus curvas esfuerzo-deformación. Se incluyen las propiedades de un único compacto con 25 horas de molienda (25h_B_TT1200) para analizar el efecto de la duración del tiempo de molienda.

Tabla 5.12. Propiedades mecánicas de compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1, 30 horas de molienda, y 0,6% de cera.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
25h_B_TT1200	590	917	8,46%	935
30h_A_TT1200	636	992	9,34%	919
30h_A_TT1200(2)	650	1031	10,23%	958
30h_A_TT1250	541	1130	17,88%	857
30h_B_TT1200	724	1159	11,26%	1141
30h_B_TT1250	466	586	4,60%	863
30h_B_TT1250(2)	493	616	4,82%	840

Al comparar el compacto molido por 25 horas (25h_B_TT1200) con los compactos de polvo molido por 30 horas y mismo tratamiento térmico (30h_A_TT1200 y 30_B_TT1200) se aprecia que se obtienen mejores propiedades para los últimos. El límite elástico convencional, la resistencia máxima y la elongación aumentan con el tiempo de molienda, independientemente del vial en el que fue contenido el polvo. Al analizar la diferencia entre el límite elástico convencional experimental y el teórico, la brecha se reduce un poco con 30 horas de molienda para el vial A, con

respecto a 25 horas de molienda. Incrementar la duración del proceso de molienda fomentó la unión entre partículas.

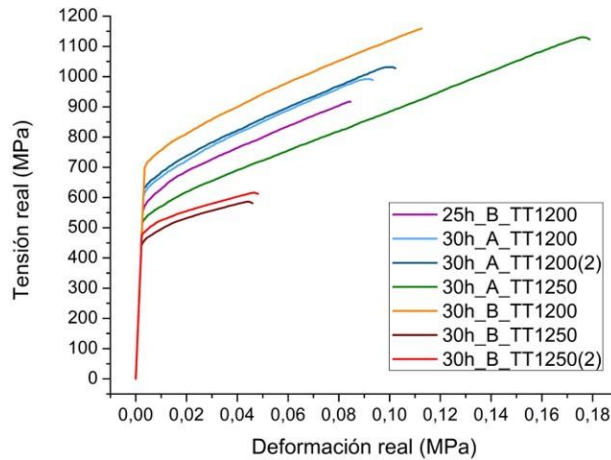


Figura 5.41. Curvas de tensión-deformación real, de compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1, 30 horas de molienda y 0,6% de cera.

Independientemente de la temperatura de tratamiento térmico, en los compactos de polvo del vial A se redujo la diferencia entre los valores de límite elástico experimental y teórico con respecto al vial B (alrededor de 300 MPa para vial A y 400 MPa para vial B). Esto indica que la unión metalúrgica entre partículas de polvo fue mejor en los compactos de polvo molido en el vial A, donde no ocurrió contaminación por oxígeno. Los precipitados tipo O-Mn-Al y O-Mn-Si presentes en los compactos del vial B restringieron la unión entre polvo metálico.

Para la temperatura de tratamiento térmico de 1200°C, el compacto 30h_B_TT1200 presentó mayor resistencia mecánica que los compactos 30h_A_TT1200. El límite elástico, resistencia máxima y deformación aumentaron en 30h_B_TT1200 con respecto a 30h_A_TT1200 en 74 MPa, 128 MPa, y 1,03%, respectivamente. La temperatura de tratamiento térmico de 1250°C generó una diferencia gigantesca entre la resistencia máxima y elongación de los compactos según el vial de procedencia, e invirtió su orden en cuanto a la resistencia mecánica. El límite elástico, resistencia máxima y deformación disminuyeron en el compacto

30h_B_TT1250 con respecto al compacto 30h_A_TT1250 en 48 MPa, 514 MPa y 13,06%, respectivamente.

El límite elástico convencional es inversamente proporcional a la temperatura de tratamiento térmico, independientemente del vial de molienda. Esto era de esperarse por el crecimiento de tamaño de grano con la temperatura de tratamiento térmico observado en los análisis de EBSD. El tamaño de grano aumentó de 1,08 a 2,94 μm en los compactos 30h_A_TT1200 y 30h_A_TT1250, respectivamente, y de 1,68 a 22,8 μm en los compactos 30h_B_TT200 y 30h_B_TT1250, correspondientemente.

Las propiedades mecánicas de los compactos de polvo del vial B varían drásticamente con el aumento de temperatura de tratamiento térmico. El compacto 30h_B_TT200 tiene alta resistencia y buena ductilidad, pero en el compacto 30h_B_TT1250 su resistencia cae 543 MPa y su ductilidad se reduce 6,44%. El crecimiento de tamaño de grano que experimentó este compacto fue exagerado, lo cual explica el detrimento de las propiedades mecánicas. Asimismo, el tamaño de las partículas de óxido encontradas también aumentó con la temperatura, de 1,5 a 5,5 μm , las cuales interfirieron en la deformación del material reduciendo su elongación.

En los compactos de polvo del vial A, el límite elástico convencional disminuyó con el aumento de temperatura de tratamiento térmico en menor medida en comparación con los compactos del vial B. El crecimiento de tamaño de grano fue menos exagerado. La resistencia máxima y deformación aumentaron con la temperatura, de 1031 a 1130 MPa y de 10,23 a 17,88%, respectivamente, en los compactos 30h_A_TT1200 y 30h_A_TT1250, correspondientemente. Debido a que no se encontraron partículas de óxido, no se limitó la deformación del material. Además, el aumento en el tamaño de grano promovió el efecto TWIP durante la deformación.

En la figura 5.42 se muestran las curvas de endurecimiento. Los compactos con tratamiento térmico de 1200°C (representado por círculos huecos en la figura) y 30 horas de molienda 30h_A_TT1200 y

30h_B_TT1200 presentan comportamientos muy similares, no hay distinción entre los viales de molienda. Inicialmente, el valor del endurecimiento tiene una caída acelerada. A partir de una deformación de 0,02, se estabiliza, aunque tiene una tendencia a disminuir suavemente con la deformación. En la etapa final, cesa su reducción y se mantiene constante poco antes de la fractura del material. Los compactos 30h_A_TT1200 inician su endurecimiento con un valor de 4500 MPa y a partir de una deformación de 0,06 permanece en 3500 MPa hasta la rotura. El valor de endurecimiento del compacto 30h_B_TT1200 oscila entre los mismos valores, pero el inicio de su estado constante se desplaza a un valor de deformación mayor, 0,08. La curva de endurecimiento del compacto 25h_B_TT1200 extiende su decrecimiento precipitado hasta 0,03 mm/mm, a partir de ese punto su valor tiende a reducir ligeramente hasta la fractura, nunca alcanza un estado constante.

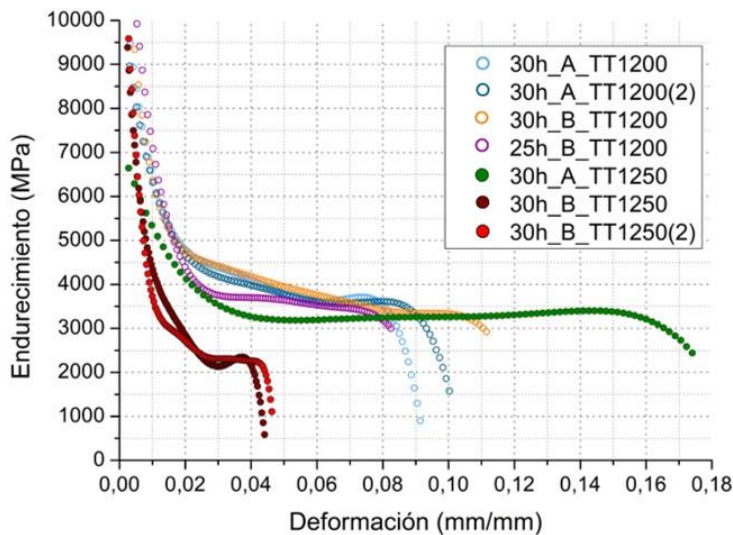


Figura 5.42. Curvas de endurecimiento de compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1.

El tratamiento térmico de 1250°C (representado por círculos sólidos en la figura 5.42) generó marcadas diferencias en las curvas de endurecimiento, independientemente del vial, el valor disminuyó con el aumento de temperatura de tratamiento térmico, siendo mucho más abrupto para el vial B. En el compacto 30h_A_TT1250, la etapa de endurecimiento

inicial se prolongó hasta una deformación de 0,04, el doble con respecto a 30h_A_TT1200. A partir de ese punto, el endurecimiento tendió a aumentar ligeramente con la deformación, de 3000 a 3500 MPa. En la etapa final, poco antes de su fractura, el endurecimiento disminuyó. En los compactos 30h_B_TT1250 la súbita caída de endurecimiento ocurrió hasta una deformación de 0,01. A partir de ese valor, el endurecimiento continuó reduciéndose con una tasa menor respecto a la etapa inicial. Pero descendió a mayor proporción en comparación a cómo lo hizo 30h_B_TT1200 en esta segunda etapa. Finalmente, tendió a estabilizarse en un valor aproximado de 2250 MPa, poco antes de su fractura.

5.7. Caracterización de microestructuras deformadas por EBSD.

5.7.1. Compactos con relación bolas:polvo 36 a 1.

Se analizó la muestra 30h_A_TT1250, puesto que fue el único compacto cuyo valor de endurecimiento aumentó con la deformación, lo cual se asocia a la activación del mecanismo de deformación por maclado [20,30,31]. Asimismo, se seleccionó la muestra 30h_B_TT1200 para analizar el efecto de los precipitados en la deformación del compacto. En la figura 5.43 se presentan las microestructuras de las zonas deformadas de ambas muestras, después del ensayo de microtracción, cercano a donde ocurrió la fractura.

En el compacto de polvo molido en el vial A con tratamiento térmico a 1250°C (30h_A_TT1250, figura 5.43(a) y (b)) se muestra que los granos se alargaron hacia la dirección de microtracción. En su mapa de límites de grano (figura 5.43(a)) se distinguen en color rojo las maclas mecánicas, es decir, las maclas producidas durante la deformación debido al efecto TWIP. Se distinguen dos direcciones de crecimiento de maclas, lo que sugiere que se activó el mecanismo de maclaje secundario. Dentro de los granos hay líneas que no están resaltadas en rojo porque no fueron detectadas por el EBSD como maclas, sin embargo, tienen la apariencia de ser maclas

mecánicas. Esta problemática ha sido anteriormente reconocida [20,21,24,25], cuando el grosor de la macla mecánica es menor a la resolución de paso programado durante el análisis EBSD, su orientación cristalográfica no es detectada, pero en el mapa de calidad SEM se traza una línea recta oscura porque se traslapan los patrones de Kikuchi que corresponden a la matriz austenítica y a la macla mecánica. En el mapa de orientación cristalográfica de acuerdo con la componente IPF (figura 5.43(b)) se percibe que hubo una orientación preferencial hacia la dirección $\langle 101 \rangle$.

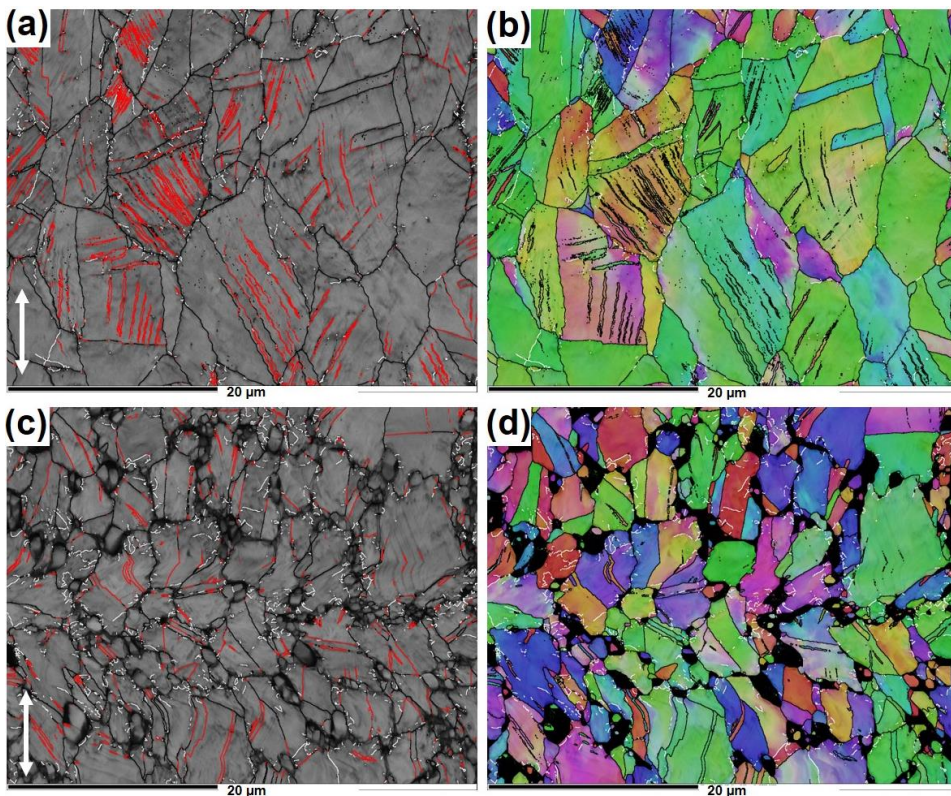


Figura 5.43. Microestructuras deformadas por el ensayo de microtracción, la flecha indica la dirección de la tracción. Mapas EBSD de límite de grano y maclas, y de orientación cristalográfica IPF para los compactos (a) (b) 30h_A_TT1250 y (c) (d) 30h_B_TT1200, respectivamente.

En el compacto de polvo molido en el vial B con tratamiento térmico a 1200°C (30h_B_TT1200) se observa una situación diferente. En su mapa

de límites de grano y maclas (figura 5.43(c)) se percibe que los precipitados de la microestructura intervinieron durante el proceso de deformación, de manera que los granos se deformaron en otra dirección además de la de tracción. Asimismo, disminuyó la densidad de maclas mecánicas, tanto las detectadas automáticamente por el EBSD como las líneas trazadas por los patrones de Kikuchi. Por otro lado, aumentó la cantidad de límites de bajo ángulo de desorientación. No se desarrolló una orientación preferencial (figura 5.43(d)).

Las maclas mecánicas redujeron el tamaño de grano del compacto de polvo molido en el vial A de 2,94 a 0,703 μm , de manera que el 86% de los granos detectados se encuentra en el rango ultrafino. En el compacto del vial B, se detectó una reducción del tamaño de grano de 1,68 a 0,928 μm , el 75% de los granos detectados están dentro del rango ultrafino. Cuando se desprecian los límites de macla en el cálculo del tamaño de grano, se registró un valor de 1,08 μm , muy cercano al valor cuando se toman en cuenta las maclas. Esto indica que el afino de grano producido en el compacto de polvo molido en el vial B se debe más a la propia capacidad de endurecimiento de las estructuras FCC y no a la activación del efecto TWIP.

Bibliografía.

- [1] Hryha, E., Dudrova, E. & Nyborg, L. Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese. *Metall. Mater. Trans. A* **41**, 2880–2897 (2010).
- [2] Schroeder, R., Ramos Filho, A. I., Binder, C. & Klein, A. N. Adjusting the sintering cycle of a Hadfield sintered steel produced by metal injection molding. *Mater. Res.* **18**, 83–90 (2015).
- [3] Shaw, L., Zawrah, M., Villegas, J., Luo, H. & Miracle, D. Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **34**, 159–170 (2003).
- [4] Rodríguez Baracaldo, R. Obtención y caracterización de aceros con grano nanométrico y ultrafino fabricados mediante molienda

- mecánica. Tesis doctoral. UPC. Barcelona, España (2008).
- [5] Murty, B. S. & Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.* **43**, 101–141 (1998).
- [6] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
- [7] Amador, D. R. & Torralba, J. M. Morphological and microstructural characterisation of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition. *J. Mater. Process. Technol.* **143–144**, 776–780 (2003).
- [8] Rodríguez, J. A., Gallardo, J. M. & Herrera, E. J. Structure and properties of attrition-milled aluminium powder. *J. Mater. Sci.* **32**, 3535–3539 (1997).
- [9] Safaie, N., Khakbiz, M., Sheibani, S. & Bagha, P. S. Synthesizing of Nanostructured Fe-Mn Alloys by Mechanical Alloying Process. *Procedia Mater. Sci.* **11**, 381–385 (2015).
- [10] Belaid, L. *et al.* Structural and Mechanical Properties of Nanostructured Fe-Mn-C Alloys Prepared by Mechanical Alloying. *J. Nano Res.* **52**, 80–87 (2018).
- [11] Koch, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 121–143 (1989).
- [12] Suryanarayana, C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. *Research* **2019**, 17 (2019).
- [13] Suryanarayana, C. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 203–211 (2008).
- [14] Mejía, I., Bedolla-Jacuinde, A. & Pablo, J. R. Sliding wear behavior of a high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb. *Wear* **301**, 590–597 (2013).
- [15] Deng, Z. & Zhu, M. Evolution mechanism of non-metallic inclusions in al-killed alloyed steel during secondary refining process. *ISIJ Int.* **53**, 450–458 (2013).
- [16] Jeanmaire, G., Dehmas, M., Redjaïmia, A., Puech, S. & Fribourg, G. Precipitation of aluminum nitride in a high strength maraging steel with low nitrogen content. *Mater. Charact.* **98**, 193–201 (2014).
- [17] Ito, Y., Masumitsu, N. & Matsubara, K. Formation of Manganese Sulfide in Steel. *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **21**, 477–484 (1981).
- [18] Kim, D. *et al.* Oxide Formation Mechanisms in High Manganese Steel Welds. *Metall. Mater. Trans. A* **45**, 2046–2054 (2014).
- [19] Deng, Z. *et al.* Effect of cooling rate on AlN precipitation in FeCrAl stainless steel during solidification. *Metals (Basel)*. **9**, 1091 (2019).
- [20] Wang, L., Benito, J. A., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Equal channel angular pressing of a TWIP steel: microstructure and mechanical response. *J. Mater. Sci.* **52**, 6291–6309 (2017).

- [21] Jeong, K., Jin, J. E., Jung, Y. S., Kang, S. & Lee, Y. K. The effects of Si on the mechanical twinning and strain hardening of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steel. *Acta Mater.* **61**, 3399–3410 (2013).
- [22] Casas, C., Tejedor, R., Rodríguez-baracaldo, R., Benito, J. a. & Cabrera, J. M. The effect of oxide particles on the strength and ductility of bulk iron with a bimodal grain size distribution. *Mater. Sci. Eng. A* **627**, 205–216 (2015).
- [23] Tsuchida, N. *et al.* Effect of ferrite grain size on tensile deformation behavior of a ferrite-cementite low carbon steel. *Mater. Sci. Eng. A* **488**, 446–452 (2008).
- [24] Jin, J. E. & Lee, Y. K. Strain hardening behavior of a Fe-18Mn-0.6C-1.5Al TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 157–161 (2009).
- [25] Barbier, D., Gey, N., Bozzolo, N., Allain, S. & Humbert, M. EBSD for analysing the twinning microstructure in fine-grained TWIP steels and its influence on work hardening. *J. Microsc.* **235**, 67–78 (2009).
- [26] Higuera Cobos, O. F. Relación microestructura y propiedades de cobre sometido a deformación plástica severa mediante presión en canal angular de sección constante. Tesis doctoral. UPC. Barcelona, España (2013).
- [27] De Cooman, B. C., Kwon, O. & Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. *Mater. Sci. Technol.* **28**, 513–527 (2012).
- [28] Chen, L., Zhao, Y. & Qin, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **26**, 1–15 (2013).
- [29] Li, D. Z., Wei, Y. H., Xu, B. S., Hou, L. F. & Han, P. D. Development in fundamental research on TWIP steel used in automobile industry. *Ironmak. Steelmak.* **38**, 540–545 (2011).
- [30] Bouaziz, O., Allain, S. & Scott, C. Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **58**, 484–487 (2008).
- [31] Gutierrez-Urrutia, I. & Raabe, D. Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe – 22 wt .% Mn – 0 . 6 wt .% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging. *Acta Mater.* **59**, 6449–6462 (2011).

6. MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES.

En este capítulo se presentan los resultados del procesamiento de polvo prealeado por la tecnología MIM. Se organizan de acuerdo con las cuatro etapas que conforman el proceso y posteriores caracterizaciones de las piezas obtenidas. Los resultados referentes a la primera etapa se separan en dos secciones (preparación de mezclas y su caracterización). Se detalla el proceso de optimización de variables involucradas en cada etapa, así como las iteraciones realizadas.

6.1. Preparación de mezclas.

Tal como se mencionó en la sección 2.5.1, se prepararon dos tipos de mezclas: la fina y la bimodal. En metalurgia de polvos es bien conocido que una mezcla bimodal de polvos mejora la densidad de empaquetamiento del polvo. En teoría, una mayor densidad de empaquetamiento promueve la densificación durante la sinterización, sin embargo, se ha demostrado que en la práctica no siempre se da el caso [1,2]. En esta tesis se incluyó el estudio del efecto de emplear polvo metálico bimodal en el “feedstock” con el objetivo de mejorar la densidad del producto sinterizado. Otra potencial ventaja del uso de mezclas bimodales, es que la mezcla que contiene polvo grueso tendrá un costo reducido en comparación con el polvo meramente fino [1]. Mientras que para la mezcla que se denominará “mezcla fina”, se utilizó exclusivamente polvo metálico fino, en la mezcla que se denominará “mezcla bimodal” se empleó una combinación de 75% polvo grueso + 25% polvo fino (% vol.). Varios modelos y resultados experimentales [1] han demostrado que se puede lograr una alta densidad de empaquetamiento cuando la fracción volumétrica del polvo fino varía entre 0,2 y 0,4. En [2] se reporta que la densidad de empaquetamiento máxima puede ocurrir cerca

del 70% de partículas grandes. La proporción de polvo fino y polvo grueso utilizada en el presente estudio cumple con ambos criterios.

El estudio de las mezclas comenzó por la mezcla fina. En general, la carga en los feedstocks de polvo metálico suele estar entorno al 60% en volumen [3,4], por lo que se optó por comenzar con una carga metálica conservadora y mediante un incremento paulatino de la misma se encontró la carga crítica, y por tanto, la carga óptima. Una vez definidas estas cargas para la mezcla fina, se realizó el estudio de la mezcla bimodal, partiendo de la premisa que esta mezcla admitiría una carga metálica mayor que la de polvo exclusivamente fino. Consiguientemente, el rango de cargas metálicas analizado para la segunda mezcla se limitó a valores de carga superiores a los de la mezcla fina.

6.1.1. Mediciones del par de torsión.

En la figura 6.1 se muestra el valor del par de torsión durante el proceso de mezclado del primer “feedstock” preparado. El torque se disparó en los picos marcados como a, c, e, g, h e i, que corresponden a la carga del material premezclado, y al tercio de polietileno que se aisló de la premezcla. Al inicio del proceso, se alimentó la cámara con 1/3 de HDPE con la finalidad de hacer una cama de dicho polímero que protegiera a los rotores de la fricción con el polvo metálico a agregar y al mismo tiempo, evitara pérdidas de parafina. Según experiencias previas del grupo DYPAM en el que se desarrollaron estas mezclas, al agregar la premezcla directamente a la cámara, sin material previo, la parafina se fundía al contacto con las paredes internas y rotores y tendía a escurrir entre las placas que conforman la cámara. La cama de polietileno utilizada en este estudio resolvió dicho problema.

La cuarta emisión de “feedstock” fue la de mayor cantidad de material, dado que a medida que se llenaba la cámara, se incrementaba la probabilidad de que el polvo metálico muy fino fuera impulsado hacia

afuera con el movimiento del material. Esto se evitó al diseñar la última emisión de carga, la quinta emisión, con poca cantidad de premezcla.

Después de realizar cada alimentación a la cámara, se esperó a que el torque estabilizara antes de efectuar la siguiente alimentación. El valor máximo (2 Nm) se alcanzó durante la última emisión, cuando se cargó todo el material, que corresponde al punto i en la figura 6.1. A partir de entonces, se observa que el torque tiende a disminuir con el tiempo de mezclado. Los componentes poliméricos y el polvo metálico estuvieron dentro de la cámara un tiempo total de 90 minutos, sin embargo, el proceso para obtener una mezcla completamente homogénea comienza a partir de cuando se alimenta la cámara con todo el material, en este caso, a partir del minuto 35. En las preparaciones de mezclas posteriores, ya no se esperó a que estabilizara el torque para realizar la siguiente adición de premezcla, para reducir el tiempo del material dentro de la cámara de mezclado que no contribuye a la homogenización de la mezcla total.

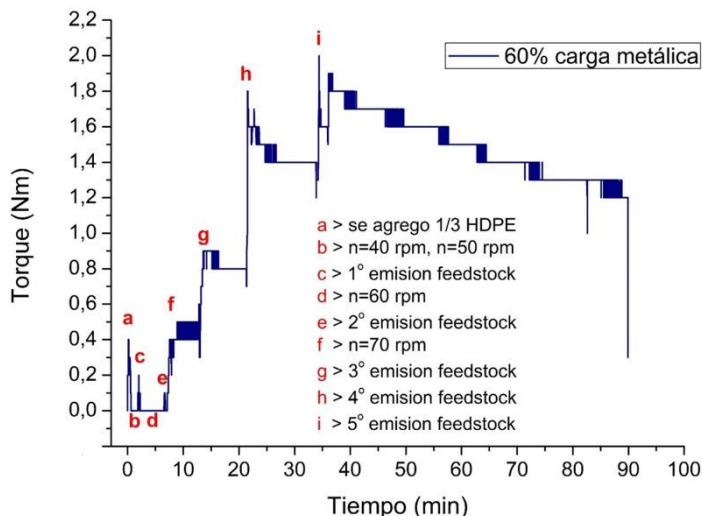


Figura 6.1. Evolución del torque con el tiempo durante la elaboración de la mezcla fina con 60% de carga metálica. Se especifica el momento en que se realizó cada emisión y se elevó la velocidad de giro de los rotores (denotado como "n").

En la figura 6.2 se muestra a manera de comparación, las gráficas del par de torsión frente a tiempo de mezclado de todas las mezclas finas preparadas. En todas las cargas metálicas, el valor del torque inicialmente

aumenta con las adiciones de material a la cámara, llega a su punto máximo cuando se ha terminado de cargar toda la premezcla y después disminuye con el tiempo de mezclado y alcanza un estado de equilibrio. El aumento del torque con cada carga de material ha sido observado en otros estudios [5–7].

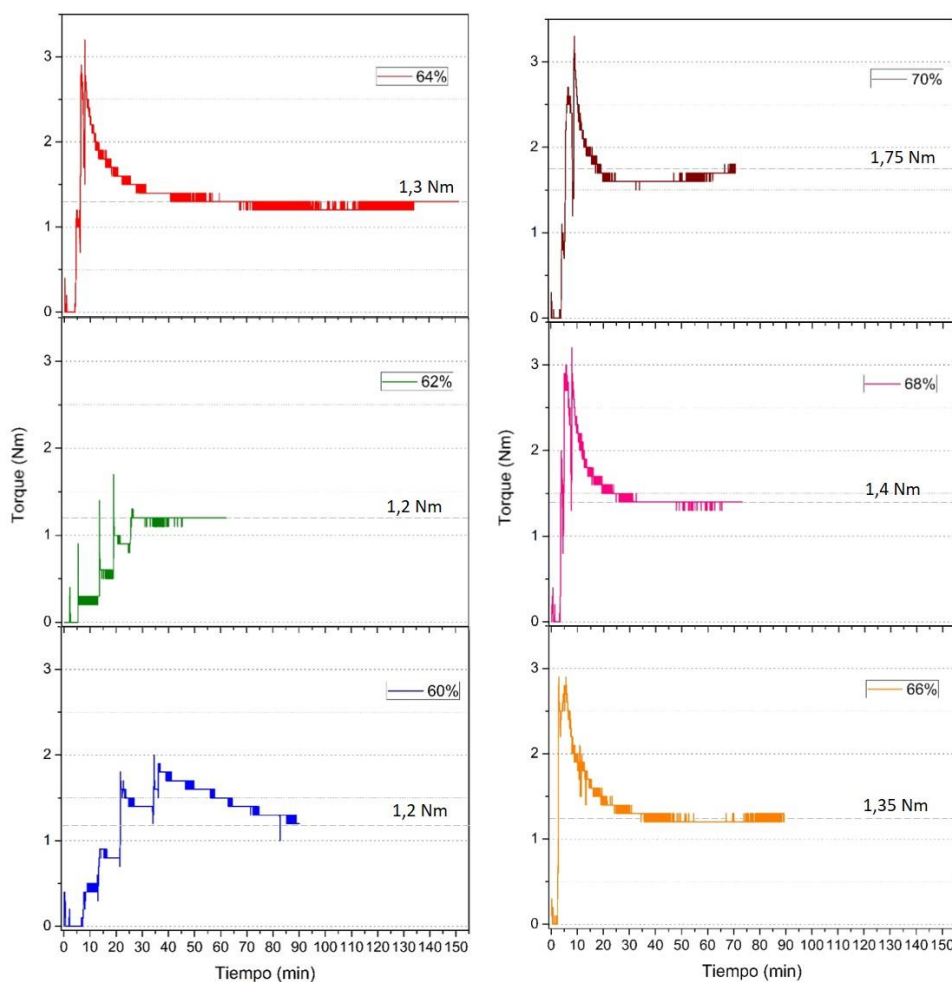


Figura 6.2. Evolución del torque con el tiempo durante el proceso de mezclado de los “feedstocks” de polvo fino, con carga metálica de 60, 62, 64, 66, 68 y 70% (de abajo a arriba y de izquierda a derecha).

El torque es alto después de una adición de polvo debido al aumento del carácter no homogéneo de la mezcla en ese momento, y en menor medida porque la temperatura de la mezcla se reduce ligeramente al agregar polvo

a temperatura ambiente [4,8]. Consecuentemente, si se añade toda la premezcla en una sola emisión, es posible que se dañe el equipo de mezclado, por lo que se recomienda realizar adiciones progresivas. Posteriormente, con la cizalla continua producida por el movimiento de los rotores, el valor del torque alcanza un estado de equilibrio que indica homogeneidad [4].

Una mezcla homogénea se caracteriza por un valor de torque constante [4–8]. Se aplicó como criterio observar un valor estable durante un tiempo de 15 minutos para definir la mezcla como homogénea. Para la mezcla con 60% de carga metálica, no se aplicó dicho criterio y se detuvo el proceso de mezclado a los 90 minutos, aparentemente el torque se había estabilizado en 1,3 Nm pero una vez más descendió el valor. Además, visualmente su consistencia era de muy poca viscosidad, por lo que fue evidente que esta carga se encontraba por debajo de la óptima. A partir de la mezcla con 62% de carga metálica los valores de torque llegaron a estabilizarse, en un valor de 1,2, 1,3, 1,35, 1,4 y 1,75 Nm para las cargas metálicas de 62, 64, 66, 68 y 70%, respectivamente (figura 6.2). Las diferencias del valor de torque con la carga metálica indican variaciones en la viscosidad de las mezclas. Una carga metálica mayor resulta en un torque más elevado, que se traduce en una viscosidad superior [5,6]. Las mezclas se denominaron F60, F62, F64, F66, F68 y F70 de acuerdo con el tamaño del polvo metálico (Fino) y la carga metálica empleada (% en volumen).

En la mezcla con 70% de carga metálica se observa que a medida que pasa el tiempo, el torque disminuye y parece estabilizar en 1,6 Nm, pero después tiende a aumentar. Es la única mezcla en donde el torque aumenta con el tiempo. La descripción de un torque errático o ruidoso es indicativo de la imposibilidad de lograr una mezcla homogénea porque la carga metálica es mayor que la que el sistema ligante puede disolver [4,5,7,9], es decir, se encuentra en o por encima del valor crítico.

En la figura 6.3 se graficaron los valores estabilizados del torque para cada carga metálica estudiada (considerando para las mezclas de 60% y 70%, como torque estable el último valor antes de detener el proceso de

mezclado). Entre 60 y 62% de carga no hubo cambio en el valor del torque. En el rango entre 62 y 68% de carga metálica se aprecia que el torque aumenta linealmente con la carga, y después se incrementa exponencialmente con el cambio de 68 a 70% de carga. El cambio de la tendencia lineal a exponencial es indicativo de que se ha encontrado la carga metálica crítica. Cuando una mezcla está en la carga crítica, el valor del torque se incrementa significativamente [7,9,10].

En otros estudios [5,7,9–11] se han utilizado las medidas del par de torsión en diferentes cargas metálicas, con la finalidad de encontrar la carga crítica y, por lo tanto, la carga óptima.

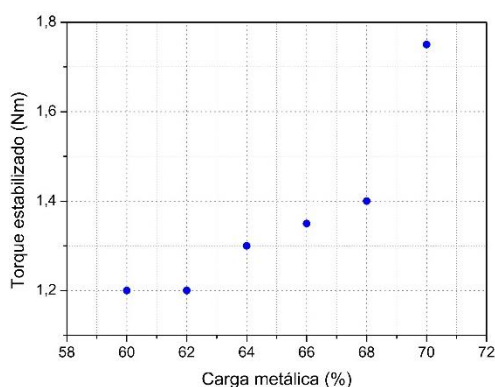


Figura 6.3. Evolución del valor del torque estabilizado con la carga metálica de las mezclas de polvo fino.

En la figura 6.4 se exhiben fotografías de los “feedstocks” reales, justo después de haber finalizado el proceso de mezclado. Se aprecia cómo aumenta visualmente la viscosidad de la mezcla con el incremento de la carga metálica. Con 60% de carga metálica (figura 6.4(a)) la mezcla fluyó mucho, se escurría a manera de hilos delgados entre los rotores. Con 62% de carga metálica (figura 6.4(b)) se redujo el flujo de la mezcla de manera que ya no cayó por su propio peso a través de los rotores. Al aumentar la carga metálica a un 64% disminuyó aún más el flujo de la mezcla, en la figura 6.4(c) se aprecia que la mezcla tiende a contraerse y contenerse a sí misma. Se observa que aumenta su tensión superficial en lugar de estar esparcida sobre toda la superficie de los rotores como ocurrió en las mezclas de menor carga metálica.

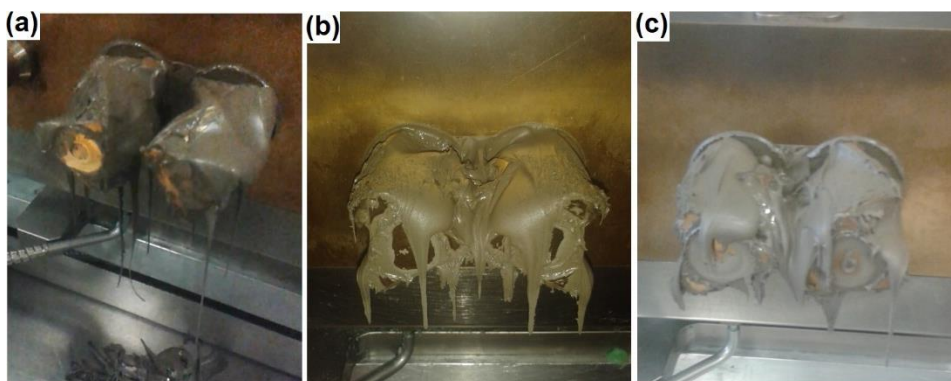


Figura 6.4. Mezcla fina con carga metálica de (a) 60%, (b) 62% y (c) 64%.

Según las medidas del par de torsión y las observaciones visuales de los “feedstocks”, la carga metálica crítica para las mezclas preparadas con polvo fino parece situarse entre más del 68% y el 70% de polvo metálico ya que es cuando se observa que el valor del torque estabilizado incrementó significativamente (figura 6.3). Con base a los resultados anteriores, se definió explorar las cargas metálicas entre 64 y 70% para las mezclas con polvo bimodal.

En la figura 6.5 se muestran las curvas del torque en función del tiempo de las cargas metálicas estudiadas para las mezclas con polvo metálico bimodal, i.e., 64, 68 y 70% referenciadas como B64, B68 y B70, respectivamente. Tal como sucedió en las mezclas de polvo fino, el valor del torque aumentó instantáneamente con las adiciones de premezcla a la cámara, subsecuentemente disminuyó con el tiempo y se estabilizó. Asimismo, el valor del torque aumentó con el incremento de la proporción de polvo metálico en las mezclas.

En la gráfica de la figura 6.6 se muestran los valores del torque estabilizado para las cargas metálicas estudiadas de mezcla bimodal. A manera de comparación, se incluyen los valores correspondientes a las mezclas de polvo fino. Se observan dos fenómenos, 1) el valor del torque de la mezcla bimodal siempre es menor que el de la mezcla fina para una misma carga metálica, y 2) aparentemente con el uso de polvo bimodal, la carga crítica se ha desplazado hacia la derecha (valores superiores).

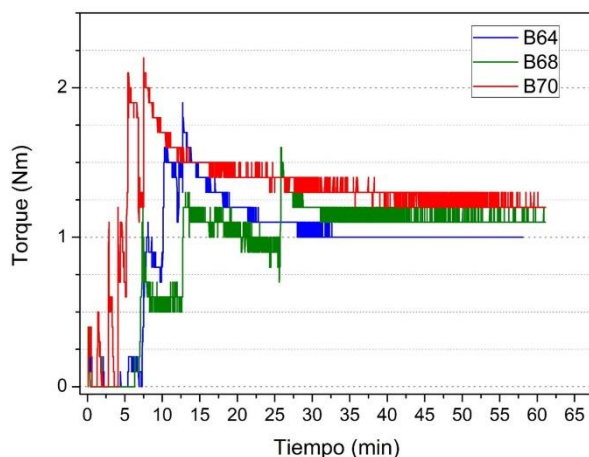


Figura 6.5. Evolución del torque con el tiempo durante el proceso de mezclado de los “feedstocks” de polvo bimodal, con carga metálica de 64 (B64), 68 (B68) y 70% (B70).

Para mezclas de polvo bimodal donde predomina la fracción de partículas grandes, la densidad de empaquetamiento mejora porque las partículas pequeñas llenan los intersticios entre las partículas grandes sin dilatar el volumen general del sistema. Así, las partículas pequeñas incrementan la masa mientras se conserva el volumen, aumentando la densidad de empaquetamiento [1,2,12]. Por otra parte, se ha demostrado [12] que el “feedstock” compuesto de partículas con distribución de tamaño monomodal exhibe una viscosidad mayor en comparación con un “feedstock” de polvo bimodal. Las partículas pequeñas al ocupar los espacios intersticiales, liberan al ligante que desplazan, puesto que era un ligante inmovilizado por el intersticio.

Según lo observado en la figura 6.6, la distribución bimodal de polvo metálico promueve un acomodo de las partículas que facilita el flujo de la mezcla para una carga metálica dada. Siguiendo esta misma línea, se prevé que la mezcla bimodal es capaz de acomodar una mayor carga metálica para unas características de flujo dadas, en comparación con la mezcla de polvo fino.

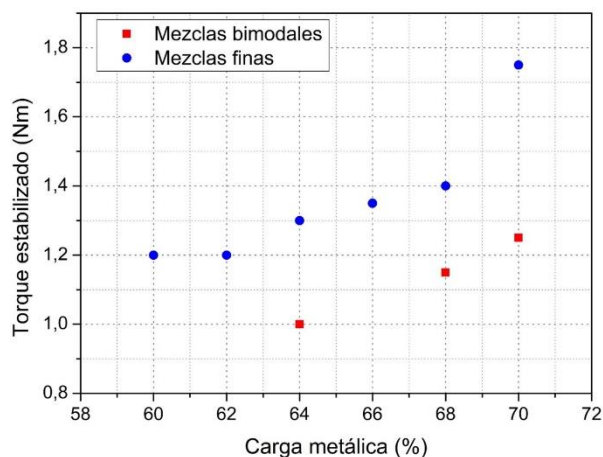


Figura 6.6. Evolución del valor del torque estabilizado con la carga metálica de las mezclas de polvo fino y polvo bimodal.

Por otro lado, para las mezclas bimodales no se detecta el punto de inflexión respecto al aumento del torque con la carga metálica como sucedió con las mezclas finas (figura 6.6). Claramente, la carga crítica se encuentra por encima del 70% de polvo bimodal. Sin embargo, el polvo metálico disponible en este punto ya no fue suficiente para preparar una mezcla bimodal con carga metálica mayor.

6.1.2. Análisis termogravimétricos.

De la información obtenida de los análisis termogravimétricos, el resultado más relevante para esta parte de la tesis es la pérdida de peso total registrada. Se relaciona directamente con la cantidad de ligante real presente en la mezcla y, por lo tanto, permitió conocer la carga metálica real de las mezclas producidas.

A partir de la ecuación 5.1 [13], que permite expresar en % en volumen (manera en que se expresa la carga metálica) un % en peso conocido (dato obtenido de los resultados del TGA), se desarrolló la ecuación 5.2. La ecuación 5.2 es la ecuación 5.1 expresada en términos de la incógnita (% vol del polvo metálico), de datos constantes (densidad del polvo metálico y del

sistema ligante, medida en el picnómetro de helio) y del dato experimental obtenido del TGA (% wt del polvo metálico).

$$\%vol = \frac{\rho_T}{\rho_i} * \%wt \quad (5.1)$$

$$\%vol_{TWIP} = \frac{\rho_L}{\frac{\rho_{TWIP}}{\%wt_{TWIP}} - \rho_{TWIP} + \rho_L} \quad (5.2)$$

Donde:

ρ_T = densidad total, dada por la regla de las mezclas

ρ_i = densidad del componente (ligante, metal)

$\%vol_{TWIP}$ = porcentaje en volumen del polvo metálico TWIP

ρ_L = densidad del sistema ligante

ρ_{TWIP} = densidad del polvo metálico TWIP

$\%wt_{TWIP}$ = porcentaje en peso del polvo metálico TWIP

Los resultados de las cargas metálicas reales de las mezclas finas y bimodales preparadas se muestran en la tabla 6.1. Las proporciones de polvo metálico son muy cercanas a la cantidad que se pretendía obtener, excepto para las mezclas finas con 62 y 66% de carga (F62 y F66 respectivamente), en las que fue un 1% superior al esperado.

Tabla 6.1. Cargas metálicas reales de las mezclas preparadas de polvo fino y bimodal.

Mezclas finas		Mezclas bimodales	
Mezcla	Carga metálica real	Mezcla	Carga metálica real
F62	63,3%	B64	64,3
F64	64,5%	B68	68,3
F66	67,4%	B70	70,9
F68	68,2%		

6.2. Caracterización del flujo de las mezclas.

Las medidas de par de torsión anteriormente descritas son útiles como una primera aproximación para encontrar la carga crítica de polvo metálico, pero no son suficientes por sí mismas para una caracterización completa. Es necesario complementar la información con un estudio reológico de las mezclas a distintas velocidades de cizalla. En esta tesis no fue posible realizar la caracterización reológica empleando un reómetro capilar debido a la limitada cantidad de polvo metálico disponible. En su lugar, se evaluó el flujo de las mezclas a través de medidas del índice de fluidez que permite una aproximación al comportamiento reológico a través del uso de distintas temperaturas y cargas de ensayo.

6.2.1. Índice de fluidez MFI.

El índice de fluidez o MFI puede ser medido en términos de masa (MFR) y/o en volumen (MVR) [14] como ya se describió en la sección 2.5.2.2. Un valor más alto indica un flujo más fácil y, por lo tanto, menor viscosidad [15]. Es útil para evaluar si el flujo de una mezcla dada es apropiado para ser inyectada. Los resultados para las mezclas finas preparadas se muestran en la tabla 6.2. El nombre de la mezcla indica su carga metálica.

El índice de fluidez se midió bajo la carga de 2 y 5 kilogramos con dos objetivos. La carga de mayor peso someterá la mezcla a un cizallamiento más similar al del proceso de inyección. Interesa conocer el flujo de las mezclas bajo las condiciones de temperatura y deformación más similares a las de la etapa de inyección, esto es, el mayor estado de cizalla que se pueda producir en este equipo (carga de 5 kg) y la temperatura usual de inyección para feedstock basados en este mismo sistema ligante, aproximadamente 170°C. El segundo objetivo fue el de comprobar el carácter pseudoplástico de las mezclas: cuánto más alta sea la velocidad de cizalla, la viscosidad disminuye [4,5]. Esto quedó demostrado con el aumento de MFR y MVR al incrementar la carga de 2 a 5 kg, para una misma mezcla.

Frecuentemente, se minimiza el valor del ensayo del índice de fluidez y su utilidad simple y directa. La razón es que el MFR de un material es un único punto de la curva que se obtiene por reometría. Esta curva caracteriza la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Esto es particularmente importante dado que la viscosidad de los polímeros (y de la mayoría de los “feedstocks”) varía con la velocidad de cizalla. En el ensayo del MFI, el material es sometido a un único estado de cizalla, por lo que falla en capturar el comportamiento del material en un rango de velocidades de deformación [16]. Además, es importante aclarar que en el MFI el esfuerzo de cizalla es constante, no la velocidad de cizalla. En este sentido, es diferente de un reómetro capilar, el cual controla la velocidad de cizalla y provee una verdadera medida de la viscosidad [17].

A pesar de ello, el valor del MFI aparece en la mayoría de las fichas técnicas de los polímeros, porque es la característica clave que distingue un grado de otro dentro de una misma familia de polímeros. Es un buen indicador del peso molecular del polímero. Además, es inversamente proporcional a la viscosidad del material. Un material de alta viscosidad presenta mayor resistencia a fluir y, por lo tanto, lo hará con mayor lentitud bajo unas mismas condiciones que un material de baja viscosidad. Así, un material más viscoso tiene un valor de MFR menor [16].

Analizando los resultados recogidos en la tabla 6.2 la mezcla F60 fue evaluada a 150°C, una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de inyección de otras mezclas basadas en este mismo sistema ligante. A pesar de la baja temperatura, la mezcla fluyó muy fácilmente, de manera que no fue posible tomar medida alguna bajo la carga de 5 kg. Esto indica que esta carga es aún bastante baja y el sistema admite sobradamente más polvo metálico.

La mezcla F62 se ensayó en un rango de temperaturas entre 150 a 170°C, para evaluar el efecto de la temperatura en el índice de fluidez. Tanto el MFR como el MVR aumentaron con el incremento de temperatura. Esta dependencia del flujo de los “feedstocks” en la temperatura ha sido observada en [4,8]. Al comparar los índices de fluidez de la mezcla F62 y

F60 para la misma temperatura (150°C) se observa que los valores disminuyen con el aumento de carga metálica. Esto corroboró lo observado visualmente, el flujo de la mezcla F62 fue menor. Sin embargo, cuando se incrementó la temperatura de ensayo a 170°C, aumentó el flujo de la mezcla F62. Por otro lado, no fue posible determinar el MFR de la mezcla F62 bajo la carga de 5 kg, indicando que la mezcla era muy fluida.

A partir de la mezcla F64, el índice de fluidez fue medido exclusivamente a la temperatura de inyección de otros feedstock basados en este sistema ligante, 170°C [4]. A pesar de que el MFR de la mezcla F64 aumentó con respecto a la mezcla F62 (para la carga de 2 kg), el MVR permaneció casi idéntico para ambas mezclas. Así, la mezcla F64 fluyó parecido a la mezcla F62, pero la primera es capaz de llenar el molde durante el proceso de inyección con mayor proporción de polvo metálico.

De la mezcla F64 a la F70, se observa que tanto el MFR como el MVR disminuyen con el aumento de carga metálica. Esto era de esperarse, dado que la viscosidad aumenta con la proporción de polvo metálico. Esta tendencia también se ha reportado en otros estudios [15,18–20].

Tabla 6.2. Valores de MFR y MVR obtenidos para las mezclas finas.

Mezcla	Temperatura (°C)	MFR (g/10 min)		MVR (cm ³ /10 min)	
		carga: 2 kg	carga: 5 kg	carga: 2 kg	carga: 5 kg
F60	150	80,8 ± 12,3	¹	16,9 ± 0,28	¹
F62	150	68,8 ± 15,1	¹	14,3 ± 0,53	50,9 ± 1,20
	160	91,3 ± 5,32	¹	19,0 ± 1,07	65,8 ± 1,58
	170	92,8 ± 7,00	¹	21,5 ± 1,87	87,2 ± 2,51
F64	170	98,4 ± 9,19	399 ± 24,5	21,1 ± 1,01	79,3 ± 2,62
F66	170	64,3 ± 9,54	265 ± 34,6	13,3 ± 0,49	57,0 ± 3,62
F68	170	24,8 ± 2,64	193 ± 16,0	5,23 ± 0,40	48,5 ± 12,8
F70	170	²	76,9 ± 11,0	²	18,2 ± 2,86

¹El flujo fue tan rápido que no fue posible hacer la medición.

²No hubo flujo bajo esta carga.

Adicionalmente, utilizar dos cargas en el ensayo brinda más información respecto a si el flujo de las mezclas es adecuado para la

inyección. El hecho de que no fue posible medir el MFR con la carga de 5 kg para las mezclas F60 y F62, indican que su flujo es mayor del preferible, que inclusive podría escurrir entre las juntas del molde durante el proceso de inyección. Por otro lado, el hecho de que el pistón no fluyó con la pesa de 2 kg para la mezcla F70, indica que esta mezcla es muy viscosa a tal grado que podría dar problemas de flujo durante el proceso de inyección. Por ejemplo, al disminuir su velocidad de cizalla a medida que se introduce en el molde, podría alcanzar el estado en el que ya no fluye antes de haber llenado todas las cavidades del molde.

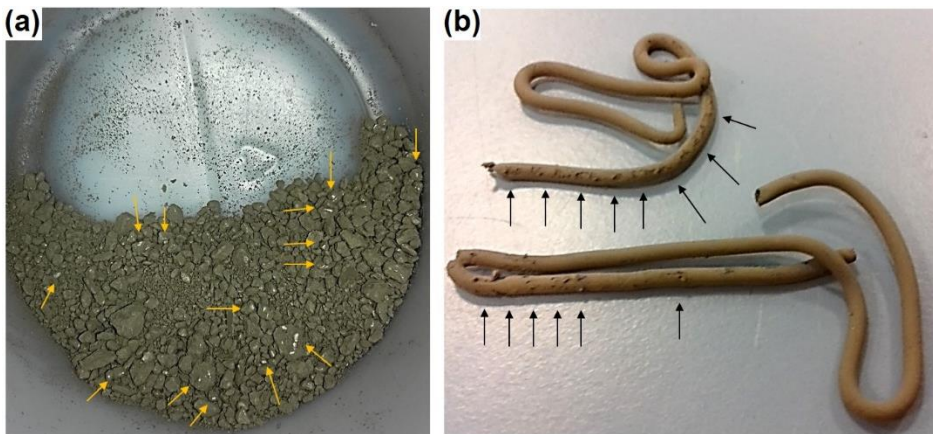


Figura 6.7. Mezcla fina con 70% de carga metálica. (a) “Feedstock” granulado, las partes de color blanco señaladas con flechas son porciones de ligante separado de la mezcla. (b) “Feedstock” extruido del ensayo de MFI, las flechas señalan los sitios donde se formaron burbujas de aire.

La figura 6.7 muestra fotografías de la mezcla F70. En la figura 6.7(a) se aprecia que desde el “feedstock” granulado, antes de ser evaluado su índice de fluidez, se observaban separaciones del ligante del resto de la mezcla. En la figura 6.7(b) se distingue la formación de burbujas de aire en el material extruido, después de haber sido ensayado. Cuando la carga metálica de una mezcla ha excedido el valor crítico, la viscosidad es muy alta y se forman huecos indeseados en la mezcla [4,9,10,21]. De acuerdo con este criterio la mezcla F70 se encuentra por encima de la carga crítica. Por lo tanto, no es adecuada para su inyección.

Los resultados del índice de fluidez de las mezclas bimodales se resumen en la tabla 6.3. La mezcla bimodal con 64% de carga metálica (B64) fue evaluada tanto a 160°C como a 170°C. Tal como sucedió en las mezclas finas, el índice de fluidez en masa y en volumen aumentaron con el incremento de temperatura. La mezcla B64 fue fluida a 170°C. La mezcla B68 mostró un comportamiento de flujo más complejo, puesto que varió con el tiempo. A medida que pasaba el tiempo el flujo se ralentizaba, por esta razón no fue posible determinar su MFR. En la mezcla B70 no se presentó dicho problema, el flujo fue aproximadamente constante con el tiempo. A pesar de que se incrementó la carga metálica y se redujo el flujo con respecto al de las mezclas de menor proporción de polvo metálico, la mezcla B70 aún fue capaz de fluir dentro del equipo para las dos cargas de ensayo (2 y 5 kg). Esta fue la mezcla con mejor relación entre flujo y carga metálica.

Tabla 6.3. Valores de MFR y MVR obtenidos para las mezclas bimodales.

Mezcla	Temperatura (°C)	MFR (g/10 min)		MVR (cm ³ /10 min)	
		carga: 2 kg	carga: 5 kg	carga: 2 kg	carga: 5 kg
B64	160	47,0 ± 14,7	276 ± 4,77	¹	50,4 ± 2,58
B64	170	82,8 ± 6,97	333 ± 13,7	12,1 ± 2,97	64,1 ± 4,18
B68	170	²	²	5,72 ± 2,34	56,4 ± 3,51
B70	170	51,6 ± 2,05	195 ± 15,8	8,60 ± 0,70	32,9 ± 1,62

¹Dejó de fluir.

²No fue posible hacer la medición.

Los valores de MFR y MVR obtenidos aseguraron un flujo adecuado a medida que se maximizó la carga metálica tanto para las mezclas finas como para las bimodales. Las mediciones del índice de fluidez también fueron útiles para Sa'ude et al. [15] para decidir una carga metálica adecuada. Por su parte, Thavanayagam y colaboradores [18,19] declararon que sus resultados encontrados por ensayos de MFI tuvieron la misma tendencia que en la prueba de fluidez realizada por reometría capilar.

Expresar el índice de fluidez en términos de volumen, MVR, se ha vuelto más frecuente. En realidad, el MVR es un parámetro que es más relevante en la determinación de la viscosidad de un polímero [22]. El MFR

no hace distinciones entre la densidad del material y por lo tanto puede promover una mala interpretación respecto a la velocidad real a la que el material fluye. Materiales más densos aparentan que fluyen más rápido simplemente porque el material colectado es más pesado [23]. Tal como sucedió en las mezclas F62 y F64 de la tabla 6.2. Al mirar únicamente los valores de MFR, incrementó para la mezcla F64 y a priori da la idea errónea de que la mezcla F64 fluye más que la F62. Pero al comparar sus MVR, se corrobora que el volumen que fluyó fue el mismo, por lo que el aumento de MFR está indicando realmente un aumento en densidad y no en velocidad de flujo.

Tal como se ha mencionado, el índice de fluidez no da una medida directa de la viscosidad. Sin embargo, es una herramienta sencilla cuyo resultado ayuda a evaluar el flujo de las mezclas y crea tendencias sobre la viscosidad de estas. Y dicha tendencia se ha validado por reometría capilar. Desde luego, el ensayo de MFI no es sustitutivo de un análisis de reometría. Pero brinda resultados confiables cuando no es posible realizar un estudio de la reología de las mezclas.

6.2.2. Carga crítica y carga óptima.

Se complementaron las observaciones visuales de las mezclas con los resultados de las medidas de torque y de MFI para encontrar la carga crítica y consiguientemente, la carga óptima de las mezclas.

En los resultados del par de torsión con el tiempo de las mezclas hechas con polvo fino, se concluyó que la carga crítica se encontraba entre el 68 y 70%. La mezcla F70 fue la única que no se logró homogenizar durante el proceso de mezclado (figura 6.2) y el cambio en el incremento lineal del torque con la carga metálica se encontró entre estas dos cantidades (figura 6.3). Por su parte, los resultados de MFI mostraron que al aumentar la carga metálica a un 70% el flujo fue completamente nulo bajo la carga de ensayo de 2 kg (tabla 6.2), indicando, una vez más, que esta mezcla tiene una proporción metálica excesiva. Finalmente, este resultado fue confirmado

con las observaciones visuales (figura 6.7) donde se detectó la separación del ligante y la formación de huecos. Todos los resultados indican que en la mezcla con 70% de polvo metálico se ha sobrepasado la carga crítica, aquella que admite la carga sólida máxima previo a la formación de huecos. Con estas evidencias se asignó la carga metálica del 70% como carga crítica en las mezclas preparadas con polvo fino.

La carga metálica óptima se define como aquella que es ligeramente inferior a la carga crítica, así las partículas metálicas tienen alta densidad de empaquetamiento, pero aún cuentan con suficiente cantidad de ligante para fluir adecuadamente durante la inyección [4,9,10,21]. La carga metálica óptima maximiza la carga metálica mientras conserva buenas características de flujo, evitando una viscosidad muy alta. Usualmente, se define la carga óptima entre un 2 y 5% por debajo de la carga crítica [4,7]. Así, se concluye que para este estudio la carga metálica óptima de los “feedstocks” finos podría estar entorno al 68%. De las mezclas estudiadas, la mezcla F68 es la de máxima carga metálica antes de alcanzar la carga crítica, demostró características de flujo adecuadas y se encuentra en el intervalo entre el 2 y 5% por debajo de la carga crítica.

En las mezclas preparadas con polvo bimodal, no hay indicios de haberse encontrado la carga metálica crítica. En el estudio de la evolución del torque con el tiempo, todas las mezclas alcanzaron la homogeneidad (figura 6.5) y no se observó un torque errático. No se encontró cambio alguno en el incremento lineal del torque con las cargas metálicas estudiadas (figura 6.6). Esto indica que la carga crítica se encuentra por encima de la máxima carga estudiada, i.e. 70%.

De los resultados de MFI (tabla 6.3) se puede extraer lo siguiente. Analizando los valores de MVR (El MVR es particularmente útil al comparar diferentes cargas metálicas para un mismo feedstock [14]) obtenidos bajo una carga de 5 kg, se observa que al aumentar la carga metálica del 64 al 68%, el MVR apenas disminuyó en un 12%. Después, cuando la carga metálica se incrementó del 68 al 70%, el MVR se redujo en un 41,7%. En otras palabras, inicialmente el flujo se vio ligeramente

afectado (12%) al incrementar en un 4% la carga metálica (del 64 al 68%), y después un aumento adicional de un 2% en la carga metálica (del 68 al 70%) provocó una reducción del flujo considerable (una reducción del 42% del MVR). A pesar de que la carga metálica del 70% no es la carga crítica, los valores de MVR demuestran que provoca un cambio importante en el flujo del “feedstock”. Aunque el flujo se ve notablemente reducido, se sigue considerando apropiado para su inyección. Con los resultados obtenidos no se tiene la certeza de que esta carga sea la carga metálica óptima. Pero sí sugieren que el 70% es una carga metálica apropiada para inyectar y que es cercana a la carga óptima.

Así, se define para la mezcla fina la carga metálica de 68% como óptima, y para la mezcla bimodal la carga de 70% como la carga más adecuada para inyectar del rango estudiado. Adicionalmente, se decidió inyectar las mezclas fina y bimodal con 64% de carga cada una, para estudiar el efecto del empleo de polvo bimodal en la densidad del producto sinterizado. Lo anterior se resume en la tabla 6.4. Cabe aclarar que, a partir de este punto los resultados se presentarán en el mismo orden que se indica en la tabla 6.4, primero las mezclas descartadas y después las optimizadas, y dentro de cada grupo primero la fina y después la bimodal.

Tabla 6.4. Características de las mezclas seleccionadas para su posterior procesamiento.

Mezcla	Tamaño de polvo metálico	Carga metálica	Mezclas descartadas	Mezclas optimizadas
F64	fino	64%	✓	
B64	bimodal	64%	✓	
F68	fino	68%		✓
B70	bimodal	70%		✓

Los “feedstocks” con alta densidad de empaquetamiento pueden ser formulados al mezclar partículas con una amplia distribución de tamaños. Las partículas que tienen una mayor densidad de empaquetamiento requieren menos ligante para alcanzar una viscosidad útil para la inyección [4,8], como se representa en la figura 6.8. Lo anterior se observó en las mezclas bimodales del presente estudio. Por tal razón, fue posible aumentar

la carga metálica a un 70% y conservar buenas propiedades de flujo al emplear el polvo bimodal.

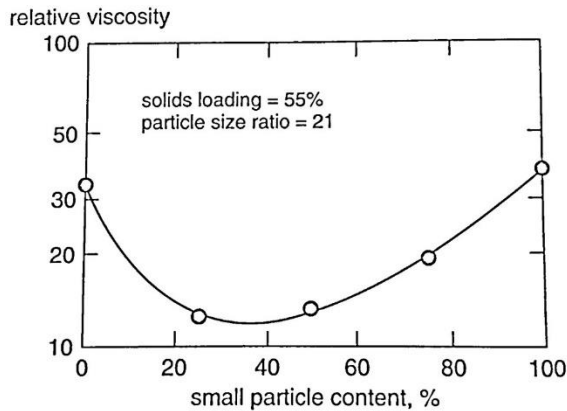


Figura 6.8. Viscosidad relativa frente a composición para una mezcla de esferas bimodal a una carga del 55% de sólidos y una proporción del tamaño de partícula de 21. El mejor empaquetamiento de la mezcla bimodal permite que mayor cantidad de ligante actúe como lubricante [4].

6.3. Procesado mediante inyección de baja presión.

Se inyectaron los “feedstocks” fino y bimodal con 64% de carga metálica, y fino y bimodal con 68 y 70% de carga, respectivamente, en el orden mencionado. A medida que se incrementó la carga metálica, fue más complicado el proceso de inyección.

El proceso de moldeo por inyección de polvos a baja presión es menos conocido [4], por lo que se utilizaron los trabajos realizados en el grupo de investigación DYPAM [13,24] como guía para resolver los problemas que surgieron en el proceso.

Es preferible comenzar por una temperatura y presión de inyección conservadores para observar el comportamiento del material y evitar accidentes ocasionados por sobrepresiones y/o temperaturas elevadas. La

figura 6.9 resume los pasos seguidos durante la inyección de la mezcla F64, mostrando los problemas presentados en cada etapa y cómo se solventaron.

La temperatura y presión de inyección iniciales (150°C y 50 psi) sólo lograron llenar la mazarota. Para corregir el llenado incompleto de molde hay dos alternativas: elevar la temperatura o elevar la presión [4,24]. Es importante que estos parámetros se aumenten paulatinamente, se recomiendan incrementos de 10°C y 10 psi.

Se alternaron incrementos de temperatura y presión logrando un llenado mejor cada vez, pero hubo un punto (170°C y 80 psi) en el que el material se quedó fuera del molde y sin llenar la cavidad por completo. Para prevenir una solidificación prematura en las paredes del molde y los problemas que conlleva, a menudo es necesario calentar el molde [4]. La temperatura y presión de 170°C y 80 psi, respectivamente, fueron suficientes para proporcionar unas características de flujo adecuadas al “feedstock”, pero éste al entrar en contacto con el molde se enfrió tan rápido que solidificó antes de llegar al fondo de la cavidad, de esta manera detuvo el flujo hacia dentro del molde y la mezcla se acumuló en el exterior del mismo. Se incluyó la temperatura del molde (referenciada como TM) como parámetro de inyección.

El calentamiento del molde se llevó a cabo en la estufa Lan Technics. Mejoró el llenado del molde, pero se presentó el problema de flujo turbulento (figura 6.9, en $T = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 80^{\circ}\text{C}$ y $\text{TM} = 60^{\circ}\text{C}$). En el proceso de inyección convencional o de alta presión, un flujo turbulento indica que la velocidad de inyección es excesiva [5]. En el proceso de inyección presente, la forma de reducir la velocidad de inyección es disminuyendo la presión con la que el pistón desplaza la mezcla. Se redujo la presión y se fijó en el valor que produjo mejores resultados (70 psi). Eventualmente, mediante ajustes de las temperaturas de inyección y de molde, se logró un llenado correcto del molde.

Capítulo 6: Moldeo por inyección de metales



Figura 6.9. Secuencia seguida durante el proceso de inyección de la mezcla fina con 64% de carga metálica para encontrar los parámetros de inyección óptimos. Donde T, P y TM denotan temperatura y presión de inyección y temperatura del molde, respectivamente.

Se establecieron como parámetros de inyección óptimos (tabla 6.5) aquellos que lograron formar una pieza completa, 100% densa, sin rechupes ni poros internos. Las presiones de inyección utilizadas están dentro del rango reportado para la técnica de inyección a baja presión. German y Bose [4] estipulan que la presión típica es de 0,3 MPa, Lamarre [25] indica que es menor a 0,7 MPa, Gonçalves [26] menciona que es 0,3-0,8 MPa y Demmers [27] abre el rango entre 0,1 y 1 MPa.

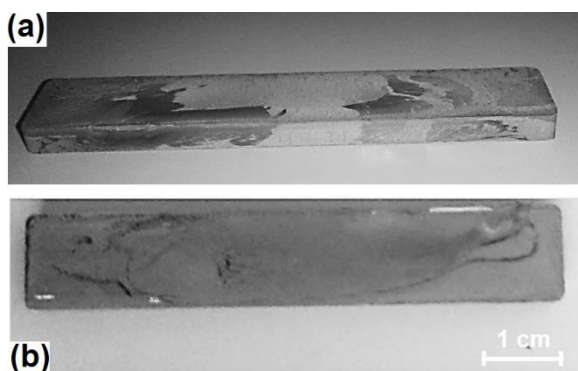


Figura 6.10. Pieza inyectada de mezcla fina con 64% de carga metálica, en (a) se muestra la superficie superior y lateral y en (b) la superficie inferior de la pieza.

Algunas piezas de la mezcla F64 fueron rotas intencionalmente en búsqueda de defectos internos. Tal como se puede apreciar en la figura 6.10, las piezas obtenidas presentaron cierto grado de segregación química en su superficie, que se manifiesta mediante distintas tonalidades de color. La segregación fue meramente superficial. Los “feedstocks” inyectados a baja presión deben tener menor viscosidad que los inyectados por la técnica convencional, lo cual puede conducir a la segregación entre las fases sólidas y líquidas [25]. Según Cano [24], el aumento de la temperatura de inyección corrige la segregación química. Se aumentó la temperatura hasta un máximo de 195°C y no se corrigió dicho problema. No se probó mayor temperatura debido a que en el estudio donde se desarrolló el sistema ligante empleado [5], se indica que la parafina comienza a descomponerse a 200°C. Por otro lado, los análisis termogravimétricos realizados al “feedstock” F64 indican que la descomposición del ligante comienza a partir de aproximadamente 250°C. Pero dado que la segregación fue muy

superficial, se estableció que tal defecto no es crítico y que probablemente se mitigue durante la eliminación de ligante.

Tabla 6.5. Parámetros de inyección óptimos para cada mezcla inyectada.

Mezcla	Carga metálica	Temperatura de inyección	Presión de inyección	Temperatura del molde
Fina	64%	190°C	70 psi (0,48 MPa)	80°C
	68%	180°C	110 psi (0,76 MPa)	100°C
Bimodal	64%	160°C	90 psi (0,62 MPa)	80°C
	70%	200°C	130 psi (0,90 MPa)	260°C

Durante la inyección de la mezcla bimodal de carga metálica de 64% (B64) se presentaron los mismos problemas que en la mezcla fina: llenado incompleto, flujo turbulento, además de superficie rugosa y hundimiento en el centro de la pieza. Se resolvieron mediante la optimización de los parámetros de inyección. Una vez más, se obtuvieron piezas completas, lisas, sin defectos internos (figura 6.11(a)) pero con segregación química superficial (figura 6.11(b)).

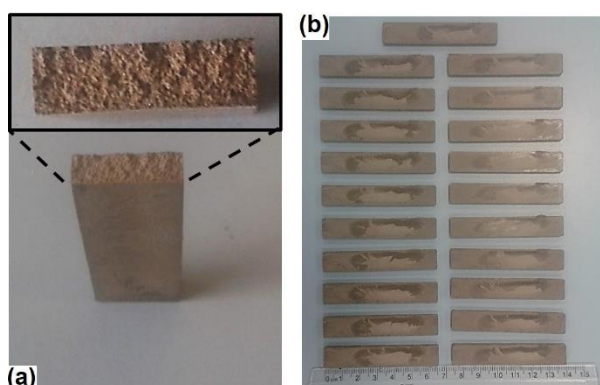


Figura 6.11. Piezas inyectadas de mezcla bimodal con 64% de carga metálica, en (a) se muestra la sección transversal interna de una pieza que prueba la falta de defectos internos y en (b) se aprecia que el patrón de segregación química presenta repetitividad.

A la vista de los resultados, las mezclas de la misma carga metálica pero con polvos metálicos de diferentes tamaños (100% fino y bimodal), queda demostrado que el uso de una amplia distribución de tamaños de polvo, incluido el bimodal, promueve el flujo de la mezcla de manera que reduce

su viscosidad. Para el proceso de inyección, esta ventaja es positiva dado que permitió usar una temperatura de inyección menor, que a su vez ayuda a evitar la degradación de los componentes del ligante durante el proceso.

Para la mezcla fina con 68% de carga metálica (F68, de carga óptima) fue necesario incrementar la presión de inyección hasta 110 psi, y la temperatura de molde a 100°C. Este último parámetro jugó un papel importante, ya que bajo las mismas condiciones de temperatura y presión de inyección (180°C y 110 psi) pero con temperatura de molde de 90°C, no fue posible llenar por completo la cavidad del molde, inclusive ni cuando se aumentó la temperatura de inyección a 190°C. Se observó que al pistón de la inyectora se le dificultó más el bajar por el cilindro de inyección, a pesar de que la presión de empuje fue aumentada. Esto era de esperarse, porque se aumentó la proporción de polvo metálico considerablemente. De nuevo, se lograron inyectar piezas completas, lisas, sin defectos internos, pero con segregación química superficial (figura 6.12(a)) que fue más marcada en una de las superficies. Aslam et al. [28] reportaron una situación similar, un cambio pequeño en la temperatura del molde tuvo en efecto importante en el flujo de su “feedstock” inyectado a baja presión.

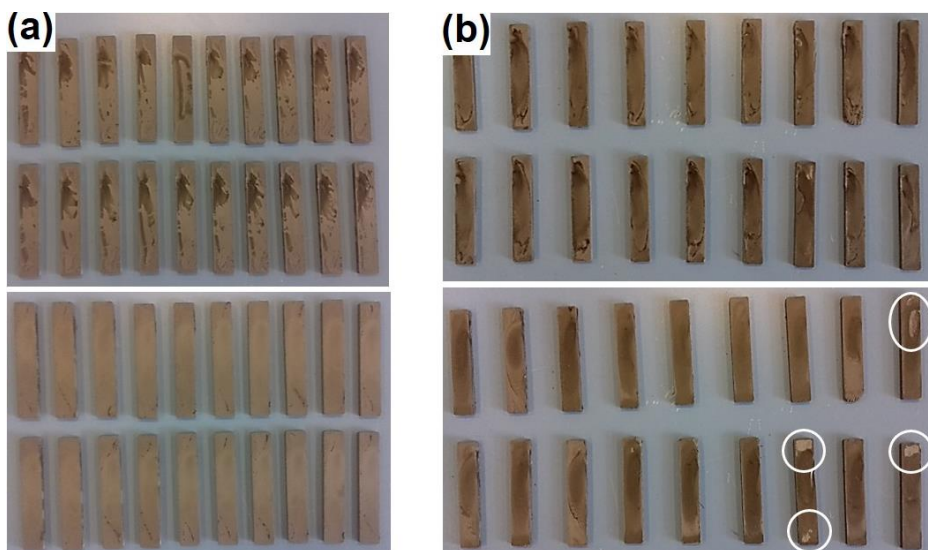


Figura 6.12. Piezas inyectadas de (a) mezcla fina con 68% de carga metálica y (b) mezcla bimodal con 70% de carga metálica. Se muestran ambas superficies de las piezas. Los círculos encierran las zonas donde hubo desprendimiento de material.

La mezcla bimodal con 70% de carga metálica (B70) fue muy difícil de inyectar. Fue necesario llevar la inyectora al límite de sus capacidades. Se utilizó la máxima presión de inyección posible, 130 psi. Una temperatura de inyección muy alta, 200°C que es la temperatura a la que inicia el reblandecimiento de la parafina cuando se encuentra en estado puro, sin mezclar [5]. Y una temperatura de molde de 260°C, excesiva si se toma en cuenta que se recomienda que la temperatura del molde debe estar por debajo del punto de reblandecimiento del “feedstock” [4], que según los resultados de TGA es 250°C. Se probó disminuir la temperatura de inyección y la del molde, por separado, pero en ambas situaciones el flujo no fue adecuado para alcanzar a llenar el molde por completo.

Una temperatura y presión de inyección muy altas provocan que la pieza se quede pegada al molde [4]. Tal defecto se presentó en pocas de las piezas inyectadas de la mezcla B70 (figura 6.12(b)), una capa superficial se quedó adherida a las paredes del molde y se separó del resto de la pieza. Por su parte, una temperatura de molde muy alta degrada el ligante, causa separación entre el polvo y el ligante, o el defecto conocido como “flashing”, una capa delgada de ligante entre el molde y la pieza [4,8]. A menudo se encontró una película de ligante recubriendo las placas del molde, o entre el molde y la pieza, como se muestra en la figura 6.13.

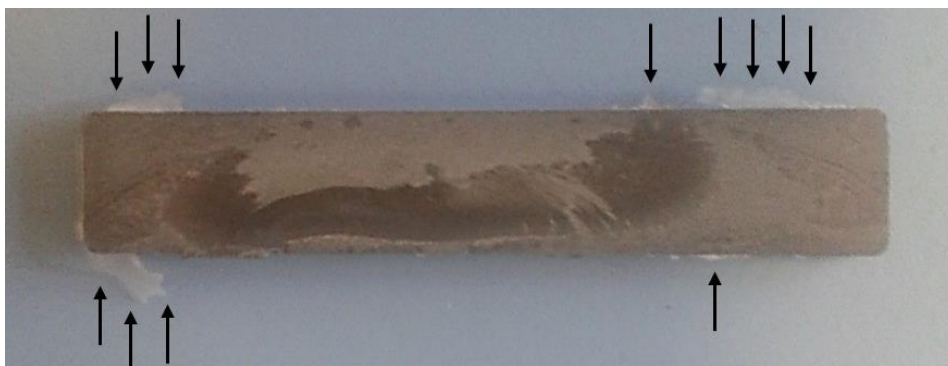


Figura 6.13. Defecto de inyección, una película de ligante separada en los sitios marcados con las flechas.

Además de las adherencias a las paredes del molde y el “flashing” que presentaron algunas piezas, se encontró segregación química superficial en

la totalidad de las piezas. En este caso, la segregación se presentó con el mismo grado en ambas superficies (figura 6.12(b)), a diferencia del resto de las mezclas donde la segregación fue más severa en una superficie.

El usar una distribución de tamaño bimodal de polvo metálico hizo que fuera posible inyectar con la técnica de baja presión una mezcla con hasta 70% de carga metálica. Sin embargo, fue necesario llevar la máquina de inyección al alcance de sus limitaciones, y las altas temperaturas necesarias para que fluyera la mezcla a su vez causaron algunos defectos inevitables en las piezas.

Los resultados hasta este punto demuestran que la mezcla bimodal con 70% de carga metálica puede no ser la óptima, pero sí es la de carga máxima posible para ser inyectada utilizando la técnica de baja presión.

6.3.1. Densidad en verde.

Se obtuvieron 21 piezas rectangulares de las mezclas fina y bimodal con 64% de carga metálica (cada una), 20 piezas de la mezcla fina con 68% de carga sólida y 18 piezas de la misma geometría a partir de la mezcla bimodal con 70% de carga metálica.

En la tabla 6.6 se resumen las dimensiones de las piezas obtenidas, así como su peso y densidad calculada a partir de las medidas de dimensiones y masa. Los cambios más significativos fueron los de masa para las mezclas con 68 y 70% de carga metálica, y de espesor para la última. Las dos mezclas con 64% de carga metálica produjeron piezas en verde con las mismas dimensiones y peso. La ventaja del uso de polvo bimodal se observó en el aumento de la carga metálica para unas mismas características de flujo durante la inyección. La figura 6.14 muestra que el factor crítico en el aumento de la densidad en verde es el incremento de la carga metálica, y no la distribución de tamaño de polvo para una misma carga. Sin embargo, es importante destacar que la distribución bimodal hizo posible aumentar la carga metálica.

Tabla 6.6. Medidas de dimensiones, masa y densidad de las piezas inyectadas.

	Mezcla fina		Mezcla bimodal	
	64%	68%	64%	70%
Longitud (mm)	65,5 ± 0,069	65,8 ± 0,042	65,8 ± 0,020	65,9 ± 0,025
Anchura (mm)	11,9 ± 0,008	11,9 ± 0,008	11,9 ± 0,005	11,9 ± 0,011
Espesor (mm)	3,63 ± 0,045	3,59 ± 0,039	3,60 ± 0,033	3,77 ± 0,030
Masa (g)	14,1 ± 0,179	14,6 ± 0,183	14,1 ± 0,113	15,9 ± 0,172
Densidad (g/cm³)	4,99 ± 0,026	5,20 ± 0,033	4,99 ± 0,025	5,35 ± 0,075

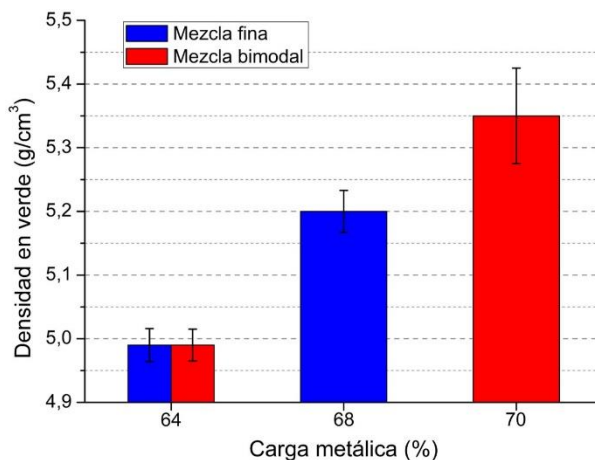


Figura 6.14. Densidad en verde de las piezas de los feedstocks inyectados.

6.4. Eliminación del ligante.

Después del proceso de inyección, el ligante se vuelve un componente desechable, pues ya desempeñó su función principal. Si no se elimina antes de la etapa de sinterización, puede producir defectos en el producto sinterizado. Separar el ligante sin desacomodar las partículas sólidas es un proceso delicado que se logra mejor mediante distintos pasos [4]. Se utilizó un sistema ligante multicomponente, dado que estos ligantes son ampliamente utilizados porque facilitan un proceso de eliminación paulatino [5,6,11,18,19]. La eliminación del ligante se llevó a cabo en dos etapas: eliminación en disolvente seguida de eliminación térmica. Esta

combinación es la más popular [3] y ha sido ampliamente utilizada en diversos estudios.

Se utilizó como punto de partida los parámetros de proceso estipulados en investigaciones previas [29] dentro del grupo DYPAM donde se utilizó el mismo sistema ligante. Posteriormente, en base de a prueba y error, y según los resultados de los análisis termogravimétricos, se realizaron algunos pequeños ajustes para adaptar los parámetros a los “feedstocks” del presente estudio.

6.4.1. Eliminación por disolvente.

Las dos mezclas finas respondieron de la misma forma ante los parámetros de los procesos de eliminación, sin influir tanto la carga metálica. La situación contraria se observó en las mezclas bimodales. Las condiciones óptimas se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Parámetros de eliminación de ligante en disolvente óptimos.

	Mezclas finas	Mezcla bimodal 70%
Temperatura de disolvente	70°C	80°C
Tiempo de inmersión	5 h	7 h
Parafina eliminada (% wt)	97,1 – 98,7%	89,1 – 94,9%

Se utilizó heptano como disolvente. El heptano disuelve la parafina [4], por lo que la pérdida de peso total ocurrida durante esta etapa corresponde exclusivamente a la cera. Como se observa en la tabla 6.7 y en la figura 6.15, las condiciones de 70°C durante 5 horas fueron suficientes para eliminar casi por completo la parafina del sistema ligante (aproximadamente 98% en peso del total presente) en las piezas de las mezclas finas. Cuando se emplearon estas mismas condiciones de temperatura y tiempo para la mezcla bimodal con 64% de carga metálica, la parafina eliminada se redujo a aproximadamente 94% (entre 93,4 y 93,8%). A primera instancia, no parece significativa esta diferencia, sin embargo, surgieron problemas importantes durante la eliminación térmica de las piezas bimodales (que se explicarán con mayor detalle en la siguiente sección 6.4.2). Para estas piezas fue necesario ajustar el ciclo térmico, así

como los parámetros de eliminación por disolvente. Al aplicar las mismas condiciones de 70°C durante 5 horas a las mezclas bimodales con 70% de carga metálica, la parafina eliminada se redujo aún más, a aproximadamente 84% (entre 81,3 y 86,5 %).

La diferencia de cantidad de parafina eliminada bajo los mismos parámetros (figura 6.15) de proceso indica que la distribución de polvo bimodal está afectando el mecanismo en el que ésta se elimina. Y tal mecanismo a su vez es afectado por la proporción de polvo metálico. Era de esperarse que, a mayor carga metálica, fuera más complicado eliminar la parafina. Esta debe de seguir una trayectoria cada vez más tortuosa para disolverse en el heptano a medida que la proporción de polvo metálico se incrementa.

Por otro lado, es importante recordar que se encontró que algunas partículas del polvo metálico grueso son huecas (figura 3.3(c)), y es posible que intervengan en el mecanismo de eliminación. Por ejemplo, los huecos podrían actuar como sitios de almacenamiento de ligante, y el exterior de la partícula hacer de barrera adicional a la difusión de la parafina.

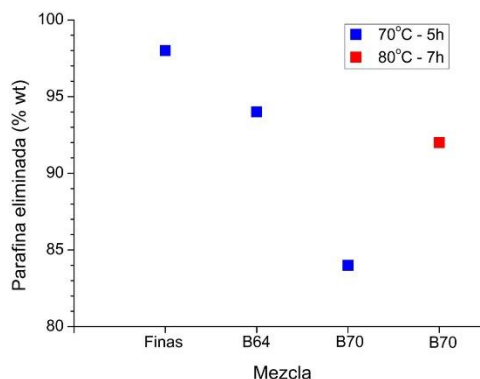


Figura 6.15. Proporción de parafina eliminada bajo las condiciones de 70°C – 5h (en azul) para las mezclas finas, bimodal con 64% y bimodal con 70% de carga metálica, y bajo las condiciones de 80°C – 7h (en rojo) para la bimodal con 70% de carga metálica.

La cantidad de piezas en verde de la mezcla bimodal con 64% de carga metálica se agotó antes de poder definir sus parámetros óptimos de eliminación (por solvente y térmica). No obstante, se encontraron estos

parámetros para la mezcla bimodal de mayor proporción de polvo. Tal como se puede observar en la figura 6.15, la optimización de los parámetros de eliminación por disolvente para la mezcla bimodal con 70% de carga metálica (80°C – 7h) fue capaz de aumentar la cantidad de parafina eliminada en comparación con las condiciones iniciales, aunque se quedó un 6 % en peso por debajo de la parafina eliminada en las piezas de mezcla fina. El tiempo de inmersión óptimo fue mayor en las piezas bimodales que en las de mezcla fina, así como la temperatura de tratamiento. Temperaturas mayores incrementan la velocidad de eliminación debido al aumento en la difusividad [4]. Esto prueba una vez más que la distribución de polvo bimodal complica el proceso de eliminación por solvente, lo ralentiza.

El hecho de que los parámetros óptimos eliminen diferente cantidad de parafina en las piezas finas y bimodales sugiere que a pesar de que es importante eliminar tanta cera como sea posible en esta etapa, no es el factor más crítico en la eliminación. Hubo ocasiones que otros parámetros del proceso eliminaron mayor cantidad de parafina que los óptimos, pero eventualmente produjeron una pieza en marrón con defectos. El factor fundamental en este caso está más asociado a la estructura de poros creada que a la cantidad de cera eliminada.

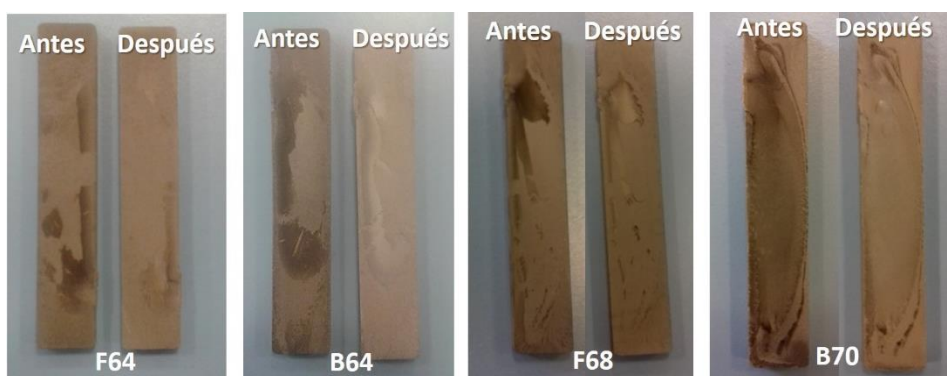


Figura 6.16. Fotografías de las piezas en verde antes y después del tratamiento en solvente de las mezclas F64, B64, F68 y B70, de izquierda a derecha, respectivamente. La tonalidad de todas las piezas se volvió más uniforme después de la eliminación por disolvente.

Cabe mencionar que después de la eliminación por disolvente, se mitigó la segregación química superficial en las piezas de todas las mezclas estudiadas, como se muestra en la figura 6.16.

6.4.2. Eliminación térmica.

El objetivo principal de la eliminación térmica fue eliminar la mayor cantidad posible de ligante sin comprometer la forma geométrica de la pieza, y al mismo tiempo dejar una cantidad de ligante remanente que brindara la suficiente resistencia al marrón para poder ser manipulado sin sufrir fracturas ni deformaciones.

El proceso de optimización de parámetros para definir la ruta térmica a seguir comenzó con las piezas de la mezcla fina con 64% de carga metálica, cuya termogravimetría se muestra en la figura 6.17(a). Los ciclos térmicos estudiados se definen en la tabla 6.8. La Ruta 1 corresponde a los resultados de investigaciones previas. Se establece una primera meseta a 100°C para asegurar que la pieza está completamente seca. Si se presentara el caso de que hubiera solvente remanente de la etapa anterior, se eliminaría durante la meseta 1. En el TGA se aprecia que la primera caída importante de peso ocurre a 250°C, que corresponde al inicio de la degradación de parafina. Así, se estableció la segunda meseta a dicha temperatura. La pérdida de peso asociada a la parafina termina a aproximadamente 350°C, la temperatura de la tercer isoterma. Y la última meseta se definió a 425°C para la Ruta 1, una temperatura ligeramente inferior a la segunda caída importante de peso detectada en el TGA, con la finalidad de retener cierta cantidad de ligante.

A medida que progresa el ciclo de eliminación térmica, la pieza con menor cantidad de ligante se vuelve cada vez más frágil, por lo que se necesita una rampa de calentamiento más lenta para conservar la integridad de la pieza. Así, los valores de las rampas de calentamiento seleccionados tienen un orden descendente.

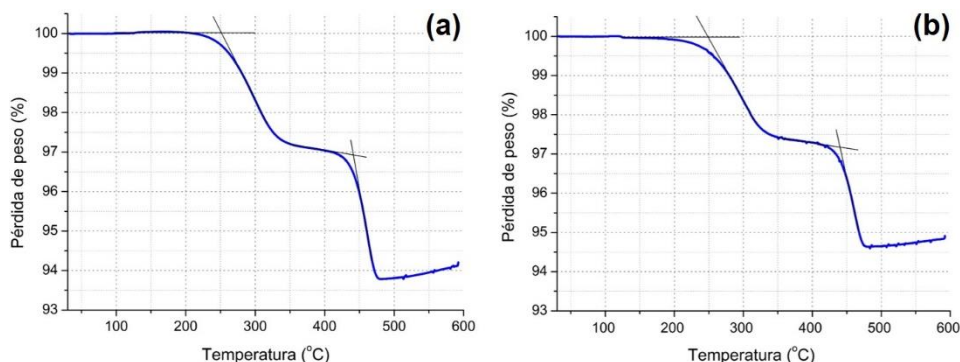


Figura 6.17. Análisis termogravimétricos de la mezcla fina con (a) 64% y (b) 68% de carga metálica.

Los parámetros de la Ruta 1 produjeron una pieza en marrón con una cantidad de ligante remanente excesiva. Cuando se sinterizó la pieza, esta se quedó pegada a la navicilla de alúmina mediante una capa de metal de espesor muy fino. Durante la sinterización, el polímero remanente se fundió y al ser excesivo arrastró consigo una cantidad de polvo metálico, que es la capa fina con la que se quedó pegada la pieza a la navicilla (figura 6.18(a)). La combinación de eliminación por disolvente más la térmica por la Ruta 1 eliminó una cantidad de ligante total de 53,4%.

Tabla 6.8. Parámetros de los ciclos térmicos empleados para las piezas de mezcla fina. Se resaltan los parámetros modificados con respecto a la Ruta 1.

Rampa de calentamiento – temperatura de meseta – tiempo de meseta			
Ruta 1	Ruta 2	Ruta 3	Ruta 4
5°C/min–100°C–2min	5°C/min–100°C–2min	5°C/min–100°C–2min	5°C/min–100°C–2min
2°C/min–250°C–2h	2°C/min–250°C–2h	2°C/min–250°C–2h	2°C/min–250°C–2h
1°C/min–350°C–1h	1°C/min–350°C–1h	1°C/min– <u>375°C</u> –1h	1°C/min–350°C–1h
1°C/min–425°C–0,5h	1°C/min– <u>500°C</u> –0,5h	1°C/min– <u>475°C</u> –0,5h	1°C/min– <u>450°C</u> – <u>1h</u>

Los resultados mostraron que es necesario eliminar más cantidad de ligante. Dado que en la primera etapa de eliminación se disolvió el 98% de la parafina, fue evidente que el problema se encontraba en el ciclo térmico, y que había que enfocarse en eliminar el polietileno de alta densidad. Se diseñó la Ruta 2, en donde la única modificación que se hizo fue que se aumentó la temperatura de la última isoterma a 500°C, después de la caída que corresponde a la degradación del polietileno en la termogravimetría

(figura 6.17(a)). La pieza en marrón producida por la Ruta 2 fue completamente contraria a la de la Ruta 1. Se eliminó por completo el ligante, sin dejar una cantidad remanente, por lo que la pieza fue extremadamente frágil, cuando se retiró del horno de eliminación térmica ya estaba rota en varios fragmentos y dejó un rastro de polvo en donde se situaba (figura 6.18(b)).

Los parámetros de la Ruta 1 y Ruta 2 marcan los límites del rango de estudio. Se diseñó la Ruta 3, modificando las temperaturas de las mesetas 3 y 4. Las nuevas temperaturas de 375 y 475°C, respectivamente, crean una rampa de calentamiento que se encuentra más cercana a la temperatura de pérdida de masa del HDPE. La pieza en marrón obtenida también fue muy frágil, pero poco menos que la anterior. También dejó rastros de polvo en donde se situó, y se rompió al moverla hacia la navecilla de sinterización (figura 6.18(c)).

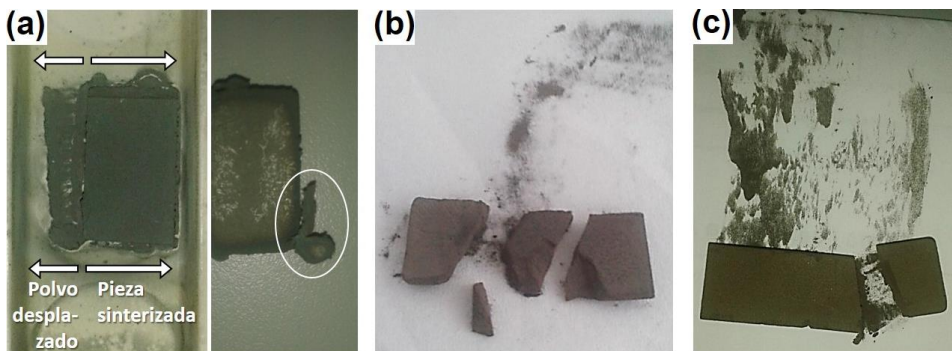


Figura 6.18. Pieza con (a) Ruta 1 de eliminación térmica, después de sinterizar. Se muestra (izquierda) el polvo metálico que desplazó el ligante excesivo dentro de la navecilla de alúmina y (derecha) la capa que quedó adherida a la pieza. Piezas en marrón después de (b) Ruta 2 y (c) Ruta 3 de eliminación térmica.

Se creó la Ruta 4, en donde la meseta 3 se regresó a 350°C, y se modificó la última meseta. Se estableció una temperatura de 450°C que de acuerdo con el TGA, es cuando inicia la degradación del HDPE, y se aumentó el tiempo de isoterma a 1 hora. La pieza en marrón que se obtuvo con la Ruta 4 no dejó rastros de polvo en donde se colocó, y fue posible manipularla con las manos sin romperla. Además, cuando se sinterizó no se presentó la situación que sucedió con la Ruta 1.

Se midió el contenido de carbono de las piezas en marrón como medida adicional de control del proceso. Las Rutas 1, 2, 3 y 4 produjeron un marrón con un contenido en carbono de 2,93, 0,420, 0,503 y 2,15%, respectivamente. La Ruta 1 y 2, los dos extremos, produjeron los marrones con mayor y menor contenido de carbono, respectivamente. Los contenidos de carbono de las Rutas 2 y 3 son muy similares, siendo ligeramente superior el de la Ruta 3 puesto que su cantidad de ligante remanente fue sutilmente mayor. Esto coincide con lo observado en las piezas, puesto que la resistencia de la pieza obtenida por la Ruta 3 fue ligeramente mayor, soportó la manipulación de ser sacada del horno de eliminación sin romperse. El carbono del marrón obtenido por la Ruta 4 es más cercano al de la Ruta 1, pero inferior.

Se estableció que la Ruta 4 tiene los parámetros del ciclo térmico óptimos para las piezas finas con 64% de carga metálica, ya que produjo piezas en marrón libres de defectos. Además, dejó una cantidad de ligante adecuada en los marrones, aportó la suficiente resistencia para ser manipulados sin deformarse, pero no fue excesiva, no ocasionó problemas durante la sinterización.

Se utilizaron directamente los parámetros de la Ruta 4 en el proceso de eliminación térmica de las piezas de mezcla fina con 68% de carga metálica. Los resultados obtenidos fueron similares. Esto era de esperarse, de acuerdo con lo observado en las termogravimetrías de ambas mezclas (figura 6.17), los cambios de peso ocurrieron en las mismas temperaturas. La combinación de eliminación en solvente más la térmica eliminó una cantidad de ligante total de $75,1 \pm 1,31\%$, y produjo piezas en marrón sin defectos con un contenido de carbono de $1,52 \pm 0,07\%$.

En el proceso de eliminación térmica de las piezas bimodales con 64% de carga metálica, se aplicó la Ruta 4. Las piezas en marrón producidas presentaron burbujas en su superficie, de distintos tamaños y alturas. Dado que la cantidad de parafina eliminada bajo las condiciones estipuladas de 70°C por 5 horas fue inferior en las piezas bimodales en comparación con las de polvo fino (figura 6.15), se comenzó por buscar los parámetros de

eliminación en heptano que disolvieran más parafina en las piezas bimodales. La tabla 6.9 muestra las rutas analizadas para optimizar el proceso de eliminación de ligante en las piezas bimodales con 64% de carga metálica y la figura 6.19 exhibe los defectos producidos.

Tabla 6.9. Parámetros de los ciclos de eliminación en solvente y térmica empleados para las piezas bimodales con 64% de carga metálica. Se resaltan los parámetros modificados con respecto a los parámetros óptimos para las piezas de polvo fino.

Ruta	Eliminación en heptano (T/t)	Eliminación térmica (Rampa calentamiento – T meseta – t meseta)
1B	70°C/6h	5°C/min – 100°C – 2min 2°C/min – 250°C – 2h 1°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h
2B	50°C/6h	5°C/min – 100°C – 2min 2°C/min – 250°C – 2h 1°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h
3B	40°C/6h	5°C/min – 100°C – 2min 2°C/min – 250°C – 2h 1°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h
4B	50°C/7h	5°C/min – 100°C – 2min 2°C/min – 250°C – 2h 1°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h
5B	70°C/5h	1°C/min – 100°C – 2min 1°C/min – 250°C – 2h 1°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h
6B	60°C/6h	5°C/min – 100°C – 2min 1°C/min – 250°C – 2h 0,5°C/min – 350°C – 1h 1°C/min – 450°C – 1h

Inicialmente se aumentó el tiempo de tratamiento en heptano (Ruta 1B en la tabla 6.9) sin modificar la eliminación térmica, pero no se corrigió el defecto de burbujas en el marrón. Después se aplicaron distintas combinaciones en donde se redujo la temperatura del tratamiento y se prolongó el tiempo de inmersión (Rutas 2B, 3B y 4B) para mejorar la disolución de la parafina en el heptano. Después de estos ciclos de

eliminación en disolvente, las piezas presentaron grietas, señal de que la temperatura del tratamiento fue muy baja [4]. A temperaturas de disolvente muy bajas, el disolvente se difunde en la cera mientras la cera se difunde muy lentamente en el disolvente, causando hinchamientos y esfuerzos internos en la pieza. En lugar de corregir el defecto encontrado, se agregó uno nuevo.

German y Bose [4] proponen 3 posibles orígenes del defecto de burbujas o ampollas: (i) vapor interno, (ii) solvente atrapado o (iii) aire atrapado; y como posibles soluciones (i) bajar la velocidad de calentamiento e incrementar la pureza del polvo, (ii) disminuir la temperatura del solvente, o (iii) mejorar la compresión y eliminación de aire durante las etapas de mezclado e inyección. Hasta este punto se había estudiado únicamente la solución (ii), y los resultados indican que no es la opción correcta. No es posible probar la solución (iii), puesto que las piezas ya están inyectadas, además de que no se detectó evidencia de que hubiera aire atrapado durante los procesos de mezclado ni inyección. Resta estudiar la solución (i). Se diseñaron los ciclos 5B y 6B, en donde se redujeron las rampas de calentamiento de la eliminación térmica. Se continuó obteniendo marrones con ampollas (figura 6.19(c)).

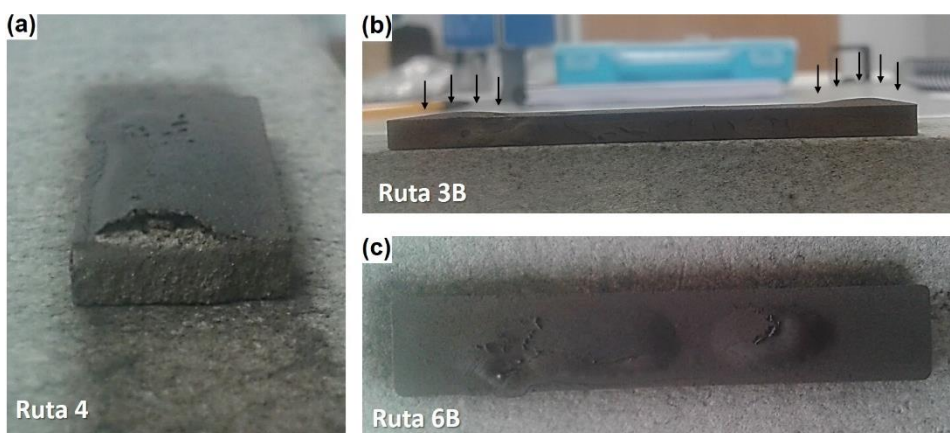


Figura 6.19. Ampollas en las piezas en marrón de la mezcla B64, se muestra (a) la sección transversal, (b) longitudinal y (c) la superficie afectada. La ampolla eleva una capa superficial, separándola del resto de la pieza. Se indica la ruta de eliminación seguida.

Eventualmente, mediante cuidados especiales en el proceso se logró reducir el tamaño de las burbujas en los marrones. Pero tal y como se mencionó en la sección de eliminación por disolvente, se agotó la cantidad de piezas bimodales con 64% de carga antes de corregir el problema.

La optimización de parámetros de eliminación por disolvente y térmica continuó con las piezas de la mezcla bimodal con 70% de carga metálica. Se buscaron dos objetivos: 1) aumentar la cantidad de parafina eliminada durante la primera etapa y 2) disminuir las rampas de calentamiento del ciclo térmico.

Para cumplir el primer objetivo, se analizaron varias alternativas, prolongar el tiempo de inmersión en heptano y aumentar simultáneamente la temperatura del disolvente y el tiempo de inmersión. En cuanto al segundo objetivo, se examinó la reducción de la segunda y tercera rampa de calentamiento. La segunda rampa termina a 250°C, la temperatura en la que comienza a descomponerse la parafina según la termogravimetría de la mezcla B70 (figura 6.20). La tercera rampa comienza a 250°C y termina en 350°C, justo el intervalo de temperatura en el que se elimina la parafina.

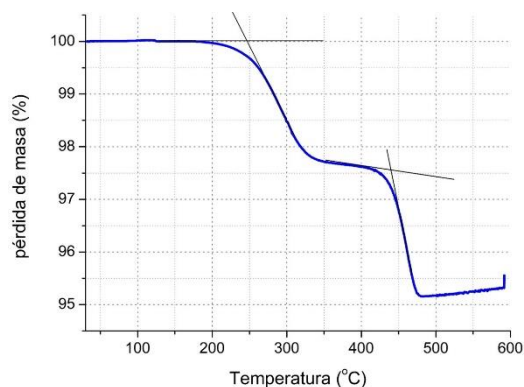


Figura 6.20. Análisis termogravimétrico de la mezcla bimodal con 70% de carga metálica

Se diseñaron una serie de ciclos combinando las opciones mencionadas, y se logró producir piezas en marrón libre de defectos, sin ampollas, al aumentar la temperatura y tiempo de tratamiento (80°C/7h) en la eliminación por solvente y reducir la rampa de calentamiento 3 en la

eliminación térmica. Disminuir la rampa 3 a la mitad de la original, provoca que la eliminación de parafina sea lo suficientemente suave para evadir la formación de burbujas. Los parámetros óptimos se resumen en la tabla 6.10

Tabla 6.10. Parámetros de eliminación térmica óptimos.

	Mezcla fina			Mezcla bimodal 70%		
	Rampa calentamiento	T meseta	t meseta	Rampa calentamiento	T meseta	t meseta
1	5°C/min	100°C	2 min	5°C/min	100°C	2 min
2	2°C/min	250°C	2 h	2°C/min	250°C	2 h
3	1°C/min	350°C	1 h	0,5°C/min	350°C	1 h
4	1°C/min	450°C	1 h	1°C/min	450°C	1 h

La combinación de las etapas de eliminación por disolvente y térmica óptimos para las piezas bimodales con 70% de carga metálica eliminó una cantidad de ligante total de $63,2 \pm 3,34$ % en peso y fue capaz de producir piezas en marrón sin defectos con un contenido de carbono de $1,39 \pm 0,07$ %.

En la figura 6.21 se presenta la evolución de una probeta desde la inyección hasta su estado final en la sinterización. En el progreso de las etapas de eliminación de ligante, se mitigó la segregación superficial.

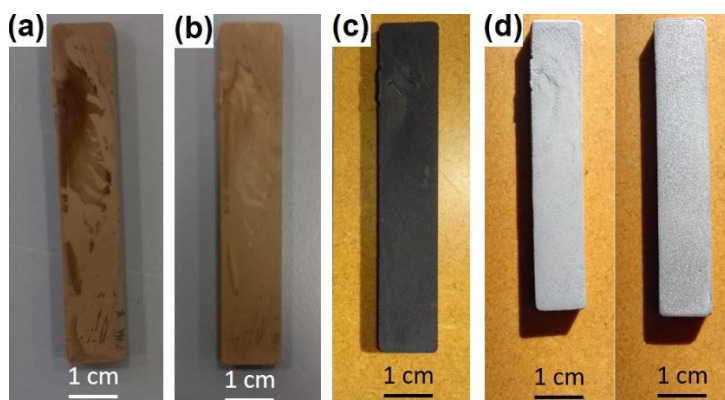


Figura 6.21. Probeta de mezcla F68 (a) en verde, (b) después de eliminación en solvente, (c) en marrón y (d) sinterizada, ambas superficies.

Los parámetros óptimos encontrados para la eliminación de ligante del presente estudio están dentro de la línea de lo que se encuentra en la literatura para materiales similares. Schroeder et. al [30,31] procesaron un acero Fe-12Mn-1C-1Si con un sistema ligante basado en polipropileno y parafina, usando una carga metálica del 92% en peso. En su proceso de eliminación por disolvente utilizaron hexano a 50°C durante 6 horas, y en la eliminación térmica emplearon un ciclo por debajo de los 600°C. Las cargas metálicas de las mezclas F64, B64, F68 y B70 expresadas en términos de porcentaje en peso, oscilan entre 93,5-95%. Por su parte, Cazzolli et. al [32,33] procesaron un polvo de acero Fe-13,4Mn-1,3C-1,3Si obtenido mediante atomización por gas, empleando un proceso de eliminación en agua a 50°C seguido de eliminación térmica hasta 600°C para presinterizar el material.

6.5. Sinterización.

6.5.1. Mezcla fina 64%.

Dentro del grupo de investigación DYPAM se realizó un estudio preliminar [34] al aquí presente, para conocer el comportamiento del polvo prealeado grueso durante la sinterización cuando este es procesado por compactación uniaxial. La microestructura deseada sólo se obtuvo al sinterizar en atmósfera inerte (Ar), las atmósferas reductoras (N_2-5H_2 y N_2-10H_2) produjeron numerosos precipitados.

Las piezas en marrón obtenidas por MIM al tener ligante remanente cuentan con una cantidad de carbono importante, que puede modificar el comportamiento del polvo prealeado durante la sinterización. El primer objetivo fue definir la atmósfera de sinterización apropiada. Se sinterizó en N_2-5H_2 y Ar. Los resultados fueron parecidos a los reportados en [34], en la atmósfera reductora se formó una microestructura con un importante número de precipitados finos distribuidos homogéneamente en la matriz

austenítica, como se muestra en la figura 6.22. Asimismo, en la atmósfera inerte se desarrolló la microestructura deseada.

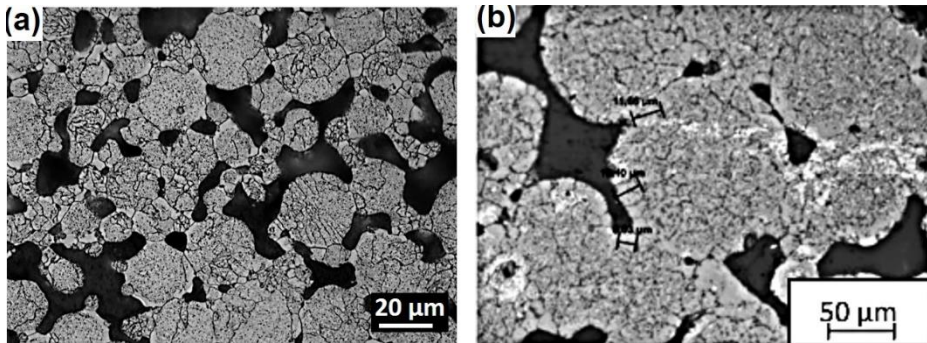


Figura 6.22. Polvo prealeado sinterizado en atmósfera de N_2-5H_2 procesado por (a) MIM de mezcla fina 64% y (b) compactación uniaxial de polvo grueso reportado en [34].

Con el fin de optimizar el proceso de sinterización, se analizaron varias temperaturas en el rango de 1200 a 1380°C con mantenimiento isotérmico de 1 hora. Al observar la sección transversal de las piezas en el microscopio óptico, se detectó que en todo el rango de temperatura se formó una capa porosa en las superficies, la cual alteraba los resultados de densidad. Se eliminó esta capa porosa mediante desbaste de las superficies, y se midió la densidad del núcleo denso de las piezas. La evolución de la densidad relativa del sinterizado con la temperatura de sinterización se representa en la figura 6.23. En el intervalo de 1200 a 1315°C se produjo una densidad muy baja, entre 73,6 y 89,2%. Estos valores se encuentran por debajo de lo esperado, en el estudio [34] se obtuvo una densificación de 95,5-96% dentro del mismo rango de temperatura. Hasta 1330°C no se alcanzó la densidad relativa típica de la técnica MIM, >95% [4]. A 1350°C ocurrió el siguiente incremento significativo en la densidad, la cual alcanzó su valor máximo de 97,6% a la temperatura de sinterización de 1360°C. A mayor temperatura (1370°C) se redujo la densidad, y posteriormente ocasionó distorsión geométrica de la pieza (1380°C), indicando una temperatura de sinterización excesiva.

Considerando que 1360°C fue la temperatura que produjo la máxima densificación encontrada, se analizó el efecto de incrementar el tiempo de esta isoterma de 1 a 3 horas. La densidad relativa correspondiente a 3 horas

de sinterización permaneció igual con respecto a 1 hora (marcado por una estrella en la figura 6.23), y no aumentó como se esperaba, por lo que se decidió seguir empleando 1 hora como tiempo de meseta.

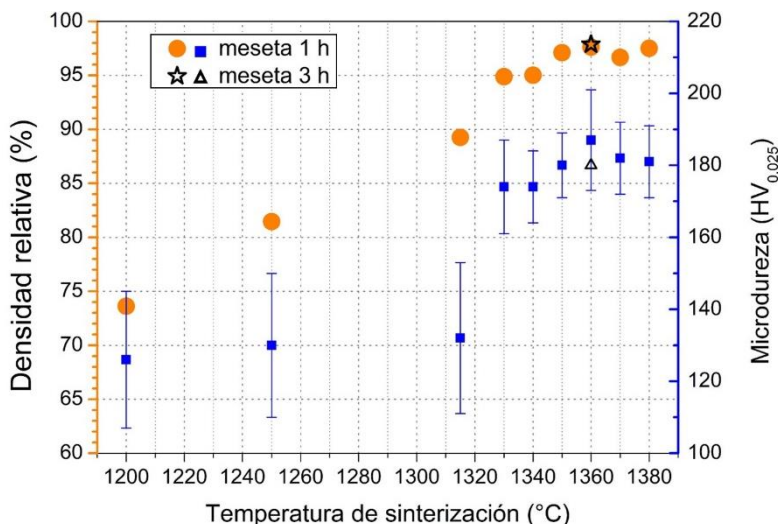


Figura 6.23. Evolución de la densidad (círculos) y la microdureza (cuadrados) con la temperatura de sinterización para meseta de 1 hora en las piezas obtenidas de la mezcla F64. Adicionalmente, se muestran los datos de densidad (estrella hueca) y microdureza (triángulo hueco) con meseta de sinterización de 3 horas.

Las temperaturas de sinterización que producen densificaciones altas, i.e. 1330-1360°C, son mayores que las encontradas en la literatura. Shcroeder et. al [30,31] emplearon un rango de 1150-1250°C, y reportaron que no se encontró gran influencia de la temperatura en la densificación. Cazzoli y colaboradores [32] sinterizaron en un intervalo de 1250-1300°C, y encontraron que la densificación aumentó con la temperatura de sinterización, tal como sucedió en la presente tesis. En [33] concluyen que la temperatura de sinterización óptima es 1270°C. Por otro lado, Bose y German [4] estipulan que en el proceso MIM las temperaturas de sinterización para aceros y aceros inoxidable varían entre 1120 y 1350°C.

Se determinó la microdureza de las piezas sinterizadas como medida adicional para cuantificar el nivel de consolidación, así como para su caracterización mecánica. Para las piezas de este “feedstock” se utilizó una carga de 25 gramos fuerza en el ensayo porque cargas mayores produjeron

huellas de indentación de un tamaño más grande que el de los espacios de material continuo disponible entre los huecos y poros. En la figura 6.23 se muestran los valores de microdureza correspondientes a cada temperatura de sinterización. En general, la microdureza aumentó con la temperatura de sinterización, como consecuencia de que la densidad relativa fue incrementada. En la figura se distingue que los valores de microdureza tienden a distribuirse en dos grupos, antes y después de la temperatura de sinterización de 1330°C. En el grupo de menor temperatura, la microdureza oscila entre los mismos valores, i.e. 130 ± 20 HV, a pesar de que hubo cambios importantes en densidad dentro del rango de temperatura de 1200-1315°C. Esto se atribuye al grado de densificación, como fue muy pobre en todo el intervalo de temperatura, los valores de microdureza corresponden más a partículas individuales que a una red de partículas interconectadas que se refuerzan entre sí. A partir de 1330°C ocurre un aumento notable en los valores de microdureza y estos son susceptibles a los cambios de temperatura. Este grupo corresponde a grados de alta densificación, aquellos propios de la técnica MIM. A 1350°C incrementó de nuevo la microdureza, y alcanzó su máximo valor de 187 ± 14 HV a la temperatura de sinterización de 1360°C, la misma temperatura en donde se registró la máxima densificación. A 1370 y 1380°C la microdureza disminuyó porque las piezas se sobresinterizaron. La sobresinterización es un aspecto del cambio de microestructura durante la sinterización. Ocurre después de que las propiedades alcanzan su valor máximo y hay un declive con el calentamiento continuado por mayor tiempo o mayor temperatura [4].

Para completar el estudio del efecto del tiempo de sinterización, se midió la microdureza de la muestra sinterizada a 1360°C por tres horas. Su valor (180 ± 6 HV, marcado por un triángulo en la figura 6.23) disminuyó con respecto al de la muestra sinterizada por una hora. De acuerdo con la evaluación de la densidad y microdureza, las condiciones de sinterización óptimas son 1360°C y 1 h, las cuales reprodujeron el valor de microdureza reportado por Mejía et. al [35] para un acero TWIP de la misma composición química procesado por fundición convencional y tratamiento de solubilización, 186 HV.

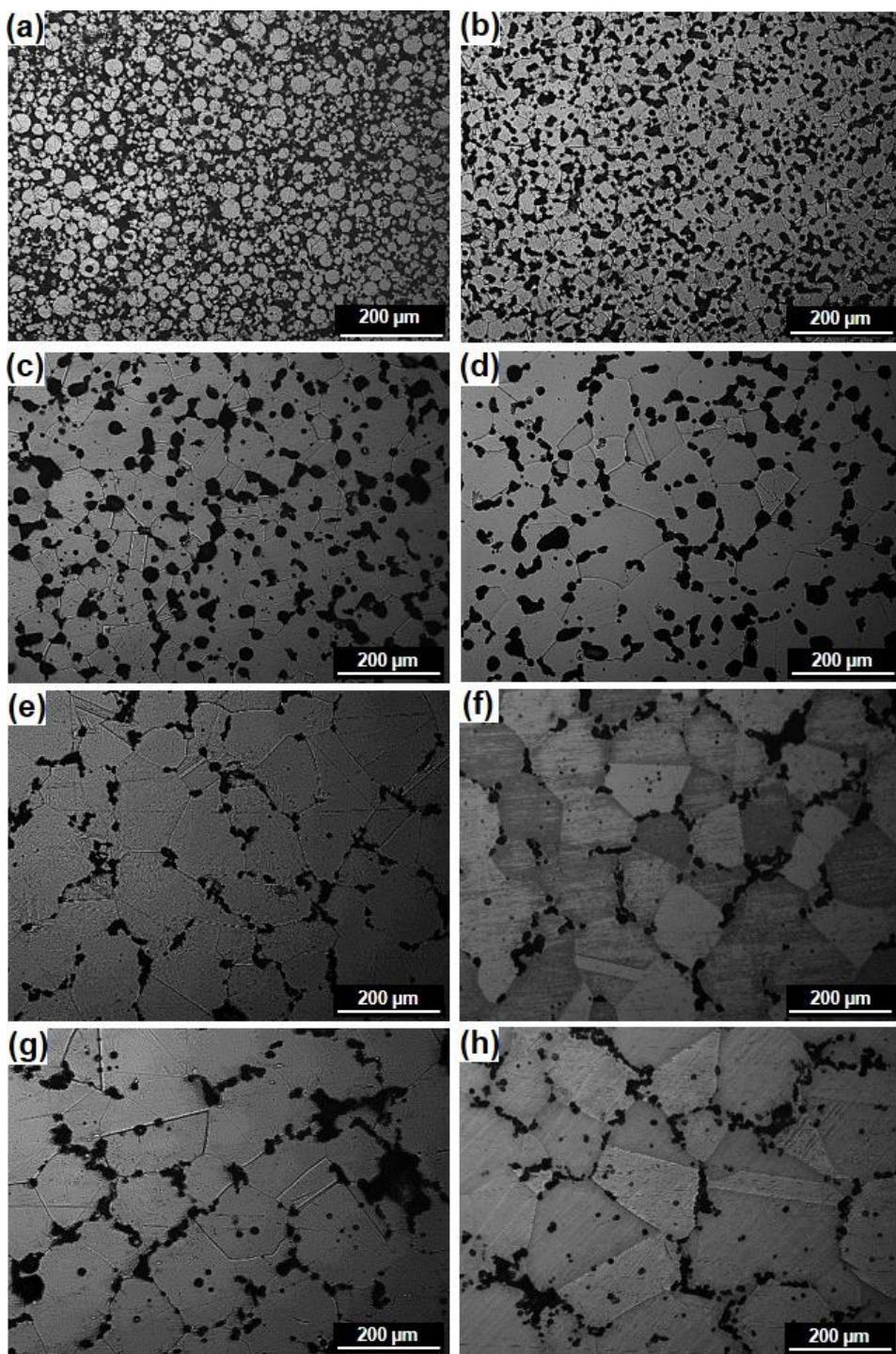


Figura 6.24. Microestructura de piezas de la mezcla F64 sinterizadas a (a)1200, (b) 1315, (c) 1330, (d) 1340, (e)1350, (f)1360 y (g)1380°C durante 1 h, y a (h) 1360°C durante 3 h.

Las microestructuras de las piezas sinterizadas se muestran en la figura 6.24. En todo el rango de temperaturas se desarrolló una microestructura completamente austenítica, con granos equiaxiales y maclas de recristalización, típica de los aceros TWIP [36–38].

A 1200°C, las partículas de polvo parecen estar aisladas y se avistan muy pocos puntos de contacto entre ellas (figura 6.24(a)). A 1250°C se observó una situación muy similar, se excluyó la micrografía por no aportar información adicional. A 1315°C se aprecia una diferencia con respecto a 1250°C, hay formación de cuellos entre partículas, ya no son sólo puntos de contacto (figura 6.24(b)). A 1330°C (figura 6.24(c)) se ensancharon los cuellos entre partículas de tal manera que la microestructura se asemeja a la de un material másico (“bulk”), lo cual coincide con la notable mejora observada en microdureza y densidad a dicha temperatura.

A 1340°C (figura 6.24(d)) ocurrió un leve crecimiento de grano sin disminuir el tamaño de poro, explicando por qué la densidad y la microdureza permanecieron constantes. En cambio, a 1350°C (figura 6.24(e)) además del crecimiento de grano se efectuó el proceso de cierre de poros, que llevó como consecuencia la mejora en densidad y microdureza.

En las figuras 6.24(f) y 6.24(h) se muestra las microestructuras que corresponden a la temperatura de sinterización óptima (1360°C) con mantenimiento isotérmico de 1 y 3 horas, respectivamente. El aumento del tiempo de sinterización no promovió el cierre de poros, en su lugar, fomentó el crecimiento de grano que explica la falta en la mejora de densidad relativa, así como la reducción en microdureza. Se incluye la microestructura de la pieza distorsionada (figura 6.24(g)). Se observa una coalescencia de poros de manera desmesurada, y que aumentó la cantidad de poros grandes esféricos fuera de los límites de grano, lo cual se asocia a la sobresinterización [4].

Los valores del tamaño de grano obtenido para cada temperatura de sinterización se representan en la figura 6.25. El grano austenítico creció con el aumento de temperatura de sinterización. Es bien conocido que el

crecimiento de grano es también un proceso natural asociado con las altas temperaturas de sinterización, el tamaño de grano aumenta rápidamente a medida que la máxima densidad es alcanzada [4]. El aumento del tiempo de sinterización de 1 a 3 horas incrementó el tamaño de grano de 99,3 a 138 μm , para la temperatura de 1360°C. Se observa que la prolongación del tiempo de isoterma tiene mayor efecto en el crecimiento de grano que el aumento de la temperatura de sinterización.

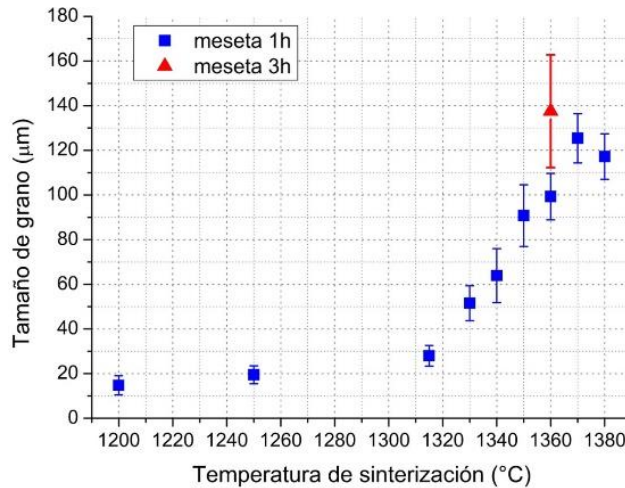


Figura 6.25. Tamaño de grano de las piezas sinterizadas a partir de la mezcla F64.

La contracción dimensional ocasionada por el proceso de sinterización se muestra en la figura 6.26(a). La contracción aumenta con el incremento de la temperatura de sinterización, como consecuencia del proceso de eliminación de poros. Esta tendencia se observa mejor en la dimensión de anchura que en el espesor. Los valores de contracción típicos de la tecnología MIM oscilan entre 12 y 18% [4], que se lograron a partir de la temperatura de sinterización de 1350°C. Cabe mencionar que la contracción es relativamente isotrópica.

El contenido en carbono de las piezas sinterizadas se muestra en la figura 6.26(b). A bajas temperaturas de sinterización, el contenido en carbono fue alto (alrededor de 0,58%), pero a altas temperaturas la cantidad de carbono disminuyó a 0,5%, acercándose al valor que se intenta obtener, aproximadamente 0,4%.

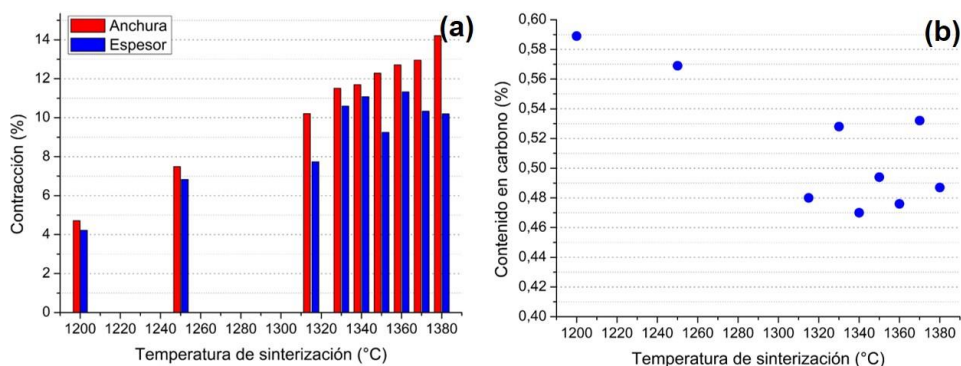


Figura 6.26. (a) Variación dimensional y (b) contenido en carbono de las piezas sinterizadas a partir de la mezcla F64.

En conclusión, los parámetros de sinterización óptimos para las piezas obtenidas a partir de la mezcla de polvo fino con 64% de carga metálica, son 1360°C durante 1 hora en atmósfera de argón. Estas condiciones produjeron piezas completamente austeníticas, libres de segundas fases o precipitados, que presentan granos equiaxiales grandes con maclas de recristalización gruesas, típico de un acero TWIP. Asimismo, lograron los valores de densificación y microdureza máximos, 97,6% y 187 HV. El contenido en carbono de 2,15% de las piezas en marrón fue capaz de producir piezas finales con una cantidad de 0,48% C, ligeramente superior al esperado.

A pesar de que la carga metálica de la mezcla no es la óptima, fue suficientemente adecuada para obtener piezas finales con propiedades satisfactorias en el centro de la pieza. La capa porosa superficial que se observó en las piezas ha sido reportada en otro estudio [13], en donde se eliminó dicha capa mediante la optimización de los parámetros de sinterización. En la presente tesis no fue posible eliminar la capa porosa mediante la optimización de la sinterización, lo cual revela la importancia de utilizar una carga metálica óptima.

6.5.2. Mezcla bimodal 64%.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la mezcla fina con 64% de carga metálica, la atmósfera de sinterización adecuada es argón, si el tiempo de mantenimiento isotérmico es mayor a 1 hora se promueve la sobresinterización y la densificación del polvo prealeado fino ocurre a partir de 1330°C. Para las piezas bimodales con misma carga metálica se fijaron la atmósfera y tiempo de sinterización y se estudió el rango de temperatura entre 1280 y 1380°C.

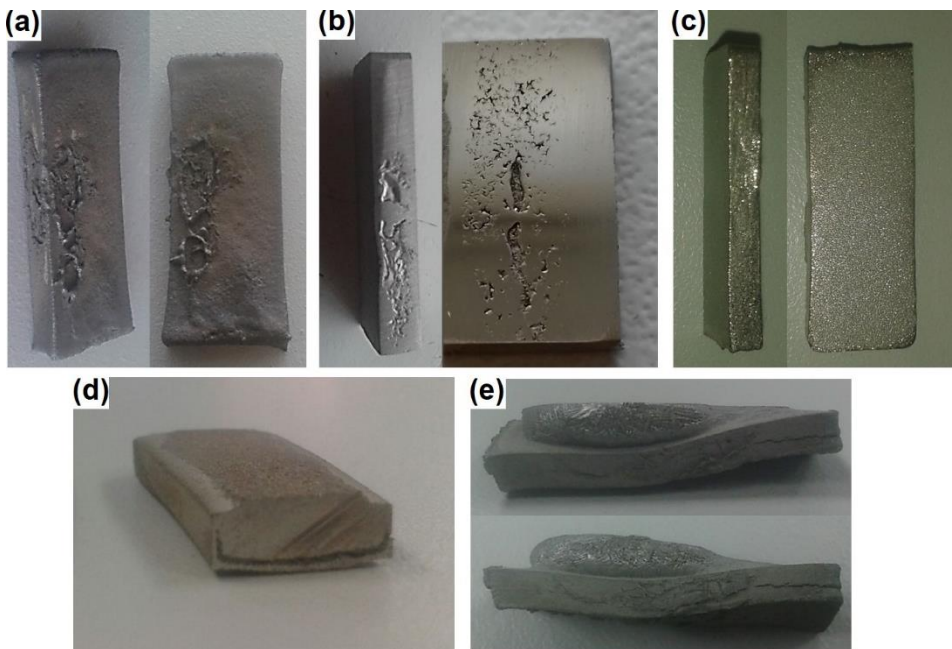


Figura 6.27. Piezas sinterizadas de la mezcla B64. (a) Defectos en la superficie lateral y basal, después de la sinterización. (b) Superficie lateral y basal durante el proceso de desbaste. (c) Superficie lateral y basal de pieza con sinterización óptima. (d) Defectos en la superficie transversal, después de la sinterización. (e) Pieza sobresinterizada.

Como no se logró optimizar por completo el proceso de eliminación de ligante en estas piezas, los defectos presentes en las piezas en marrón se acentuaron durante el proceso de sinterización. A las altas temperaturas del proceso de sinterización, el aire o ligante en estado gaseoso atrapado dentro de las piezas en marrón salió abruptamente de la pieza, generando tensiones internas que a su vez agrietaron el componente. Se presentaron dos casos:

1) el gas fue capaz de salir de la pieza y reventó la ampolla, dejando a su paso superficies con rugosidad variada como se aprecia en la figura 6.27(a). Y 2) el gas no logró escapar de la pieza, se acumuló y dejó una burbuja a todo lo largo y ancho de la pieza, separando la superficie a manera de cáscara, como se muestra en la figura 6.27(d). Por lo tanto, fue necesario realizar un proceso de desbaste grueso en todas las superficies de las piezas, para eliminar las cavidades internas (figura 6.27(b)), y quedarse con el núcleo libre de estos defectos. Las densidades relativas que se reportan fueron medidas después del proceso de desbaste.

En la figura 6.28 se muestra la evolución de la densidad relativa obtenida con la temperatura de sinterización. La densidad aumentó con el incremento de temperatura. A 1280°C fue muy pobre la densificación obtenida, tal como se esperaba conforme a los resultados de la mezcla fina. A 1330°C la densidad relativa apenas aumentó un 2% con respecto a la temperatura anterior, continuó siendo muy baja, contrario a lo observado en la sinterización del polvo fino. Fue hasta la temperatura de sinterización de 1360°C que se logró un grado de densificación propio de la tecnología MIM, un 96%. A 1370°C, aunque aumentó la densidad relativa, lo hizo con un ritmo desacelerado en comparación con los intervalos de temperatura anteriores, indicando que la densidad relativa estaba próxima a su valor máximo. La temperatura de 1380°C produjo una distorsión geométrica muy severa a la pieza sinterizada (figura 6.27(e)) debido a la presencia de una fase líquida excesiva. Por lo tanto, esta pieza no se continuó evaluando, y se estableció que la temperatura de 1370°C es la máxima temperatura de sinterización que soporta el material bimodal antes de deformarse (figura 6.27(c)), así como también es la que promueve la mayor densificación.

Se determinó la microdureza de las piezas bimodales con 64% de carga metálica. Fue posible aumentar la carga de ensayo a sólo 50 gramos fuerza por la razón descrita en la sección anterior. En la figura 6.28 se muestran los valores de microdureza de las piezas sinterizadas evaluadas. La microdureza fue mayor con el aumento de temperatura de sinterización hasta 1350°C, los incrementos en microdureza observados son proporcionales a los incrementos en densidad relativa. A partir de 1350°C

el valor de microdureza promedio ya no aumentó con la temperatura de sinterización, sino que alcanzó un nivel de saturación y se mantuvo constante. A pesar de ello, se encontraron algunas diferencias en el nivel de saturación. A medida que la densidad relativa fue mejorada, disminuyó la variabilidad en la microdureza. Esto puede explicarse en términos de fiabilidad del material, es decir, una densidad relativa mayor promueve unas propiedades más homogéneas debido a la reducción de la porosidad. Los mejores resultados de microdureza obtenidos fueron 195 ± 8 HV, y corresponden a la temperatura de sinterización de 1370°C .

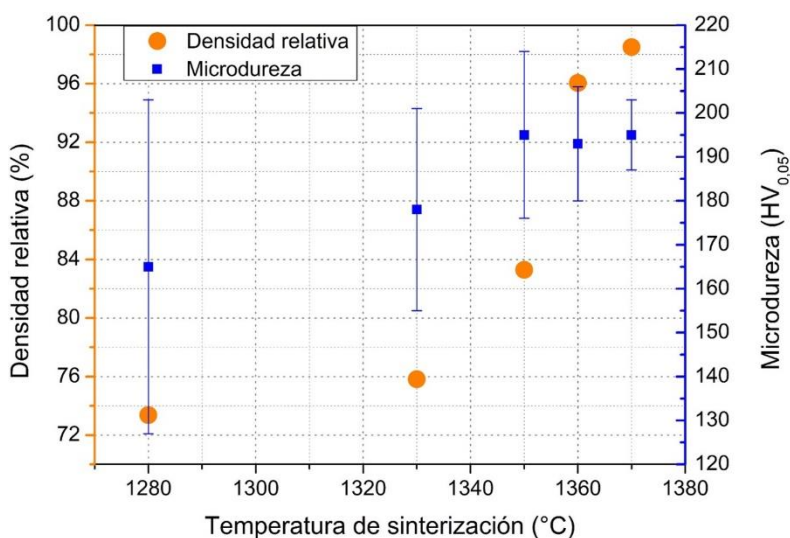


Figura 6.28. Evolución de la densidad y microdureza con la temperatura de sinterización en las piezas obtenidas de la mezcla B64.

En la figura 6.29 se muestran las microestructuras de las piezas bimodales sinterizadas. Se desarrolló una estructura monofásica de austenita, con maclas de recristalización. A las temperaturas de sinterización de 1280°C (figura 6.29(a)) y 1330°C (figura 6.29(b)) se observa la misma situación que en las microestructuras de baja densificación de polvo fino. Hay apenas unos pocos puntos de contacto, y una cantidad importante de huecos que explican la gran variabilidad de los valores de microdureza de estas piezas. Aún puede percibirse la distribución bimodal del polvo, y claramente se aprecia que una proporción de partículas de polvo grueso tiene huecos internos.

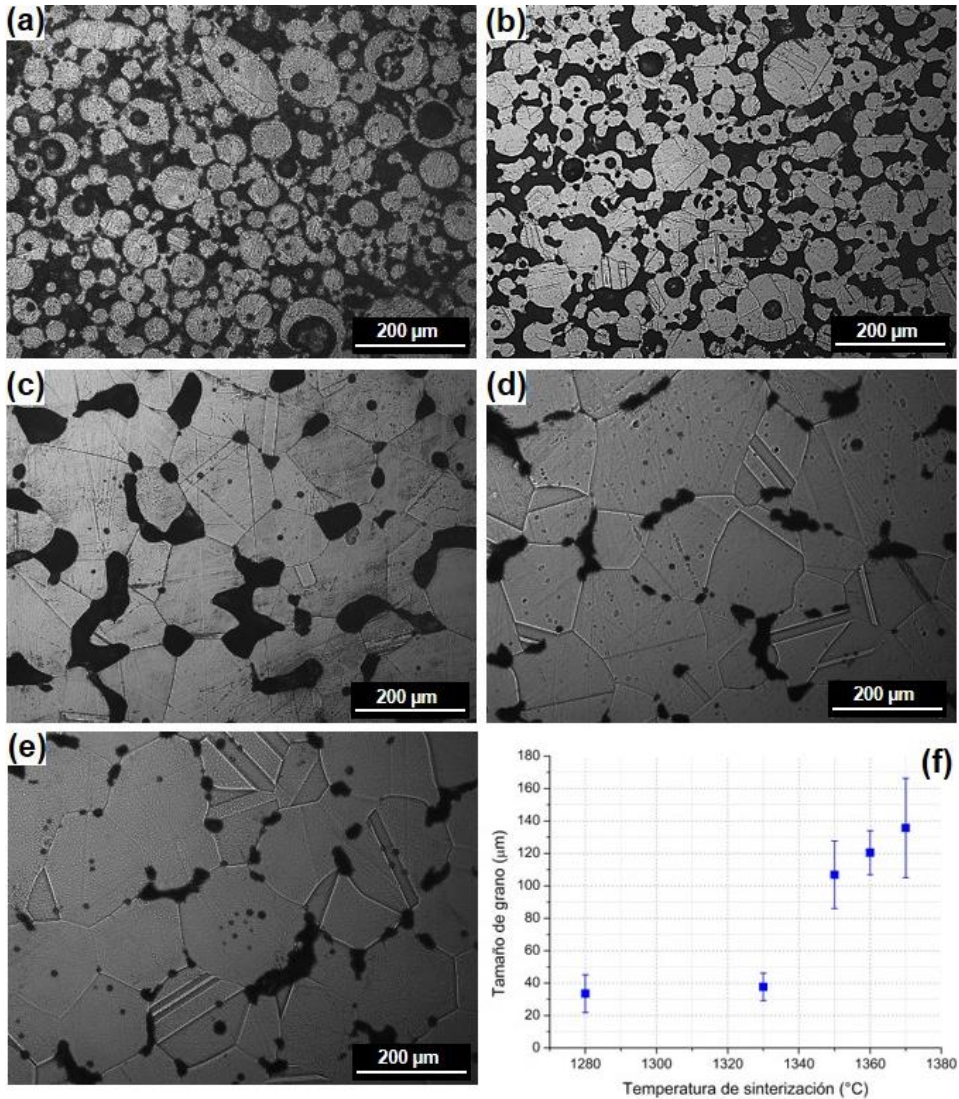


Figura 6.29. Microestructuras de piezas de la mezcla B64 sinterizadas a (a)1280, (b) 1330, (c) 1350, (d) 1360, y (e) 1370°C durante 1 h. En (f) se muestra sus tamaños de grano.

La microestructura de la figura 6.29(c) corresponde a la temperatura de sinterización de 1350°C, las partículas ya no parecen estar aisladas, se extendió ampliamente la formación de cuellos y crecieron los enlaces entre partículas. La microestructura comienza a parecerse a la de un material másico. Se intensificó el proceso de cierre de poros, hay algunos poros redondeados y pequeños, pero varios poros aún se encuentran conectados

entre sí formando grandes huecos transgranulares. En la figura 6.29(d) se aprecia que a la temperatura de 1360°C ocurrió una reducción significativa en la porosidad, lo que a su vez condujo al crecimiento de grano. Disminuyó el tamaño de los poros y aumentó la fracción de poros pequeños redondeados. Esto concuerda con la densidad relativa observada a esta temperatura, dentro del rango MIM. La figura 6.29(e) muestra la microestructura de la pieza sinterizada a la temperatura óptima, 1370°C. Continuó el proceso de cierre de poros grandes, promoviendo la densificación a su máximo valor.

Los valores del tamaño de grano para cada temperatura de sinterización se representan en la figura 6.29(f). El tamaño de grano creció con el aumento de la temperatura de sinterización. A medida que creció el grano, aumentó la variación en su tamaño. Esto sugiere que la distribución bimodal tiende a formar un tamaño de grano más homogéneo para temperaturas de sinterización altas. La temperatura de sinterización óptima produjo una microestructura con tamaño de grano de 136 μm .

La contracción dimensional se muestra en la figura 6.30(a). Tanto el espesor como la anchura fueron reducidos al aumentar la temperatura de sinterización, y a mayor temperatura, la contracción tendió a ser más isotrópica. A la temperatura de 1370°C ocurrió una contracción del 12,8%.

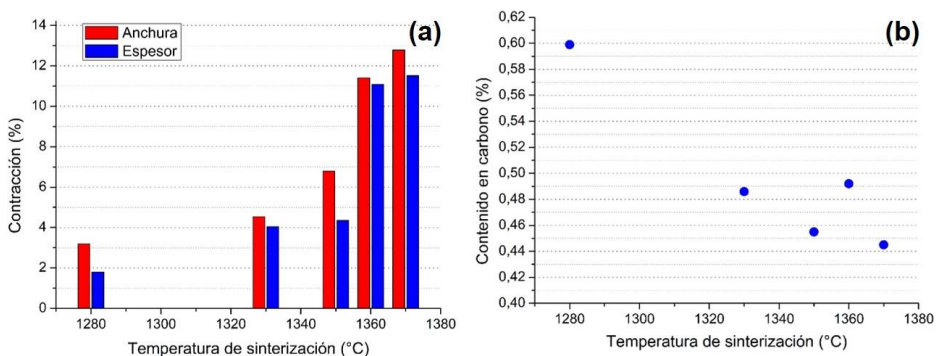


Figura 6.30. (a) Variación dimensional y (b) contenido en carbono de las piezas sinterizadas a partir de la mezcla B64.

El contenido en carbono medido para todas las piezas sinterizadas se representa en la figura 6.30(b). Tal como sucedió con las piezas de polvo fino, la cantidad de carbono fue alta (0,6%) a baja temperatura y a partir de 1330°C tendió a oscilar alrededor de 0,47%.

En conclusión, los resultados de densidad relativa y microdureza concuerdan que la temperatura de sinterización óptima para las piezas de la mezcla B64 es 1370°C. Es la temperatura que produjo la densidad máxima sin distorsión de la pieza, i.e. 98,5%. Asimismo, a dicha temperatura se obtuvo la microdureza más alta con menor variabilidad, i.e. 195 HV. Se desarrolló la microestructura que corresponde a los aceros TWIP, con un tamaño de grano de 136 μm , y contenido en carbono de 0,44%. Ocurrió una variación dimensional del 12,8%.

La temperatura de sinterización óptima para el polvo fino con misma carga metálica fue de 1360°C, 10°C menor que para la mezcla bimodal. Esta diferencia se atribuye al cambio de la fuerza motriz de la sinterización debido al tamaño de partícula del polvo. Un tamaño de partícula menor promueve una sinterización más rápida [4]. La densidad y microdureza óptimas obtenidas para las piezas de polvo fino fueron 97,6% y 187 HV.

A pesar de que los dos “feedstocks” con 64% de carga metálica empezaron con la misma densidad en verde, la densidad relativa de las piezas bimodales fue aproximadamente un 1% mayor que la de las piezas de polvo fino. Los valores de microdureza obtenidos son similares (195 y 187 HV) a pesar de que el tamaño de grano de la pieza bimodal fue mayor que el de la pieza de polvo fino (136 y 99,3 μm , respectivamente). Asimismo, se obtuvieron cantidades de carbono equivalentes (0,44 y 0,48%). En cuanto a la contracción dimensional, ambas mezclas presentaron la misma contracción (12,8 y 12,7%). Se esperaba que las piezas bimodales presentaran una contracción menor que las piezas de polvo fino, ya que es uno de los beneficios que presentan las mezclas bimodales. Dado que la reducción en la contracción se atribuye a una mayor densidad de empaquetamiento [1,2], el cambio dimensional idéntico

en ambos “feedstocks” puede explicarse en base a que tienen la misma densidad en verde.

La mezcla bimodal del polvo prealeado TWIP fue capaz de conservar la misma densidad relativa que con polvo meramente fino, o incluso incrementarla ligeramente, para una carga metálica igual. Este efecto es interesante para el diseño de formulaciones de mezcla, dado que la distribución bimodal podría disminuir el precio final de las mezclas porque el polvo grueso es más barato, y el polvo prealeado de acero TWIP es difícil de producir.

6.5.3. Mezcla fina 68%.

Conforme a los resultados de la mezcla F64, el grado de densificación alto del polvo metálico fino sucede a partir de la temperatura de 1330°C durante la sinterización. Como en la mezcla F68 se aumentó la carga metálica, se asume que hay menor cantidad de huecos entre las partículas de polvo (o de menor tamaño), por lo que se espera que la densificación ocurra antes. Se estudió la sinterización en el rango de temperatura de 1310 a 1390°C. Cuando se analizó la sección transversal de las piezas sinterizadas en el microscopio óptico, se observó que la capa porosa superficial encontrada en la mezcla F64 (figura 6.31(a)) ya no se formó en las piezas de la mezcla de carga optimizada (figura 6.31(b)).

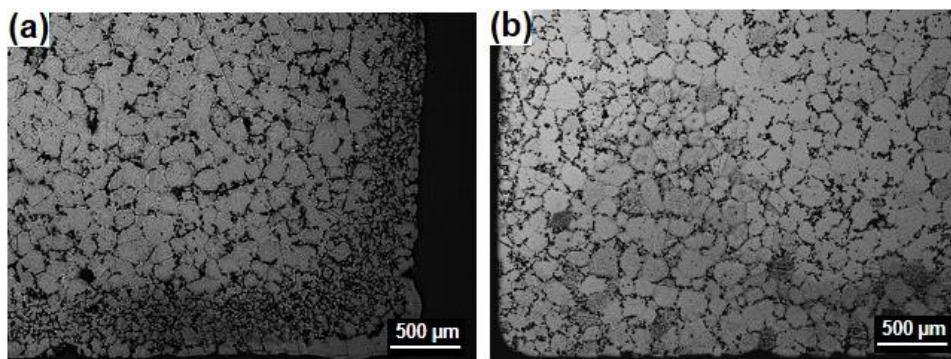


Figura 6.31. Bordes de piezas sinterizadas a 1370°C de (a) mezcla F64 y (b) mezcla F68. En (a) se observa la existencia de una capa porosa en la superficie de la pieza.

En la figura 6.32 se muestran los valores de densidad obtenidos para cada temperatura de sinterización. A la menor temperatura de sinterización, i.e. 1310°C, el grado de densificación obtenido fue muy bueno (94,4%), se encuentra muy próximo al límite inferior esperado para la tecnología MIM. A partir de 1330°C las densidades relativas son muy altas, oscilan alrededor del 97%. En el rango de temperaturas de 1330 a 1350°C se observa que hay un leve aumento en la densidad, alcanzó su valor máximo de 97,3% a 1350°C. Temperaturas de sinterización mayores produjeron un tenue decremento en la densidad, y hasta 1390°C ocurrió la distorsión geométrica de la pieza debido a la presencia de una fase líquida excesiva.

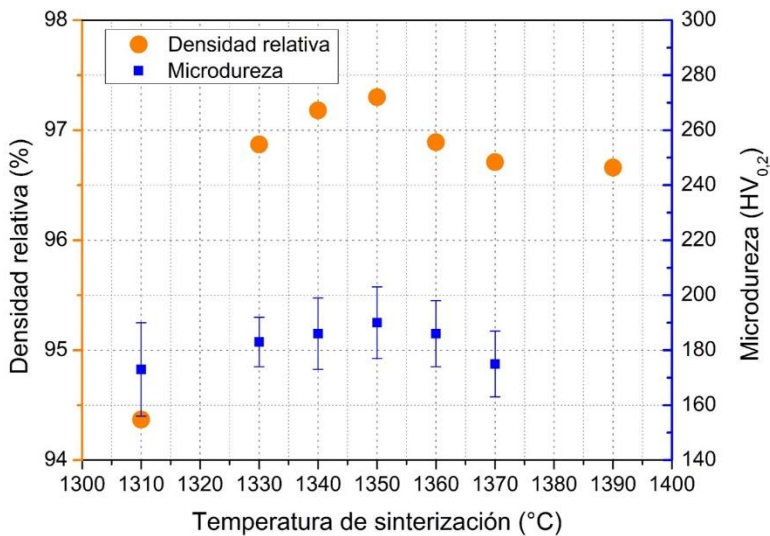


Figura 6.32. Evolución de la densidad y microdureza con la temperatura de sinterización en las piezas obtenidas de la mezcla F68.

Se midió la microdureza de las piezas sinterizadas, los resultados se encuentran en la figura 6.32. La disposición de los huecos/poros encontrados en las superficies ensayadas hicieron posible aumentar la carga de ensayo a 200 gramos fuerza. Los valores de microdureza son muy parecidos entre sí en todo el rango de temperaturas evaluado, no se incluyó en este estudio la muestra de 1390°C porque ocurrió distorsión de la pieza. La mejora en densidad relativa encontrada entre 1310 y 1330°C no se refleja en los valores de microdureza, es verdad que aumenta para la segunda temperatura, pero de manera no significativa. En el rango de

temperaturas de 1330 a 1370°C, las variaciones en microdureza corresponden a los cambios de densidad observados, es decir, aumenta ligeramente hasta alcanzar su máximo de 190 ± 13 HV a la temperatura de 1350°C y después tiende a disminuir tenuemente. Los resultados de densidad y microdureza coinciden en que a partir de 1360°C ocurre la sobresinterización.

En la figura 6.33 se observan las microestructuras desarrolladas en esta mezcla. En todo el rango de temperaturas se presentó la microestructura esperada para un acero TWIP.

A la menor temperatura de sinterización, 1310°C (figura 6.33(a)), el polvo densificó bastante como para tener la apariencia de un material másico, los cuellos entre partículas se extendieron lo suficiente para crear una porosidad cerrada. Los poros son pequeños y están distribuidos homogéneamente en la microestructura, en los límites de grano. Esto explica por qué a esta temperatura la densidad relativa se encuentra rozando el límite inferior esperado. A la temperatura de 1330°C (figura 6.33(b)) se observa que hubo un considerable crecimiento del tamaño de grano, lo cual ocasionó que los enlaces entre partículas sean más amplios. A medida que los enlaces crecieron, cerraron algunos poros y desplazaron a otros ocasionando una coalescencia de los poros pequeños que no pudieron cerrar. En la microestructura hay menor cantidad de poros, pero de mayor tamaño. A 1340°C (figura 6.33(c)) y 1350°C (figura 6.33(d)) continuó el proceso de crecimiento del tamaño de grano y de cierre de porosidad. Se incluye la microestructura de 1360°C (figura 6.33(e)), donde es evidente que ocurrió la sobresinterización, la coalescencia de poros fue tal que, en lugar de poros, hay formación de huecos entre los límites de grano, y de porosidad pequeña redondeada en el interior de los granos, ambos son efectos indeseados.

El tamaño de grano desarrollado a cada temperatura de sinterización se representa en la figura 6.33(f). Se observa un crecimiento de grano lineal con la temperatura, en lugar del usual crecimiento lento y después acelerado a medida que se aproxima a la temperatura de sinterización

óptima. Como en el rango de temperaturas de estudio se produjeron altos grados de densificación, la gráfica de la figura 6.33(f) se encuentra sesgada, si se hubiera incluido el estudio de temperaturas de sinterización menores se podría ver el crecimiento desacelerado inicial del grano, y la tendencia exponencial general. Las diferencias observadas en los tamaños de grano con la temperatura son mayores que las encontradas para la densidad relativa y microdureza.

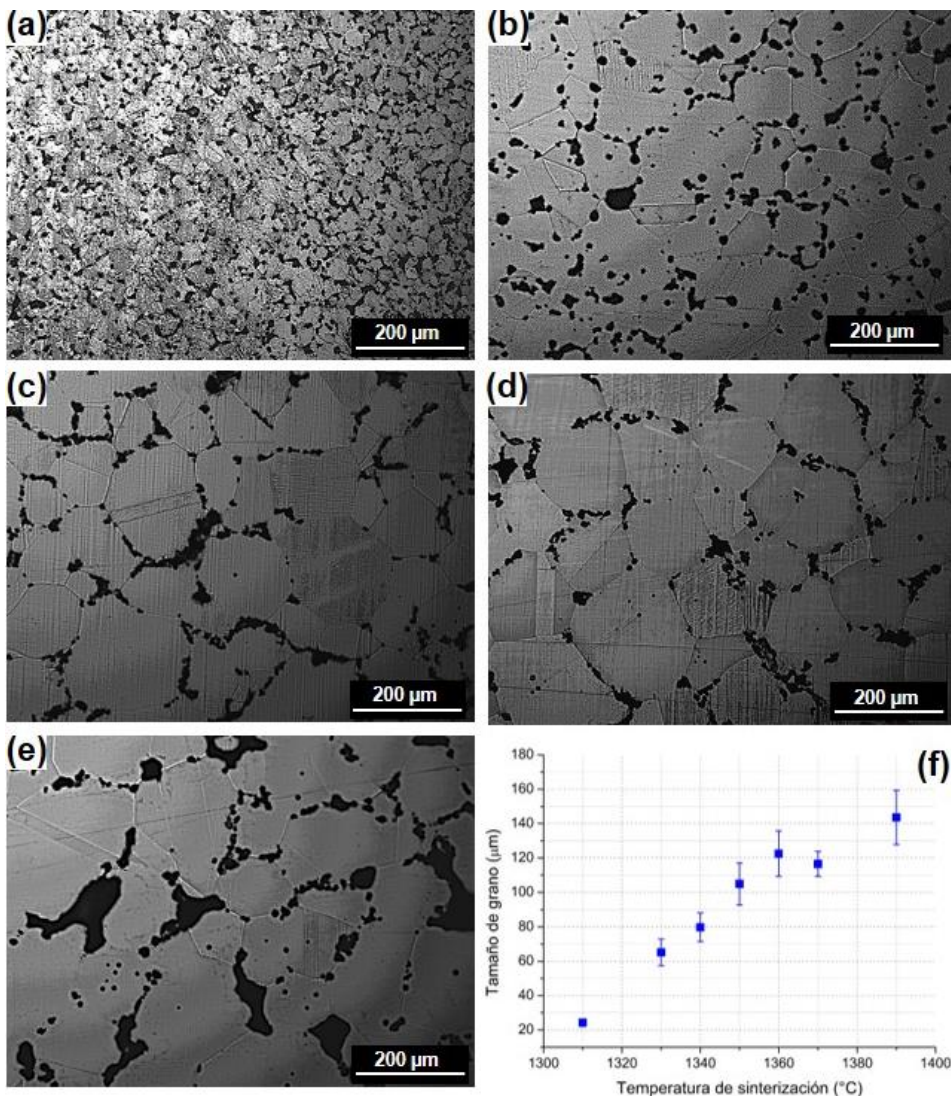


Figura 6.33. Microestructura de piezas de la mezcla F68 sinterizadas a (a)1310, (b) 1330, (c) 1340, (d) 1350, y (e) 1360°C durante 1 h. En (f) se muestra sus tamaños de grano.

La contracción dimensional ocasionada por la sinterización se muestra en la figura 6.34(a) para el rango de temperatura estudiado. No se observan cambios significativos en la contracción ocurrida ($10,7 \pm 0,16\%$), con excepción de la máxima temperatura donde hubo distorsión de la pieza (14,3%). Esto es coherente con los resultados de densidad relativa, que tampoco tuvo cambios importantes con la temperatura de sinterización.

Por su parte, el contenido en carbono osciló alrededor de los mismos niveles para el rango de temperaturas estudiado, i.e. $0,56 \pm 0,03\%$ (figura 6.34(b)). El valor es superior al que se pretendía conseguir.

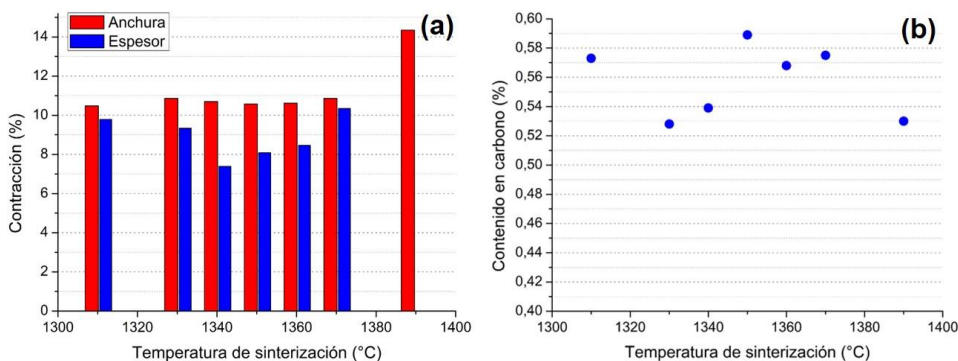


Figura 6.34. (a) Variación dimensional y (b) contenido en carbono de las piezas sinterizadas a partir de la mezcla F68.

En conclusión, de acuerdo con los resultados de densidad relativa, microdureza y microestructuras observadas, en las piezas procesadas a partir de la mezcla fina con 68% de carga metálica, la sobresinterización ocurre a la temperatura de 1360°C. En estos tres aspectos, las mayores diferencias se observan entre 1310 y 1330°C, mientras que en el rango de 1330 a 1350°C aumentan estas propiedades, pero no de manera significativa. Lo anterior sugiere que la temperatura de sinterización óptima se encuentra en el rango de 1330 a 1350°C, siendo más probable la última temperatura puesto que es donde se encontraron los valores de densidad y microdureza máximos (97,3% y 190 HV, respectivamente). Sin embargo, como estos valores son similares entre 1330 y 1350°C, es prematuro descartar por completo las otras temperaturas. A motivos de comparación con los otros “feedstocks”, se tomarán los datos de la temperatura de

1350°C como los óptimos. Pero hace falta confirmar las propiedades óptimas mediante la caracterización microestructural por EBSD y caracterización mecánica por ensayos de microtracción.

Utilizar una mezcla de carga óptima (68%) brindó las siguientes ventajas con respecto a una mezcla de carga menor (64%):

- 1) Disminuir la temperatura de sinterización óptima de 1360 a 1350°C, mientras conservó un grado de densificación (97,6 y 97,3%) y microdureza (187 y 190 HV) similares.
- 2) Reducir el nivel de contracción producido durante la sinterización, de 12,7 a 10,6%.
- 3) Eliminar la capa porosa en la superficie de las piezas.

A pesar de que no se aumentó el grado de densificación ni el valor de microdureza, y que no se redujo el tamaño de grano, son importantes las ventajas que se obtuvieron con la mezcla de carga óptima. El disminuir la temperatura de sinterización puede abaratar los costos de producción, así como también la menor variación dimensional. Al ser más pequeño el sobredimensionamiento necesario para la pieza en verde, se requiere menor cantidad de materia prima para obtener una pieza final dada. Y al ser capaz de eliminar la capa de mayor porosidad en la superficie de la pieza, evita operaciones secundarias para retirar dicha capa, lo cual conllevaría pérdidas de material y operaciones adicionales en el proceso.

6.5.4. Mezcla bimodal 70%.

En la mezcla de polvo bimodal con 64% de carga metálica, durante el proceso de sinterización el polvo alcanzó el grado de densificación esperado hasta 1360°C. De acuerdo con lo observado en los resultados de la mezcla fina con 68% de carga metálica, se espera que en la mezcla bimodal de carga metálica maximizada también se reduzca la temperatura a la cual el polvo logre un alto grado de densificación. Se estrechó el rango de temperaturas de sinterización a 1330-1380°C.

Los valores de densidad relativa obtenidos se representan en la figura 6.35. A la menor temperatura de sinterización, 1330°C, se obtuvo un grado de densificación bajo, pero a partir de 1350°C se alcanzaron las densidades que corresponden a la tecnología MIM. Se observa que la densidad aumenta con la temperatura de sinterización, alcanzando valores muy altos, cercanos al 100%. El máximo valor de densidad registrado es de 99,5% para la temperatura de sinterización de 1380°C. Por desgracia, a 1370°C ocurrió la distorsión geométrica de la pieza. Se analizó una temperatura intermedia entre la última temperatura que no deformó la pieza (1360°C) y la primera que lo hizo, pero a 1365°C también se distorsionó el sinterizado. A pesar de que las temperaturas mayores a 1360°C logran un grado de densificación del 99% o mayor, se descartan por deformar las piezas, y la máxima densidad que puede obtenerse sin alterar la forma geométrica de las piezas es de 98,1%.

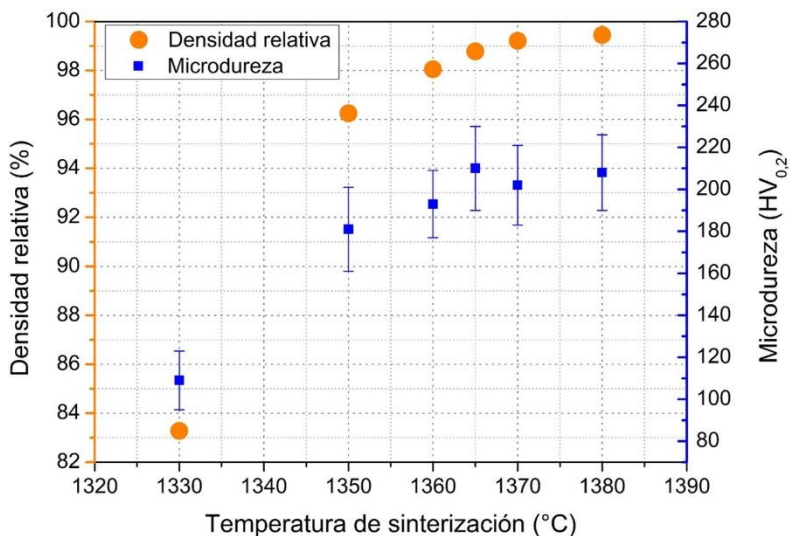


Figura 6.35. Evolución de la densidad y microdureza con la temperatura de sinterización en las piezas obtenidas de la mezcla B70.

Tal como sucedió con las piezas de la mezcla fina óptima, fue posible evaluar la microdureza de las piezas bimodales de carga metálica maximizada con una carga de ensayo de 200 gramos fuerza. Los valores de microdureza obtenidos se muestran en la figura 6.35. Los incrementos en microdureza son proporcionales a los incrementos en densidad observados.

El único valor que no obedece el orden ascendente a seguir es el registrado a la temperatura de 1365°C, que fue el valor máximo encontrado. Esto se explica en términos de cantidad de carbono, que fue sobresaliente para esta pieza en comparación con las otras (figura 6.37(b)). A pesar de que las piezas sinterizadas a temperaturas mayores que 1360°C tienen una densidad muy próxima a la teórica, sus valores de microdureza no se alejan demasiado del de la pieza sinterizada a 1360°C, 193 ± 16 HV.

Las microestructuras más relevantes de las piezas bimodales con 70% de carga metálica sinterizadas se presentan en la figura 6.36. A 1330°C (figura 6.36(a)) se aprecia que la microestructura ya tiene la apariencia de un material másico. Hay zonas en las que los enlaces entre partículas son extendidos formando áreas sólidas, pero también hay zonas en las que hay pocos o nulos puntos de contacto dejando grandes huecos en la microestructura. Es coherente que el grado de densificación aún sea bajo a esta temperatura. A 1350°C, la temperatura a partir de la cual se obtiene la

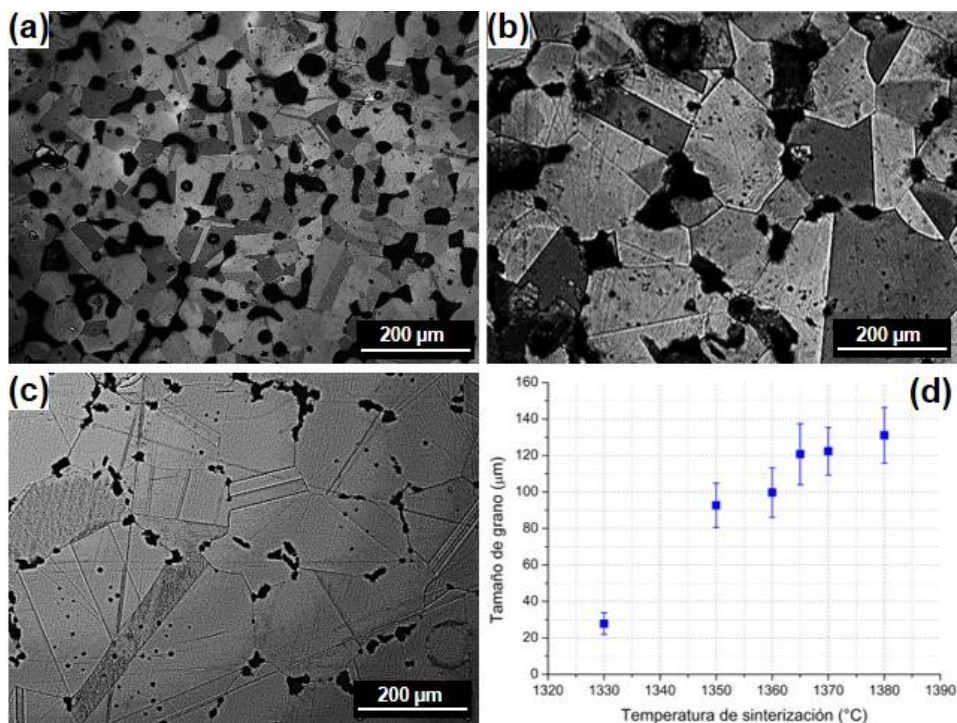


Figura 6.36. Microestructuras de piezas de la mezcla B70 sinterizadas a (a) 1330, (b) 1350 y (c) 1360°C durante 1 h. En (d) se muestra sus tamaños de grano.

densidad esperada (figura 6.36(b)), crecieron los enlaces entre partículas y el tamaño de grano, se cerraron los espacios abiertos que había entre las partículas, dejando poros entre los límites de grano. A 1360°C (figura 6.36(c)) continuó el proceso de cierre de poros y de crecimiento de grano austenítico, promoviendo el aumento de densidad relativa. No se incluyen las microestructuras de las piezas sobresinterizadas, puesto que han sido descritas en las mezclas anteriores.

La evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterización se representa en la figura 6.36(d). El mayor crecimiento ocurre entre 1330 y 1350°C, cuando se alcanza una alta densificación, probando una vez más que a medida que se aproxima a la densidad máxima, ocurre un crecimiento de grano acelerado. El tamaño obtenido a 1360°C es de 99,7 μm .

La contracción dimensional producida durante el proceso de sinterización se presenta en la figura 6.37(a). Es relativamente isotrópica. Las muestras de alta densidad sin distorsiones geométricas desarrollaron un nivel de contracción muy similar, 8,28 y 8,59% para las temperaturas de 1350 y 1360°C, respectivamente.

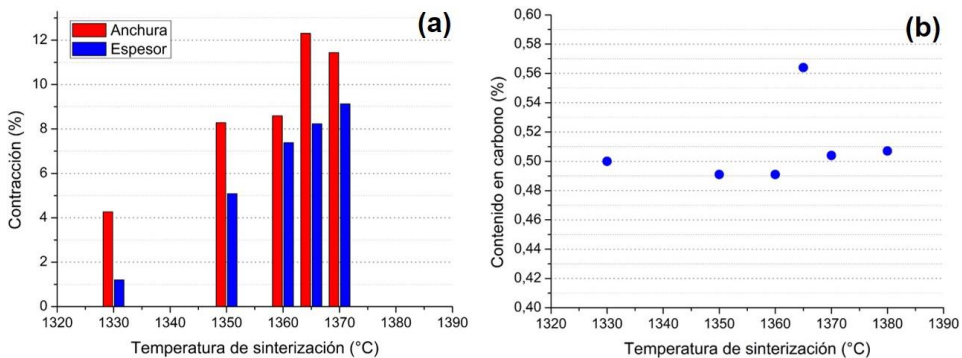


Figura 6.37. (a) Variación dimensional y (b) contenido en carbono de las piezas sinterizadas a partir de la mezcla B70.

Los contenidos de carbono de las piezas sinterizadas se muestran en la figura 6.37(b). La cantidad de carbono fue muy constante en el intervalo de temperaturas estudiado, $0,50 \pm 0,01\%$, con excepción de la pieza sinterizada a 1365°C. En esta pieza ocurrió una ligera variación durante el

proceso de eliminación térmica que ocasionó que la pieza en marrón tuviera mayor cantidad de carbono, característica que llevó consigo hasta la sinterización.

En conclusión, la temperatura de sinterización que logra el mayor grado de densificación sin producir distorsión geométrica en las piezas de mezcla bimodal con carga metálica maximizada (70%) es de 1360°C. A priori, podría sugerirse que esta es la temperatura de sinterización óptima, obtuvo los valores de densidad y microdureza máximos, 98,1% y 193 HV respectivamente, dentro del grupo de piezas sin distorsión geométrica. Sin embargo, el valor de microdureza no es muy distinto al obtenido para la pieza sinterizada a 1350°C, 181 HV, a pesar de que su densidad relativa es un 2% menor. La diferencia entre los tamaños de grano aparentemente no es significativa, 92,7 y 99,7 μm para la menor y mayor temperatura, respectivamente. Si las características mecánicas y microestructurales son similares, entonces podría darse el caso que el 2% de densidad adicional no brinde ventajas notables, en cuyo caso sería más conveniente sinterizar a la menor temperatura. A modo de comparación de resultados con las demás mezclas, se tomarán los datos de 1360°C como los óptimos para el “feedstock” B70, pero es necesario analizar la microestructura y características mecánicas por las técnicas de EBSD y microtracción de las dos temperaturas discutidas para verificar los resultados.

La mezcla bimodal de carga maximizada (70%) presentó las siguientes mejoras con respecto a la mezcla bimodal de menor carga (64%):

- 1) Disminuir la temperatura de sinterización óptima de 1370 a 1360°C, manteniendo los valores de densidad (98,5 y 98,1%) y microdureza (195 y 193 HV).
- 2) Reducir el nivel de contracción producido durante la sinterización, de 12,8 a 8,59%.

La importancia de estas ventajas se discutió al final de la sección 6.5.3.

En cuanto a la comparativa entre el uso de polvo fino o bimodal, para cargas metálicas óptima (F68) y maximizada (B70), se puede resaltar lo siguiente:

- 1) Al utilizar una mezcla con polvo metálico de distribución de tamaño bimodal, se mantiene el grado de densidad (98,1 y 97,3%) y los valores de microdureza (193 y 190 HV) obtenidos con respecto a una mezcla con polvo 100% fino.
- 2) La contracción dimensional ocasionada por el proceso de sinterización fue menor en las piezas bimodales (8,59%) que en las piezas de polvo fino (10,6%).
- 3) Las piezas sinterizadas de polvo fino conservaron mayor cantidad de carbono (0,59%) que las piezas finales de polvo bimodal (0,49%).

La mayor cantidad de carbono en las piezas de polvo fino puede ser reducida mediante ajustes de su ciclo de eliminación de ligante.

La ventaja del efecto mencionado en el punto 1) se discutió al final de la sección 6.5.2. Es interesante que el empleo de polvo metálico bimodal sea capaz de conservar las mismas características microestructurales y mecánicas que cuando se utiliza únicamente polvo fino. En el polvo bimodal, el 75% en volumen comprende polvo de tamaño de partícula hasta 2 o 5 veces más grande ($d_{10} = 28 \mu\text{m}$, $d_{50} = 48 \mu\text{m}$, $d_{90} = 111 \mu\text{m}$) que el tamaño preferido para la técnica MIM ($20 \mu\text{m}$). El tamaño de partícula grande del polvo bimodal disminuye la fuerza motriz durante la sinterización, pero esto se compensa con el aumento de la densidad de empaquetamiento en verde (mayor carga metálica para unas mismas características de flujo), dando como resultado un mismo nivel de densificación que el polvo 100% fino, o incluso un poco mayor.

La distribución de polvo metálico bimodal tiene la capacidad potencial de disminuir los costos de producción al emplear “feedstocks” con polvo de tamaño más grueso y por lo tanto más barato, y al reducir el sobredimensionamiento necesario de las piezas en verde debido al menor nivel de contracción ocasionado durante la sinterización.

6.5.5. Influencia de rampas de calentamiento lento en atmósferas reductoras.

Optimizar la carga metálica de la mezcla de polvo fino no tuvo el efecto esperado en la densidad relativa obtenida, permaneció igual en lugar de aumentarla.

Es bien conocido que los polvos metálicos contienen óxidos superficiales en mayor o menor cantidad, y estos óxidos actúan como barreras para la difusión. En algunos polvos, la presencia de estos óxidos es crítica para la sinterización, especialmente aquellos que contienen elementos con alta afinidad por el oxígeno, tales como los aceros aleados con Cr, Mn y/o Si [39–41]. Ya que la composición química del polvo metálico prealeado utilizado contiene una cantidad importante de Mn (22%) y en menor cantidad Si (1,5%), es posible que no se logre aumentar el grado de densificación con la optimización de la carga metálica debido a la oxidación superficial del polvo.

El hidrógeno es el agente reductor más efectivo a bajas temperaturas. Es posible reducir los óxidos de hierro empleando atmósferas de H_2 durante las primeras etapas de la sinterización (aproximadamente a $400^\circ C$) [39–41]. Sin embargo, a temperaturas intermedias ($700-1100^\circ C$) el hidrógeno suele formar metano, el cual promueve una decarburación homogénea. De Oro y colaboradores [40,41] proponen dos soluciones: emplear atmósferas con hidrógeno diluido tales como N_2-5H_2 y/o N_2-10H_2 , o utilizar una atmósfera de H_2 hasta una temperatura menor a $600^\circ C$ y después cambiar la atmósfera a una de gas inerte.

La primera solución no es una opción viable, puesto que se ha comprobado que en estas atmósferas se producen microestructuras no deseables, con múltiples precipitados. Por lo tanto, se estudió el efecto de emplear atmósferas de hidrógeno diluido hasta $500^\circ C$ y después cambiar la atmósfera a argón, en la mezcla de polvo fino con 68% de carga metálica y a la temperatura de sinterización óptima preliminar, $1350^\circ C$. En [41] se estudiaron las temperaturas de reducción de óxidos para polvos de acero aleados con Cr, Mn, y/o Si hasta un 4%, y la reducción por medio de

hidrógeno ocurrió en un rango de temperaturas entre 407 y 439°C. Como se desconoce la temperatura a la cuál ocurrirá la reducción de óxidos del polvo prealeado TWIP, se diseñó un ciclo con rampa de calentamiento lento entre 400 y 450°C.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.11, en la última columna se incluyen los datos obtenidos al sinterizar en argón sin rampa de calentamiento lento a manera de comparación. Asimismo, en el estudio se incluyó sinterizar en argón en todo el intervalo de temperatura y empleando la rampa de calentamiento lento entre 400 y 450°C.

Se observa que sinterizar en atmósferas reductoras a baja temperatura no tiene efecto alguno con respecto a utilizar solamente argón. Se logró el mismo grado de densificación, valores de microdureza similares y tamaños de grano equivalentes. La diferencia más notoria que se encontró es que hubo una pequeña decarburación al utilizar las atmósferas reductoras. El contenido en carbono bajó de 0,55% en argón a 0,53 y 0,49% en atmósferas de 10 y 5% de hidrógeno diluido. Por otro lado, al comparar el contenido en carbono al sinterizar en argón empleando rampa lenta a baja temperatura y sin rampa lenta, se observa que al usar rampa lenta disminuyó el contenido en carbono de 0,59 a 0,55%.

Tabla 6.11. Resultados obtenidos del estudio de empleo de atmósferas reductoras a baja temperatura y de gas inerte a alta temperatura.

Atmósfera	N₂-5H₂ / Ar	N₂-10H₂ / Ar	Ar / Ar	Ar sin rampa
Temperatura(°C)	0-500 / 500-1350	0-500 / 500-1350	0-500 / 500-1350	0-1350
Densidad relativa (%)	97,0	96,9	97,1	97,3
Microdureza HV_{0.2}	210 ± 19	200 ± 34	203 ± 28	190 ± 13
Carbono (%)	0,49	0,53	0,55	0,59
Tamaño de grano (µm)	111 ± 12	121 ± 16	102 ± 12	105 ± 12

6.5.6. Influencia del enfriamiento rápido.

Se analizó el efecto de aplicar un enfriamiento rápido durante el proceso de sinterización, justo después del mantenimiento isotérmico, en las piezas de mezcla fina con 68% de carga metálica y temperatura de sinterización de 1350°C. La estrategia de aplicar un enfriamiento rápido, ya sea durante el proceso de sinterización [31] o en un tratamiento térmico posterior a la sinterización [32,33], ha sido aplicada en otros estudios donde han procesado un acero Hadfield por la tecnología MIM. En tales estudios se presentó el problema de que después de la sinterización, al efectuar un enfriamiento lento (en el horno) se obtenían estructuras con carburos gruesos precipitados preferencialmente en los límites de grano, como se muestra en las figuras 6.38(a) y 6.38(c).

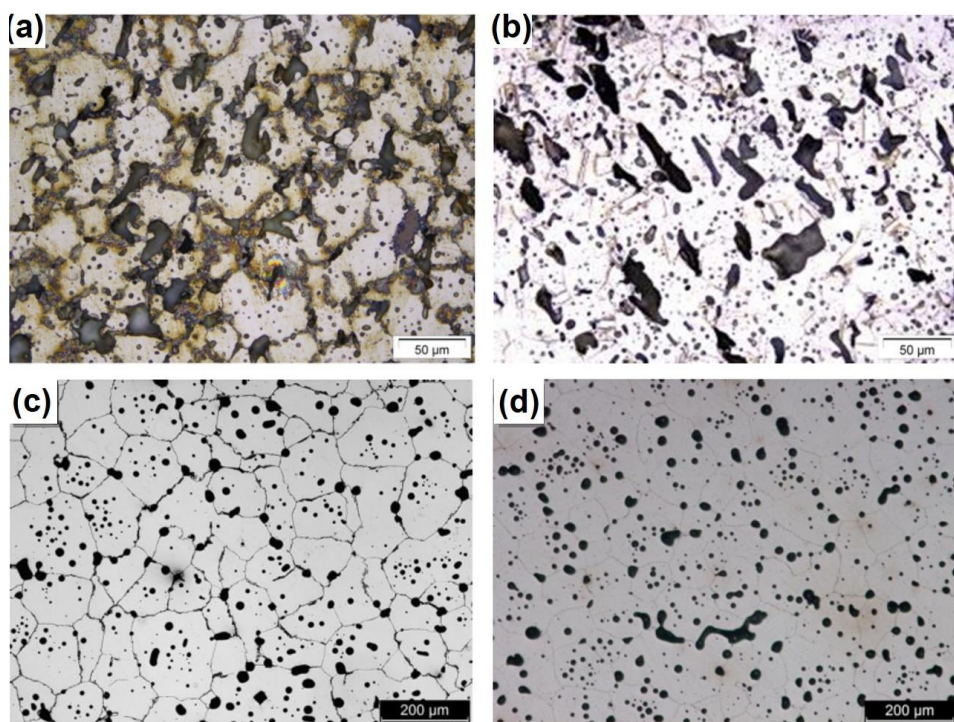


Figura 6.38. Microestructuras de un acero Fe-12Mn-1C-1Si sinterizado a 1200°C en atmósfera de Ar enfriado a (a) 10°C/min y (b) 50°C/min [31]. Acero Fe-13,4Mn-1,3C-1Si sinterizado a 1250°C (c) sin tratamiento térmico y (d) con tratamiento térmico [32].

Schroeder y colaboradores [31] decidieron aplicar un enfriamiento rápido durante la sinterización, de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Por su parte, Cazzolli et. al [32,33] realizaron un tratamiento térmico posterior a sinterizar, hicieron un recocido de solubilización seguido de un enfriamiento rápido en nitrógeno presurizado. En todos los casos se observó que los carburos se disolvieron (figura 6.38(b) y 6.38(d)).

En las microestructuras desarrolladas en la presente tesis, no se detectó por microscopía óptica la presencia de carburos de ningún tipo. Sin embargo, se realizó el estudio de aplicar enfriamiento rápido con el objetivo de refinar la microestructura y así mejorar las propiedades de los sinterizados. Las velocidades de enfriamiento empleadas se representan en el gráfico de la figura 6.39. A los 30 minutos de enfriamiento, la orilla y centro del horno experimentaron un enfriamiento medio de $39,7$ y $14,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente, y a los 60 minutos los valores medios cambiaron a $20,6$ y $10,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$, correspondientemente. La orilla del horno alcanzó una temperatura de 225°C después de 15 minutos de enfriamiento, mientras que el centro tardó 225 minutos para enfriarse a 219°C .

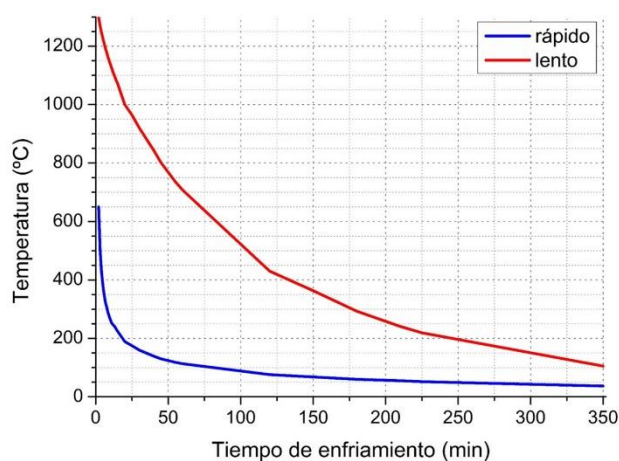


Figura 6.39. Velocidades de enfriamiento después del proceso de sinterización.

En la tabla 6.12 se muestran las características obtenidas en el sinterizado después de aplicar enfriamiento rápido, y se comparan con las de enfriamiento lento. A pesar de que se aplicó una velocidad de enfriamiento muy rápida en comparación con la usual, no hubo cambios

significativos en las propiedades obtenidas. La densidad y dureza apenas aumentaron, pero los valores obtenidos en ambos enfriamientos se consideran equivalentes. El tamaño de grano se mantuvo en el mismo valor. Al igual que sucedió en el estudio de atmósferas reductoras, la diferencia más significativa encontrada es en la cantidad de carbono, que fue mayor para el enfriamiento rápido.

Tabla 6.12. Resultados obtenidos del estudio de empleo de enfriamiento rápido.

	Enfriamiento rápido	Enfriamiento lento
Densidad relativa (%)	97,5	97,3
Microdureza HV_{0.2}	200 ± 10	190 ± 13
Carbono (%)	0,64	0,59
Tamaño de grano (µm)	105 ± 15	105 ± 12

Los resultados sugieren que el proceso de crecimiento de grano sucede únicamente durante la sinterización, y no en el enfriamiento. Cazzolli et. al. también reportaron [32] que después de efectuar el tratamiento térmico no se afectó el tamaño de grano ni el valor en microdureza. Sin embargo, cuando evaluaron los sinterizados por ensayos a tracción encontraron una gran mejora del material tratado térmicamente.

Conforme a lo anterior, es prematuro concluir que el enfriamiento rápido no tuvo efecto alguno. Hace falta completar el estudio mediante la caracterización mecánica por microtracción.

6.5.7. Composición química.

Dentro de la composición química de la aleación TWIP de estudio Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si, los elementos que pueden modificarse durante el proceso MIM son el carbono y el manganeso. Dependiendo de la cantidad de ligante remanente, y según cómo se ajusten los ciclos de sinterización, se puede adicionar carbono al acero [8]. Por otra parte, si no se tienen las suficientes precauciones, durante el proceso de sinterización puede haber pérdidas de manganeso debido a su sublimación [31,42–45].

Debido a la gran cantidad de manganeso, se consideró más práctico analizar la composición química de los sinterizados obtenidos mediante la técnica de EDS. Se analizaron las piezas sinterizadas de la mezcla bimodal con 64% y 70% de carga metálica, y de la mezcla fina con 68% de carga metálica. Los resultados se resumen en la tabla 6.13. No se incluyó en el análisis la determinación del carbono porque cantidades menores al 1% no son confiables [46], además de que este elemento ya fue determinado por el analizador elemental Leco durante el control del proceso MIM.

La cantidad de Mn, Al y Si no cambió con el tipo de mezcla, y más importante aún, con la temperatura de sinterización. En los análisis EDS del polvo inicial (tabla 3.3), se detectaron contenidos de 20,6% Mn, 1,32% Al y 1,74% Si. Las medidas preventivas tomadas para evitar pérdidas de manganeso tales como el empleo de una tapa porosa, una velocidad de calentamiento moderada y una atmósfera de sinterización inerte cumplieron con su objetivo.

Tabla 6.13. Análisis químico semicuantitativo EDS de piezas procesadas por MIM.

Mezcla	T sinterización	Mn	Al	Si	Fe
B64	1280°C	20,40	1,64	2,28	Bal.
B64	1360°C	19,32	1,93	2,32	Bal.
F68	1310°C	20,44	1,35	1,98	Bal.
B70	1370°C	20,24	1,98	2,51	Bal.

Para confirmar que se mantienen los mismos niveles de Mn con la temperatura de sinterización, se midió por EDS la cantidad de este elemento para la menor y mayor temperatura de sinterización de la mezcla B64. Se detectó una cantidad de $20,4 \pm 0,26\%$ y $19,2 \pm 0,17\%$ para 1280 y 1370°C, respectivamente. Aunque disminuye el manganeso, lo hace en muy pequeña proporción.

En la figura 6.40 se muestra el diagrama de equilibrio Fe-Mn-C propuesto por De Cooman et. al [47], la región de austenita estable se define por un contenido de Mn superior al 7% y un contenido de C inferior al 0,6%. Los aceros obtenidos por la técnica MIM, de todas las mezclas procesadas, tienen un contenido en Mn y C que oscilan entre 19,2-20,4% y

0,44-0,59%, respectivamente. De acuerdo con el diagrama de fases, la totalidad de los aceros procesados son completamente austeníticos, característica imprescindible para el efecto TWIP. Además, esto ha sido confirmado por el estudio de metalografía.

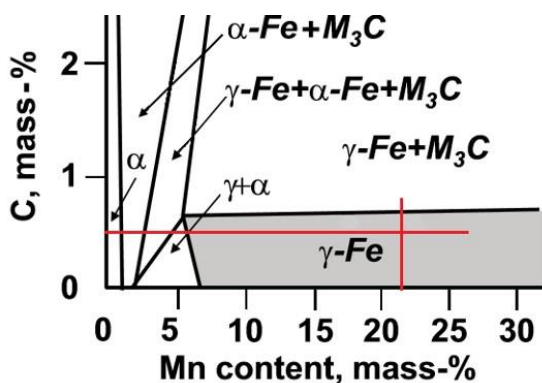


Figura 6.40. Esquina rica en Fe del diagrama de fases Fe-Mn-C a 700°C resaltando en gris el rango en el que la austenita es estable [47]. Las líneas en rojo resaltan la composición nominal del polvo prealeado TWIP.

6.5.8. Difracción de rayos X.

Se analizaron las secciones transversales de las muestras óptimas de las mezclas con 64% de carga metálica de polvo fino y polvo bimodal. Asimismo, se analizó la sección superficial y transversal de una misma muestra, para identificar las fases desarrolladas en el núcleo y superficie del sinterizado. Los difractogramas se muestran en la figura 6.41.

Se encontraron las mismas fases en las muestras óptimas para las mezclas de polvo fino (figura 6.41(a)) y bimodal (figura 6.41(b)) de menor carga metálica. El tipo de polvo empleado no tiene efecto en el desarrollo de la estructura cristalográfica. Asimismo, no se encontraron diferencias al analizar la superficie y el centro de una misma muestra (figura 6.41(c)), los parámetros del proceso MIM utilizados son capaces de producir aceros de estructura homogénea.

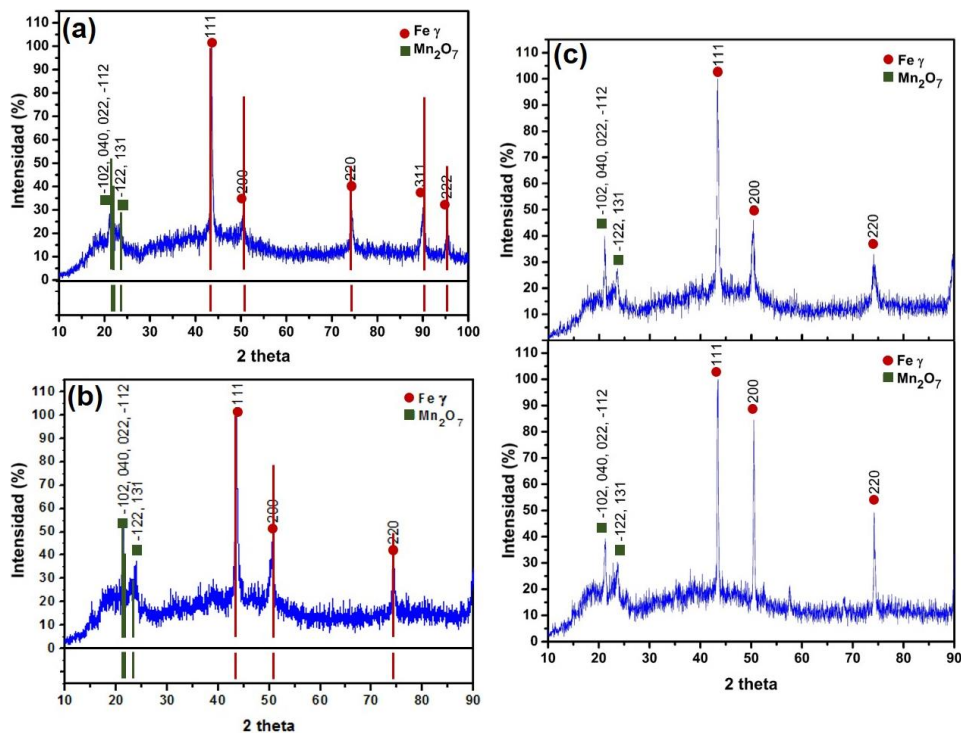


Figura 6.41. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de (a) mezcla F64 sinterizada a 1360°C, (b) mezcla B64 sinterizada a 1370°C y (c) mezcla F64 sinterizada a 1370°C en (arriba) sección transversal y en (abajo) superficie.

Tal y como se predijo en el diagrama de fases Fe-Mn-C para la composición química de estudio, y de acuerdo con las microestructuras observadas por microscopía óptica, la difracción de rayos X ha probado que la microestructura es completamente austenítica (marcada por círculos sólidos en los difractogramas). El principal pico detectado pertenece a Fe γ en el ángulo 2θ de 43,5°, que corresponde al plano (111). También se detectaron los planos de austenita (200) y (220) que difractan en los ángulos de 50,7 y 74,7°, respectivamente, y los planos de (311) y (222) en la muestra óptima de la mezcla F64 (figura 6.41(a)), que según la ficha cristalográfica difractan a 90,8 y 96,1°. Los procesos de eliminación térmica y de sinterización lograron ajustar exitosamente la cantidad adecuada de C para estabilizar la austenita a temperatura ambiente y para suprimir la potencial formación de martensita α' , martensita ϵ y carburos [36].

Sin embargo, los patrones de difracción de rayos X también revelaron la presencia de un óxido de manganeso (marcado por cuadrados sólidos) del tipo Mn_2O_7 . La formación de óxidos de manganeso es un problema habitual en la sinterización de aceros aleados con manganeso debido a la alta afinidad por el oxígeno de este elemento [42,44]. El pico principal del óxido detectado a un ángulo de $21,5^\circ$ es ancho porque se solapan dos picos de difracción, y en cada pico se difractan dos planos. A $21,3^\circ$ difractan los planos (-102) y (040) y a $21,8^\circ$ los planos (022) y (-112). Por su parte, el pico pequeño localizado a $23,9^\circ$ también difracta dos planos, el (-122) y (131).

Durante la sinterización, el Mn se sublima y su vapor tiende a reaccionar con el oxígeno de los óxidos en las superficies de las partículas de polvo y con el oxígeno presente en la atmósfera de sinterización. Por consiguiente, las partículas de polvo libres de óxidos se unirán mejor durante la sinterización y se evita su oxidación posterior porque la atmósfera circundante fue reducida. Este efecto es el bien conocido “efecto de autolimpieza” del manganeso. Por otra parte, si es alta la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de sinterización, la extensión de la reacción del vapor de manganeso con el oxígeno de la atmósfera alcanzará al compacto y el óxido de manganeso se condensará y difundirá a través de los poros. Un producto de la reacción entre el oxígeno y el manganeso es, entre otros, Mn_2O_7 [45].

Como el óxido de manganeso fue solamente detectado por la técnica de difracción de rayos X, pero no por microscopía óptica, se concluye que se encuentran en muy poca proporción y que son muy finos.

6.6. Caracterización microestructural por EBSD.

Debido a que fue posible revelar las microestructuras de las piezas obtenidas por la técnica MIM empleando el ataque electrolítico, se realizó el análisis microestructural de todas las condiciones por microscopía óptica

(sección 6.5). Por lo que se caracterizó sólo una temperatura de sinterización por mezcla mediante la técnica EBSD, aquella que presentó los resultados más favorables en los ensayos de microtracción (sección 6.7).

6.6.1. Mezcla bimodal 64%.

La microestructura de la pieza sinterizada a 1370°C (B64-AR1370), la temperatura que produjo la densidad relativa y microdureza máximas obtenidas en este “feedstock”, se muestra en la figura 6.42 (el código de colores y especificaciones utilizadas en la construcción del mapa se detalló en la sección 5.5.1). En este caso, las zonas marcadas en color negro corresponden a la porosidad residual de la muestra, ya que no se detectaron precipitados en las piezas obtenidas por MIM. El tamaño de grano es de 65,6 μm cuando se consideran las maclas de recristalización, y de 95,7 μm cuando se ignoran en el cálculo. Por microscopía óptica se determinó un tamaño de grano de 136 μm (siempre se consideraron los límites de macla como límites de grano en estos cálculos). Esta diferencia posiblemente se deba a que el ataque electrolítico no revele por completo todos los límites de grano y de macla. En general se observa lo mismo que por microscopía óptica, granos austeníticos grandes con maclas de recristalización anchas.

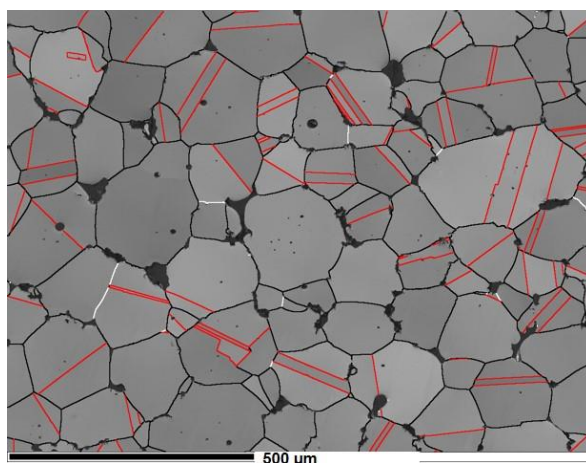


Figura 6.42. Imagen EBSD de pieza B64-AR1370. Mapa calidad SEM.

6.6.2. Mezcla fina 68%.

En la figura 6.43 se presenta la microestructura de la pieza sinterizada a 1310°C (F68-AR1310). En esta mezcla de estudio, fue la muestra que presentó mayor diferencia en cuanto a densidad relativa y microdureza en el rango de temperaturas estudiado. Se observa que la cantidad de poros es mayor en comparación con la estructura de la figura 6.42, pero es una porosidad cerrada que en su mayoría se sitúa entre los límites de grano, situación favorable y preferible en las estructuras obtenidas por pulvimetalurgia [48]. El tamaño de grano es de 12,6 μm , mucho más fino que el detectado en la muestra bimodal con 64% de carga metálica.

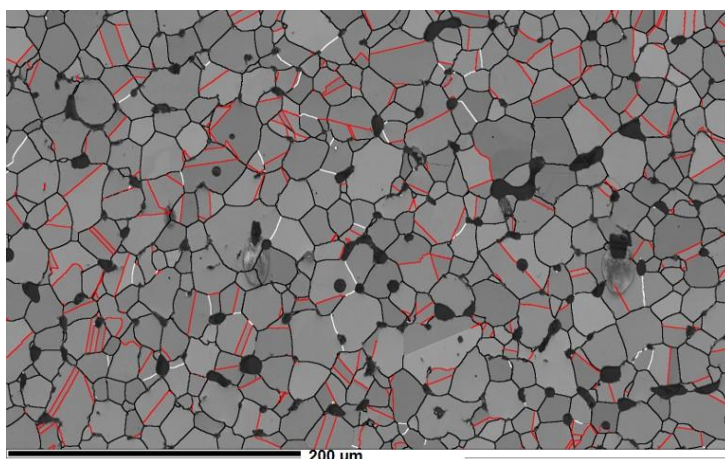


Figura 6.43. Imagen EBSD de pieza F68-AR1310. Mapa calidad SEM.

6.6.3. Mezcla bimodal 70%.

La microestructura de la muestra sinterizada a la temperatura de 1350°C (B70-AR1350) se presenta en la figura 6.44. Esta temperatura y la de 1360°C brindaron características similares de microdureza y tamaño de grano, a pesar de que hubo una diferencia en densidad relativa del 2%. Mediante la técnica EBSD, se detectó un tamaño de grano de 52,6 μm en la muestra sinterizada a 1350°C, que es 13 μm menor que el tamaño de grano determinado por esta técnica para la mezcla bimodal no óptima (64%).

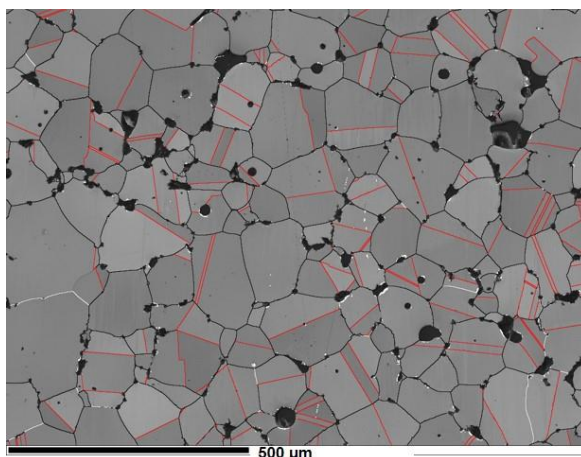


Figura 6.44. Imagen EBSD de pieza B70-AR1350. Mapa calidad SEM.

6.7. Caracterización mecánica por microtracción.

Tal como se mencionó en la sección 6.5, hace falta una evaluación de las propiedades mecánicas, más allá del ensayo de microdureza, para determinar la temperatura de sinterización óptima en las piezas procesadas a partir de los “feedstocks” fino y bimodal con 68 y 70% de carga metálica, es decir, la carga óptima para la mezcla fina y la carga maximizada para la mezcla bimodal. Las piezas obtenidas con una evolución de densidad relativa más relevante dentro de cada “feedstock”, fueron mecanizadas para evaluar sus propiedades mecánicas mediante ensayos de microtracción.

6.7.1. Mezcla bimodal 64%.

En la tabla 6.14 se muestran el límite elástico convencional, resistencia máxima, elongación y límite elástico teórico según la relación HV/3 de las piezas procesadas a partir del feedstock bimodal con 64% de carga metálica. En la figura 6.45 se encuentran sus curvas tensión-deformación real. Éste fue el único “feedstock” en el que se analizó por microtracción todo el rango de temperaturas de estudio, incluyendo aquellas en las que se produjo muy baja densificación.

Todas las temperaturas de sinterización permitieron que el acero se deformara plásticamente, incluyendo aquella que produjo la pieza con menor densidad relativa (i.e. 74%), B64-AR1280. Analizando los valores de límite elástico experimental con el esperado según la relación HV/3, se encuentra que en general, con el aumento de temperatura de sinterización tiende a disminuir la diferencia entre ambos valores. Esto sugiere que la cohesión entre partículas de polvo dentro de la pieza es más fuerte con el incremento de la temperatura de sinterización. El aumento de temperatura de 1280 a 1350°C (muestras B64-AR1280 a B64-AR1350) no produjo cambios significativos en esta brecha, pero en la muestra B64-AR1360 la separación se redujo 80 MPa. El incremento de temperatura posterior generó una reducción despreciable en la diferencia entre los límites elásticos.

Tabla 6.14. Propiedades mecánicas de piezas obtenidas por inyección de la mezcla B64.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
B64-AR1280	105	130	3,05%	539
B64-AR1330	137	220	10,2%	583
B64-AR1350	211	489	23,0%	638
B64-AR1360	283	869	34,5%	631
B64-AR1370	296	894	34,7%	636

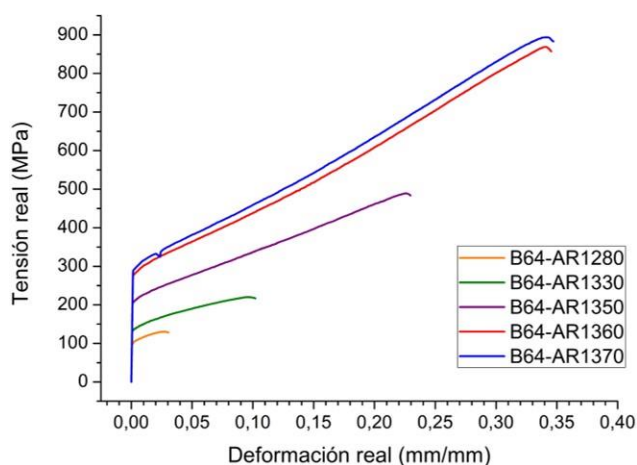


Figura 6.45. Curvas tensión-deformación real, de piezas obtenidas por inyección de la mezcla bimodal con 64% de carga metálica.

El límite elástico convencional, la resistencia máxima y la elongación aumentaron con la temperatura de sinterización, alcanzando sus valores máximos (296, 894 MPa y 34,7%, correspondientemente) en la pieza B64-AR1370, sinterizada a la mayor temperatura de estudio. El incremento de propiedades mecánicas más significativo ocurrió en el salto de temperatura entre 1350 (B64-AR1350) y 1360°C (B64-AR1360), el límite elástico convencional, resistencia máxima y elongación aumentaron en un 34,1, 77,7 y 50%, respectivamente. El incremento de propiedades más pequeño sucedió en el aumento de temperatura de 1360 (B64-AR1360) a 1370°C (B64-AR1370), donde el límite elástico creció un 4,59%, la resistencia máxima un 2,88% y la elongación apenas un 0,58%.

En la figura 6.46 se presentan las curvas de endurecimiento. La muestra con menor temperatura de sinterización (B64-AR1280) disminuyó su valor de endurecimiento con la deformación de manera ininterrumpida, sin embargo, es posible distinguir la etapa de caída inicial y que a partir de una deformación de 0,05% éste disminuyó de manera menos abrupta. Esto indica que hay un atisbo de endurecimiento, pero no es significativo. A 1330°C (B64-AR1330), la caída de endurecimiento inicial se extendió a un 1% de deformación, a partir de ese punto tendió a estabilizarse, disminuyó con menor proporción a medida que aumentó la deformación hasta un 9%, donde cayó precipitadamente poco antes de la rotura del material. En esta muestra el endurecimiento ya es relevante, su valor descendió de 1500 a 500 MPa. A 1350°C (B64-AR1350) cambió de nuevo la evolución del endurecimiento con la deformación. En esta curva, el endurecimiento se mantuvo alrededor de un valor de 1250 MPa en un rango de deformación del 3 al 21%, a partir de entonces disminuyó hasta la fractura de la probeta. Las curvas de endurecimiento de las muestras con temperatura de sinterización de 1360 (B64-AR1360) y 1370°C (B64-AR1360) tuvieron un comportamiento similar. A partir de 0,04 mm/mm el endurecimiento aumentó continuamente con la deformación, hasta alcanzar su valor máximo en 0,3 mm/mm. El endurecimiento ascendió de 1500 a 2000 MPa. El valor medio de endurecimiento aumentó con el incremento de la temperatura de sinterización.

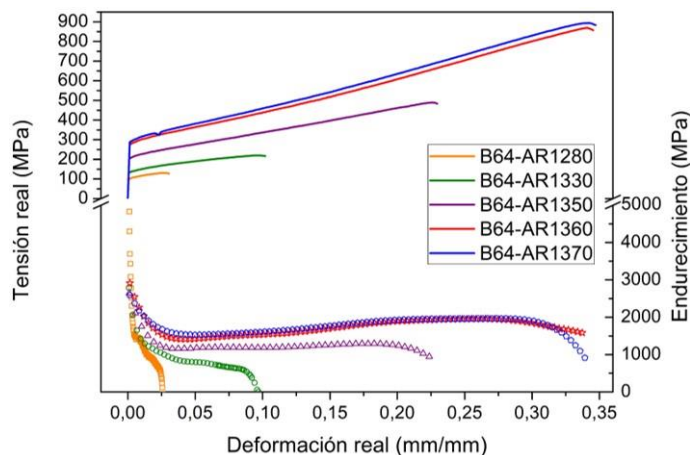


Figura 6.46. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de piezas obtenidas por inyección de la mezcla bimodal 64%.

De acuerdo con los resultados de microtracción, las muestras B64-AR1360 y B64-AR1370 tienen unas propiedades mecánicas muy similares entre sí, a pesar de que hubo una diferencia de un 2,6% en sus densidades relativas. Cualquiera de estas dos podría ser considerada como la óptima.

6.7.2. Mezcla fina 68%.

La gran mayoría de las piezas procesadas a partir del feedstock de polvo fino con 68% de carga metálica (la óptima) alcanzaron una densidad relativa alta, por encima del 95%, que varió sutilmente en el rango de temperaturas de sinterización estudiado (sección 6.5.3). Se evaluaron por microtracción las muestras con la mayor diferencia en densidad relativa observada, sinterizadas a 1310 (F68-AR1310) y 1330°C (F68-AR1330), y las piezas con la densidad máxima sinterizadas a 1350°C (F68-AR1350). Las últimas incluyen el estudio de enfriamiento rápido, denotado como “ER” al final del nombre de la muestra. Las propiedades mecánicas se presentan en la tabla 6.15, y sus curvas tensión-deformación real en la figura 6.47.

Todas las muestras ensayadas presentaron una gran capacidad de deformación antes de su rotura, lo cual indica que la unión metalúrgica

entre las partículas de polvo fue muy fuerte, incluso en la menor temperatura de sinterización estudiada (F68-AR1310). Analizando la diferencia entre el límite elástico experimental y el teórico, se encuentra que a medida que aumentó la temperatura de sinterización, la brecha entre ambos valores se hizo más grande. Es despreciable la cantidad incrementada de F68-AR1310 a F68-AR1330, pero de F68-AR1330 a F68-AR1350 la diferencia aumentó 60 MPa. El enfriamiento rápido (F68-AR1350ER) elevó la separación entre límites elásticos en 40 MPa con respecto al enfriamiento lento para la misma temperatura de sinterización (F68-AR1350). Lo anterior sugiere que el incremento de temperatura de 1330 a 1350°C afectó negativamente la cohesión entre partículas de polvo. De la misma forma, el enfriamiento rápido inhibió en alguna medida la unión entre partículas.

Tabla 6.15. Propiedades mecánicas de piezas obtenidas por inyección de la mezcla F68.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
F68-AR1310	325	1025	29,9%	566
F68-AR1330	341	792	20,9%	598
F68-AR1330(2)	325	1101	35,3%	618
F68-AR1350	301	632	22,2%	626
F68-AR1350(2)	310	616	19,8%	613
F68-AR1350ER	315	663	22,4%	667

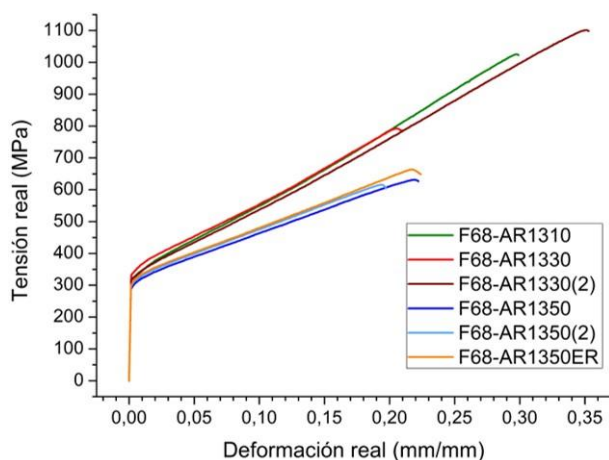


Figura 6.47. Curvas tensión-deformación real, de piezas obtenidas por inyección de la mezcla fina 68%.

La tendencia es diferente a la observada para las piezas procesadas de la mezcla bimodal 64%, donde las propiedades mecánicas aumentaron siempre con la temperatura de sinterización. En este “feedstock” el límite elástico convencional, la resistencia máxima y la elongación inicialmente aumentaron con la temperatura de sinterización hasta alcanzar sus valores máximos en 1330°C (F68-AR1330(2)), y posteriormente disminuyeron con la temperatura. El límite elástico incrementó ligeramente de F68-AR1310 a F68-AR1330, pero la tensión máxima y elongación se redujeron. En la sección de longitud calibrada de la probeta F68-AR1330 se encontró un defecto importante, un poro de tamaño considerable que actuó como concentrador de tensiones durante el ensayo, provocando un fallo prematuro del material. En la figura 6.48(b) se puede apreciar este poro. En la tabla 6.15 y figura 6.47 se incluyen las propiedades de la muestra F68-AR1330(2). Un imprevisto durante el procesamiento de ésta última provocó que su cantidad de carbono (i.e. 0,33%) fuera mucho menor a la esperada (aprox. 0,5%), es por esta razón que su límite elástico es menor con respecto a F68-AR1330. Sin embargo, demuestra que de no haber existido el defecto en F68-AR1330, ésta hubiera continuado deformándose de tal manera que habría superado los valores de resistencia máxima y elongación de F68-AR1310.

A 1350°C de sinterización (F68-AR1350 y F68-AR1350(2)), las propiedades mecánicas disminuyeron con respecto a 1330°C (F68-AR1330 y F68-AR1330(2)), siendo mucho más afectadas la resistencia máxima y la elongación. Éstas últimas se redujeron aproximadamente 477 MPa y 14,3%, respectivamente. El límite elástico bajó 36 MPa. Para la misma temperatura de sinterización, el enfriamiento rápido (F68-AR1350ER) aumentó las propiedades mecánicas, aunque no de manera significativa. El límite elástico, resistencia máxima y elongación incrementaron 10, 39 MPa y 1,4%, correspondientemente.

Las superficies de fractura de las muestras F68-AR1350 (figura 6.48(c)) y F68-AR1350ER (figura 6.48(d)) son muy similares entre sí, demuestran que el enfriamiento rápido no repercutió en la microestructura desarrollada. En la sección 6.5.6 se analizó la influencia del enfriamiento rápido en

propiedades como densidad relativa, microdureza, cantidad de carbono y tamaño de grano, y se concluyó que el enfriamiento rápido no afectó a ninguna de estas. Sin embargo, en otro estudio se había reportado que el enfriamiento rápido no afectó el tamaño de grano ni el valor de microdureza, pero sí la resistencia máxima y la elongación. Esto no sucedió en la presente tesis.

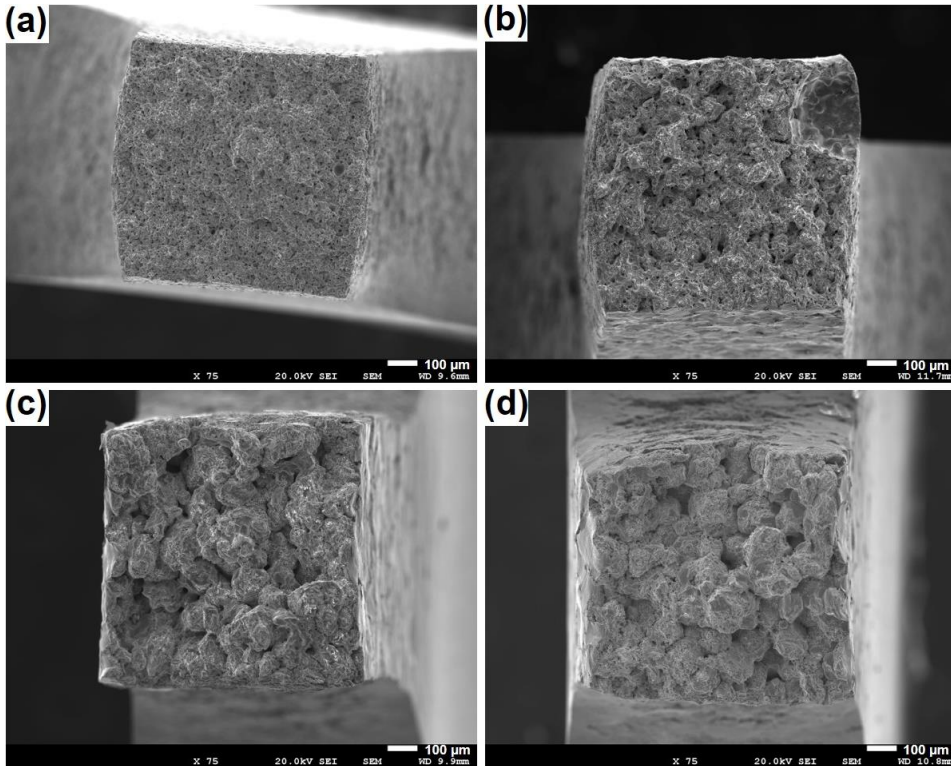


Figura 6.48. Fractografías de muestras (a) F68-AR1310, (b) F68-AR1330, (c) F68-AR1350 y (d) F68-AR1350ER.

Las curvas de endurecimiento se encuentran en la figura 6.49. Se distinguen claramente dos grupos: (1) baja temperatura de sinterización y (2) 1350°C, enfriamiento lento y rápido. Las muestras F68-AR1310 y F68-AR1330 comparten el siguiente comportamiento. Después de la caída de endurecimiento inicial, éste aumenta continuamente con la deformación y cuando está cerca de la máxima deformación, comienza a disminuir su valor, poco antes de la fractura del material. La etapa inicial se extiende a un valor de deformación de 0,05 mm/mm para F68-AR1310, y de 0,03

mm/mm para F68-AR1330. El valor de endurecimiento oscila entre 2000 y 2600 MPa para la primera muestra, y fluctúa entre 2000 y 2400 MPa para la segunda. El valor de endurecimiento es mayor para F68-AR1310, aunque éste logra estabilizarse poco antes para F68-AR1330.

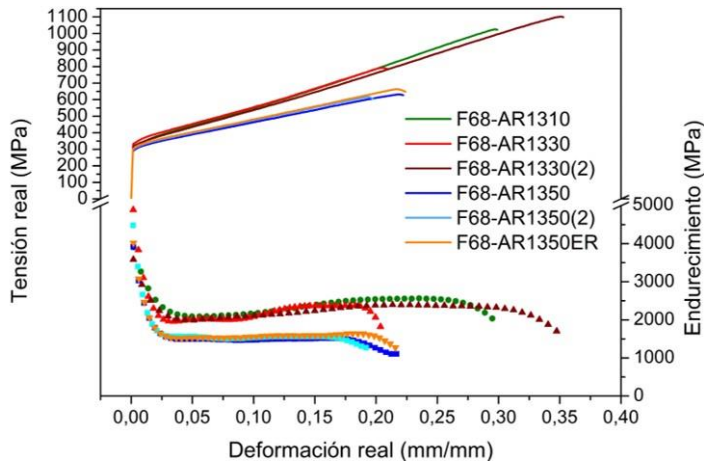


Figura 6.49. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de piezas obtenidas por inyección de la mezcla fina 68%.

Los valores de endurecimiento de las muestras sinterizadas a 1350°C (F68-AR1350, F68-AR1350(2) y F68-AR1350ER) se mantienen constantes con la deformación hasta poco antes del fallo del material. El endurecimiento se estabiliza a partir de una deformación del 3%, y se mantiene aproximadamente en 1500 MPa. No hay distinciones entre las muestras con enfriamiento rápido (F68-AR1350ER) y lento (F68-AR1350).

La mayor capacidad de endurecimiento de las muestras F68-AR1310 y F68-AR1330 también se aprecia en las curvas de tensión-deformación de la figura 6.49. Analizando el régimen de plasticidad de las curvas, se distingue que las de baja temperatura tienen una pendiente mayor que las de 1350°C. Cuando inician su deformación plástica están cerca las unas de las otras, pero a medida que aumenta la deformación las curvas de baja temperatura se alejan cada vez más de las curvas de 1350°C, es decir, endurecen a mayor proporción.

Contrario a lo observado en la mezcla bimodal 64%, las propiedades mecánicas no aumentaron con la temperatura de sinterización. El límite elástico, resistencia máxima y elongación mayores registrados corresponden a las muestras F68-AR1310 y F68-AR1330. Aumentar la temperatura de sinterización a 1350°C provocó un detrimento en la resistencia máxima y elongación. Debido al defecto encontrado en la longitud calibrada de la muestra F68-AR1330, no se sabe con certeza la resistencia máxima y la elongación que corresponden a esta temperatura de sinterización, pero los resultados de la muestra F68-AR1330(2) sugieren que estas propiedades son mayores en comparación con F68-AR1310. Si se considera que la densidad relativa de la muestra F68-AR1310 (i.e. 94,4%) se encuentra un poco por debajo de la densidad relativa esperada para la técnica MIM, y que la densidad relativa de la muestra F68-AR1330 (i.e. 96,9%) ya está dentro de este rango, es coherente que las propiedades mecánicas de F68-AR1330 sean superiores a las de F68-AR1310, por lo que se sugiere que 1330°C es la temperatura de sinterización óptima en la mezcla fina 68%.

6.7.3. Mezcla bimodal 70%.

Las piezas procesadas del feedstock bimodal con 70% de carga metálica, la carga maximizada, superaron la densidad relativa mínima esperada para el proceso MIM a la temperatura de sinterización de 1350°C (sección 6.5.4). Se ensayaron por microtracción las muestras con alta densidad relativa hasta que ocurrió distorsión de la pieza (por encima de 1360°C). Las propiedades mecánicas de las muestras evaluadas se resumen en la tabla 6.16. Las curvas tensión-deformación de estas se presentan en la figura 6.50. Todas las muestras exhiben una amplia capacidad de deformación antes de su fractura.

Analizando los valores del límite elástico convencional y el esperado según la relación empírica, se encuentra que la diferencia entre los mismos se mantuvo relativamente constante con la temperatura. Lo anterior sugiere que a la temperatura de 1350°C, la unión metalúrgica entre las partículas

de polvo ya ha alcanzado su nivel máximo posible para el feedstock bimodal 70%.

Tabla 6.16. Propiedades mecánicas de piezas obtenidas por inyección de la mezcla B70.

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	Elongación ϵ (%)	σ_0 HV/3 (MPa)
B70-AR1350	290	965	36,82%	592
B70-AR1360	311	823	29,96%	618
B70-AR1360(2)	316	763	27,16%	644
B70-AR1370	333	1053	37,62%	661

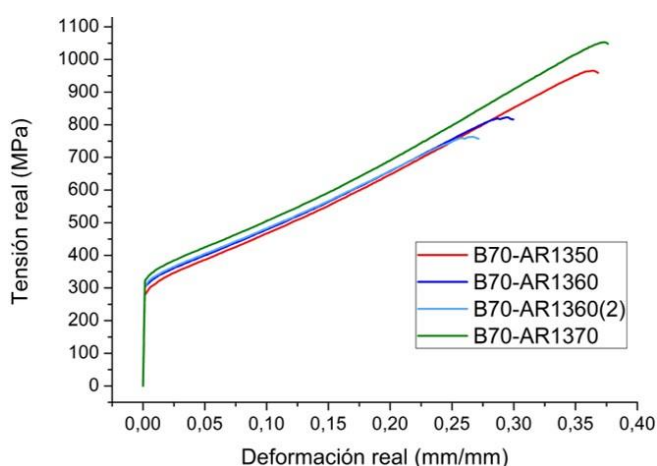


Figura 6.50. Curvas tensión-deformación real, de piezas obtenidas por inyección de la mezcla bimodal 70%.

El límite elástico aumentó sutilmente con la temperatura de sinterización: 24 MPa cuando la temperatura de sinterización cambió de 1350 (B70-AR1350) a 1360°C (B70-AR1360), y 20 MPa cuando cambió de 1360 a 1370°C (B70-AR1370). Por el contrario, la resistencia máxima y elongación disminuyeron con el primer aumento de temperatura, 172 MPa y un 8,26%, respectivamente. Posteriormente, ambas propiedades se incrementaron en la muestra B70-AR1370 de tal manera que su resistencia máxima y la elongación fueron superiores con respecto a B70-AR1350.

En la figura 6.51 se exhiben las curvas de endurecimiento. En todas las muestras analizadas, una vez que se estabilizó, el endurecimiento creció continuamente con la deformación y alcanzó su valor máximo en

aproximadamente el último 5% de deformación previa a la fractura del material. En ésta última etapa el endurecimiento cayó con la deformación. En las muestras B70-AR1360 y B70-AR1360(2), la caída abrupta de endurecimiento inicial se extendió a un 3% de deformación, mientras que para las muestras B70-AR1350 y B70-AR1370 dicha etapa se amplió hasta un 4% de deformación. El valor del endurecimiento fluctuó entre un mínimo de 1500 MPa para todas las muestras, y un máximo de 2000, 2100 y 2200 MPa para las muestras B70-AR1360, B70-AR1350 y B70-AR1370, respectivamente.

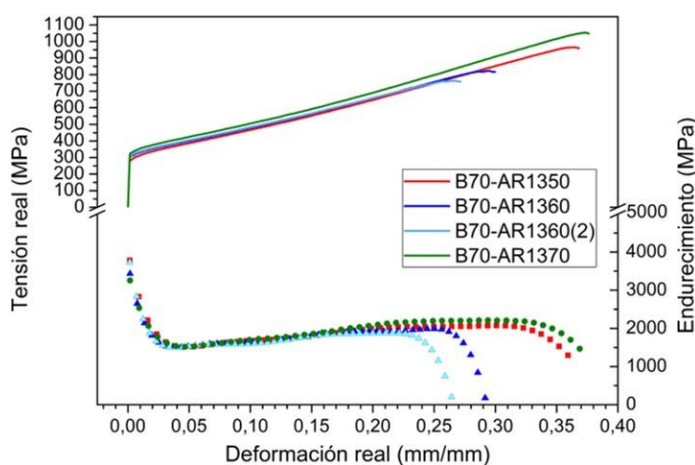


Figura 6.51. Curvas tensión-deformación y curvas de endurecimiento de piezas obtenidas por inyección de la mezcla bimodal 70%.

El endurecimiento se estabilizó primero en la muestra B70-AR1360. El valor medio de endurecimiento disminuyó con la temperatura de sinterización, de B70-AR1350 a B70-AR1360, y después aumentó con la temperatura alcanzando su valor máximo en B70-AR1370. Sin embargo, las diferencias encontradas son pequeñas.

Conforme a los resultados, los valores más altos de límite elástico, resistencia máxima y elongación se lograron con la muestra B70-AR1370, lo cual sugiere que es la muestra con la temperatura de sinterización óptima. Sin embargo, sinterizar por encima de 1360°C produjo distorsiones en las piezas, por lo cual la muestra B70-AR1370 se descarta. Entre las muestras elegibles, la B70-AR1350 tiene mejores propiedades mecánicas

y de endurecimiento que la B70-AR1360, a pesar de que la primera alcanzó una densidad relativa 2% menor que la segunda.

6.8. Caracterización de microestructuras deformadas por EBSD.

6.8.1. Mezcla bimodal 64%.

Se analizó la muestra sinterizada a 1370°C (B64-AR1370), que presentó los valores máximos de densidad relativa, microdureza (sección 6.5.2), límite elástico convencional, resistencia máxima y elongación (sección 6.7.1) dentro de este “feedstock”. En la figura 6.52(a) y 6.52(b) se muestra su microestructura deformada, después de haber sido sometida al ensayo de microtracción, la flecha indica la dirección de la tracción y las zonas negras corresponden a porosidades.

En el mapa de límites de grano y maclas (figura 6.52(a)) se observa que el análisis mediante EBSD fue capaz de detectar una gran densidad de maclas mecánicas dentro de los granos deformados, los cuales se han alargado a lo largo del eje paralelo a la dirección de tracción. Además, también se percibe un aumento significativo de la cantidad de límites de grano de bajo ángulo de desorientación. Estos se sitúan cerca de las maclas mecánicas, y tienen orientaciones muy similares a las maclas de deformación lo cual sugiere que son sitios de nucleación potenciales y que con la continuada deformación estas subestructuras pudieron evolucionar y dar lugar a nuevas maclas mecánicas. Es bien conocido [36,37,47,49–51] que las maclas nuclean en sitios donde previamente han ocurrido ciertas configuraciones de la acumulación de dislocaciones creadas.

El tamaño de grano de la estructura deformada se redujo de 65,6 μm antes de deformar, (sección 6.6.1) a 3,01 μm (4,77 μm cuando se ignoran las maclas mecánicas en la determinación). En el mapa de orientaciones cristalográficas de la figura 6.52(b) (el código de colores y especificaciones utilizadas en la construcción del mapa se detalló en la sección 5.5.1) se

percibe una orientación preferencial a la dirección $\langle 101 \rangle$ (en color verde). Además, se distinguen diferentes direcciones de crecimiento de las maclas mecánicas, lo que sugiere la activación del maclaje secundario.

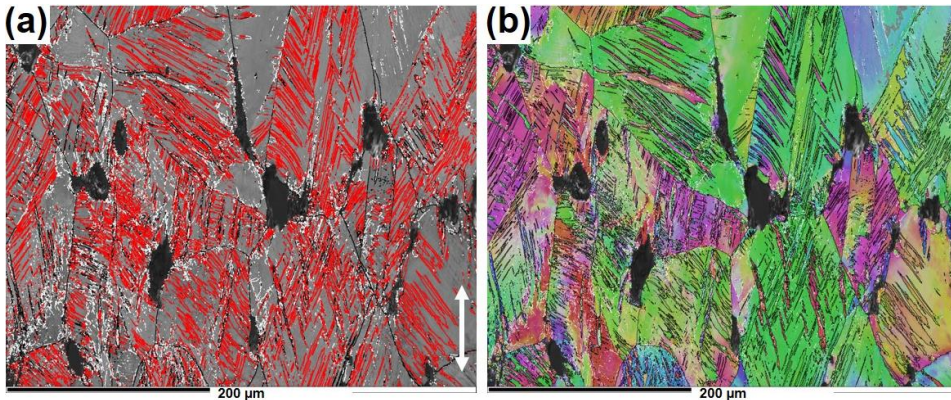


Figura 6.52. Imágenes EBSD de pieza B64-AR1370 en zona deformada. (a) Mapa de límites de grano y maclas y (b) de orientación cristalográfica IPF.

6.8.2. Mezcla fina 68%.

Se examinó la muestra sinterizada a 1310°C (F68-AR1310). Dentro de esta mezcla de estudio, esta muestra es la que presentó mayor diferencia en densidad relativa y microdureza (sección 6.5.3), y el segundo valor máximo de límite elástico convencional, resistencia máxima y elongación (sección 6.7.2). La microestructura de la muestra deformada se presenta en la figura 6.53(a) y 6.53(b). Las zonas de color negro corresponden a los poros. Los granos y los poros fueron alargados hacia la dirección de tracción (marcada con una flecha).

En el mapa de límites de grano y maclas (figura 6.53(a)) se revelan algunas maclas mecánicas y subestructuras, pero la densidad de maclas de deformación es mucho menor a la observada en la muestra B64-AR1370 (figura 6.52(a)), incluso hay varios granos en los que no se detectó el maclado. El tamaño de grano tiene una fuerte influencia en la formación de maclas mecánicas [37,49,52], su número se incrementa con el aumento del tamaño de grano [50]. El tamaño de grano de la microestructura deformada

es de 4,43 μm , la reducción del tamaño de grano fue mucho menos dramática (de 12,6 a 4,43 μm) que en la muestra de la mezcla bimodal 64% (de 65,6 a 3,01 μm). En el mapa de orientación cristalográfica según la componente IPF (figura 6.53(b)) es ligeramente predominante la orientación hacia la dirección $\langle 101 \rangle$.

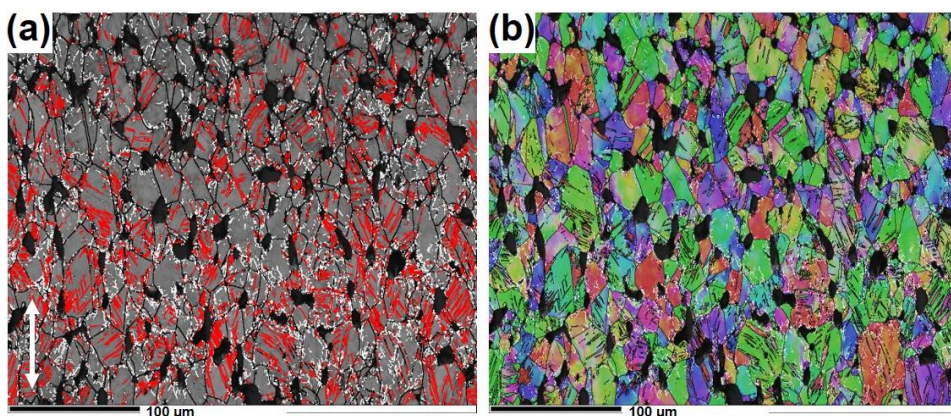


Figura 6.53. Imágenes EBSD de pieza F68-AR1310 en zona deformada. (a) Mapa de límites de grano y maclas y (b) de orientación cristalográfica IPF.

6.8.3. Mezcla bimodal 70%.

Se seleccionó la muestra sinterizada a 1350°C (B70-AR1350), es la muestra con el segundo valor máximo en densidad relativa y microdureza (sección 6.5.4) y con la mayor resistencia máxima y elongación dentro de esta mezcla de estudio (sección 6.7.3). Su microestructura deformada se exhibe en la figura 6.54(a) y 6.54(b), los granos y poros fueron alargados hacia la dirección de tracción.

En el mapa de límites de grano y maclas (figura 6.54(a)) se distingue una gran densidad de maclas mecánicas dentro de los granos austeníticos, y hay determinadas zonas en donde no ocurrió el mecanismo de maclado. De acuerdo con el mapa de orientación cristalográfica (figura 6.54(b)) estas zonas tienen una orientación preferencial a la dirección $\langle 001 \rangle$ (en color rojo). Este efecto ha sido reportado en [51], Gutierrez-Urrutia y Raabe, y Zaefferer y Elhami, observaron que los granos alienados a la dirección

$\langle 001 \rangle$ tienen una baja densidad de maclas de deformación. Por otro lado, se percibe una orientación tenuemente dominante hacia la dirección $\langle 101 \rangle$ (en color verde). El tamaño de grano de la estructura deformada se redujo de $52,6 \mu\text{m}$ antes de la deformación (sección 6.6.3), a $3,28 \mu\text{m}$.

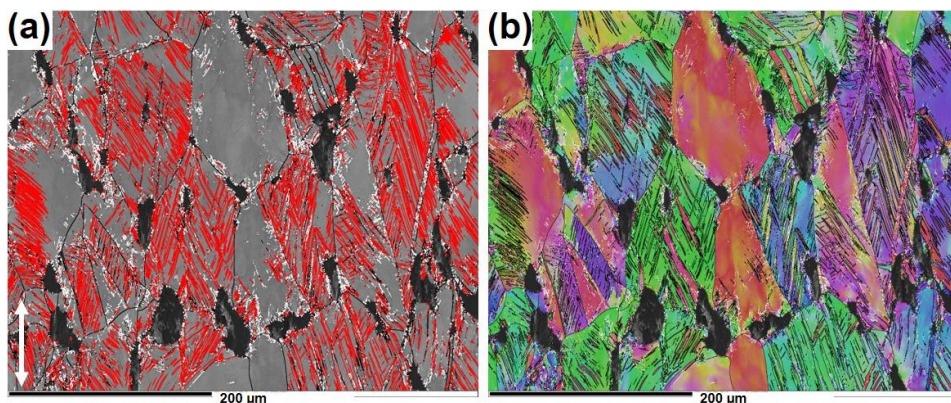


Figura 6.54. Imágenes EBSD de pieza B70-AR1350 en zona deformada. (a) Mapa de límites de grano y maclas y (b) de orientación cristalográfica IPF.

Bibliografía.

- [1] Bai, Y., Wagner, G. & Williams, C. B. Effect of Bimodal Powder Mixture on Powder Packing Density and Sintered Density in Binder Jetting of Metals. in *2015 Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium* (2015).
- [2] German, R. M. Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures. *Metall. Trans. A* **23**, 1455–1465 (1992).
- [3] ASM Handbook committee. *ASM Handbook, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications*. (ASM International, 1998).
- [4] German, R. M. & Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
- [5] Herranz, G., Levenfeld, B., Várez, A. & Torralba, J. M. Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels. *Powder Metall.* **48**, 134–138 (2005).
- [6] Supati, R., Loh, N. H., Khor, K. A. & Tor, S. B. Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding. *Mater.*

- Lett.* **46**, 109–114 (2000).
- [7] Hnatkova, E., Hausnerova, B. & Filip, P. Evaluation of powder loading and flow properties of Al₂O₃ ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid. *Ceram. Int.* **45**, 20084–20090 (2019).
- [8] Heaney, D. F. *Handbook of Metal Injection Moulding*. (Woodhead Publishing Limited, 2012).
- [9] Hidalgo, J., Jiménez-Morales, A. & Torralba, J. M. Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 4063–4072 (2012).
- [10] Kong, X., Barriere, T. & Gelin, J. C. Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding. *J. Mater. Process. Technol.* **212**, 2173–2182 (2012).
- [11] Vervoort, P. J., Vetter, R. & Duszczyk, J. Overview of powder injection molding. *Adv. Perform. Mater.* **3**, 121–151 (1996).
- [12] González-Gutiérrez, J., Stringari, G. B. & Emri, I. Powder injection molding of metal and ceramic parts. in *Some Critical Issues for Injection Molding* (ed. Wang, J.) (InTech, 2012).
- [13] Sánchez-Cosgalla, G. H. Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en polietileno de alta densidad para el procesamiento de aceros rápidos tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. Leganés, España (2004).
- [14] UNE-EN ISO 1133-1 Plásticos: Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR).
- [15] Sa'ude, N., Ibrahim, M. & Ibrahim, M. H. I. Melt flow rate (MFR) of abs-copper composite filament by fused deposition modeling (FDM). *ARPJ. Eng. Appl. Sci.* **11**, 6562–6567 (2016).
- [16] Sepe, M. Melt Flow Rate testing - Part 1. *Plastics Technology* (2013).
- [17] Sepe, M. Melt Flow Rate testing - Part 2. *Plastics Technology* (2013).
- [18] Thavanayagam, G., Zhang, D. L., Pickering, K. L. & Cao, P. Rheological Properties of Feedstock Composed of Titanium Alloy Powder and Polyethylene Glycol Based Binder System for Metal Injection Moulding. 2363–2373 (2013).
- [19] Thavanayagam, G., Pickering, K. L., Swan, J. E. & Cao, P. Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding. *Powder Technol.* **269**, 227–232 (2015).

- [20] Karatas, C., Kocer, A., Ünal, H. I. & Saritas, S. Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. *J. Mater. Process. Technol.* **152**, 77–83 (2004).
- [21] Li, Y., Li, L. & Khalil, K. A. Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. *J. Mater. Process. Technol.* **183**, 432–439 (2007).
- [22] Sepe, M. The materials analyst, part 122: Melt flow rate revisited - part 1. *Plastics today: community for plastics professionals* (2011). Available at: <https://www.plasticstoday.com/content/materials-analyst-part-122-melt-flow-rate-revisited-part-1/47114025015608>.
- [23] Sepe, M. P. Materials know how, understanding the value of melt-volume rate. Available at: http://www.dynisco.com/userfiles/files/Datasheets/Melt_Flow_Testing_Part9.pdf.
- [24] Cano Cano, S. Design of water soluble formulations for MIM industry. TFM. UCLM. Ciudad Real, España (2016).
- [25] Lamarre, S. G., Demers, V. & Chatelain, J. F. Low-pressure powder injection molding using an innovative injection press concept. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **91**, 2595–2605 (2017).
- [26] Gonçalves, A. C. Metallic powder injection molding using low pressure. *J. Mater. Process. Technol.* **118**, 193–198 (2001).
- [27] Demers, V. Low-Pressure Powder Injection Moulding: Enabling cost-effective low and high-volume production. *Powder injection moulding international* **13**, 53–63 (2019).
- [28] Aslam, M. *et al.* Investigation of Rheological Behavior of Low Pressure Injection Molded Stainless Steel Feedstocks. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, 1–9 (2016).
- [29] Naranjo Simarro, J. A. Procesado avanzado de aleaciones biocompatibles de Co-Cr-Mo. TFG. UCLM. Ciudad Real, España (2017).
- [30] Schroeder, R., Binder, C. & Klein, A. N. Sinterability and microstructure formation of a Hadfield steel produced by MIM. in *EURO PM 2013 - European Powder Metallurgy Congress & Exhibition* 265–270 (2013).
- [31] Schroeder, R., Ramos Filho, A. I., Binder, C. & Klein, A. N. Adjusting the sintering cycle of a Hadfield sintered steel produced by metal injection molding. *Mater. Res.* **18**, 83–90 (2015).
- [32] Cazzolli, M., Menapace, C., Perina, M. & Molinari, A. Microstructure and Tensile Properties of Hadfield steel produced by MIM. in *Proceedings of EURO PM 2012* 7 (2012).

- [33] Cazzolli, M. Hadfield steel by MIM: an industrial application. *Powder injection moulding international* **10**, 33–34 (2016).
- [34] Felguera Jiménez, J. L. Procesado de aceros TWIP mediante tecnologías pulvimetalúrgicas. TFG. UCLM. Ciudad Real, España (2017).
- [35] Mejía, I., Bedolla-Jacuinde, A. & Pablo, J. R. Sliding wear behavior of a high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb. *Wear* **301**, 590–597 (2013).
- [36] De Cooman, B. C., Kwon, O. & Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. *Mater. Sci. Technol.* **28**, 513–527 (2012).
- [37] Chen, L., Zhao, Y. & Qin, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **26**, 1–15 (2013).
- [38] Li, D. Z., Wei, Y. H., Xu, B. S., Hou, L. F. & Han, P. D. Development in fundamental research on TWIP steel used in automobile industry. *Ironmak. Steelmak.* **38**, 540–545 (2011).
- [39] de Oro Calderon, R., Gierl-Mayer, C. & Danninger, H. Application of thermal analysis techniques to study the oxidation/reduction phenomena during sintering of steels containing oxygen-sensitive alloying elements. *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 91–105 (2017).
- [40] de Oro, R., Gierl-Mayer, C. & Danninger, H. La ‘química’ de la sinterización: reacciones con la atmósfera y mecanismos de transferencia de oxígeno. (2017).
- [41] De Oro Calderon, R., Jaliliziyaeian, M., Gierl-mayer, C. & Danninger, H. Effects of H₂ Atmospheres on Sintering of Low Alloy Steels Containing Oxygen-Sensitive Masteralloys. **69**, 635–644 (2017).
- [42] Hryha, E., Dudrova, E. & Nyborg, L. Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese. *Metall. Mater. Trans. A* **41**, 2880–2897 (2010).
- [43] Sicre-Artalejo, J. *et al.* Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **47**, 305–310 (2008).
- [44] Danninger, H., Pöttschacher, R., Bradac, S., Šalák, A. & Seyrkammer, J. Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders. *Powder Metall.* **48**, 23–32 (2005).
- [45] Šalák, A. & Selecká, M. *Manganese in powder metallurgy steels.* (Cambridge International Science Publishing Ltd., 2012).
- [46] Manero Planella, J. M. & Peguerloes, M. Caracterización microestructural de los materiales. (2013).

- [47] De Cooman, B. C., Chin, K. & Kim, J. High Mn TWIP steels for automotive applications. in *New Trends and Developments in Automotive System Engineering* 101–128 (2011).
- [48] German, R. M. *Powder metallurgy of iron and steel*. (Wiley, 1998).
- [49] Gutierrez-Urrutia, I. & Raabe, D. Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **66**, 992–996 (2012).
- [50] Dini, G., Najafizadeh, A., Ueji, R. & Monir-Vaghefi, S. M. Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size. *Mater. Des.* **31**, 3395–3402 (2010).
- [51] De Cooman, B. C., Estrin, Y. & Kim, S. K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Mater.* **142**, 283–362 (2018).
- [52] Kim, J. K. & De Cooman, B. C. Stacking fault energy and deformation mechanisms in Fe-xMn-0.6C-yAl TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **676**, 216–231 (2016).

7. DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS.

A lo largo de esta tesis se ha procesado acero TWIP de composición Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si mediante cuatro técnicas pulvimetalúrgicas distintas: pulvimetalurgia convencional (capítulo 4), aleado mecánico (capítulo 4), molienda mecánica (capítulo 5) y moldeo por inyección de metales (capítulo 6).

En las técnicas de pulvimetalurgia convencional y de aleado mecánico se emplearon polvos elementales y ferroaleaciones (descritos en el capítulo 3), mezclados según la proporción adecuada para reproducir la composición nominal. En los compactos producidos por pulvimetalurgia convencional (compactación → sinterización) ocurrió una gran oxidación superficial (figura 4.1) e interna, además de una gran segregación química (figura 4.3). En los compactos obtenidos por aleado mecánico (aleado mecánico → compactación → sinterización) no se observó oxidación superficial (figura 4.5) y se logró mejorar tanto la homogeneidad química como la densificación final, pero se obtuvieron microestructuras complejas formadas además de austenita, de ferrita, ferrosilicio, compuestos intermetálicos (figura 4.8 y 4.9), y se encontró la presencia de óxidos de silicio y de manganeso. Ambas técnicas fueron descartadas, pues en ninguna hubo evidencia de desarrollar una microestructura completamente austenítica, y se alejan de los objetivos de esta tesis.

En las técnicas de molienda mecánica (molienda mecánica → compactación en tibio → tratamiento térmico) y de moldeo por inyección de metales (preparación de “feedstock” → inyección → eliminación de ligante → sinterización) se empleó un polvo prealeado producido por atomización en gas inerte (descrito en el capítulo 3). Así, se resolvió la problemática de segregación química y se aseguró una microestructura monofásica, imprescindible para que ocurra el efecto TWIP. Las

propiedades mecánicas y microestructurales obtenidas variaron según la técnica de procesamiento del polvo prealeado, lo cual se discutirá en este capítulo.

En la técnica de molienda mecánica, se observó que la evolución de la morfología del polvo durante el proceso de molienda no ha sido regular, no ha seguido el progreso típico con el tiempo de molienda, de manera que no hay una evolución de polvo más fino hasta llegar al equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura en frío (figura 5.2 y 5.3). Debido a la gran capacidad de endurecimiento y deformación del polvo TWIP, se han necesitado tiempos muy largos de molienda que han generado contaminaciones cruzadas, contaminaciones parciales de oxígeno y fenómenos poco regulares que no permiten seguir una evolución clara de la molienda del polvo con el tiempo. Por otro lado, el polvo TWIP ha presentado dificultades para lograr una unión metalúrgica entre las partículas durante la compactación en tibio y posterior tratamiento térmico, mucha mayor que en otros casos [1], lo que ha llevado a que todos los compactos con tratamientos térmicos de 1100°C e incluso uno con tratamiento térmico a 1200°C (35h06C_TT1200) presentaran malas propiedades mecánicas (sección 5.6.1). De esta manera, para la discusión conjunta de resultados se han seleccionado casos con tiempos de molienda de 30 y 35 horas y con tratamiento térmico de 1200 y 1250°C, que fueron los compactos que presentaron las mejores propiedades mecánicas. Por lo general, además, los resultados mecánicos para los compactos con relación bolas:polvo 27 a 1 son muy parecidos entre sí, pero diferentes a los de relación bolas:polvo 36 a 1, donde se intentó controlar mejor el oxígeno en la atmósfera en todas las etapas del proceso (sección 2.4.2 y figura 2.9(c)).

Respecto a la tecnología de moldeo por inyección de polvos, el polvo TWIP también presentó dificultades para lograr un buen nivel de consolidación. Esto queda claro en la evolución de las curvas de microtracción de las probetas de la mezcla B64 (sección 6.7.1 y figura 6.45). A pesar de que la temperatura de 1280°C (B64-AR1280) promovió una curva con comportamiento dúctil, el aumento progresivo en la temperatura de sinterización provocó un aumento (también progresivo) del

límite elástico, resistencia máxima y elongación, indicando que se mejoró la unión metalúrgica a medida que se incrementó la temperatura de sinterización. Para la discusión conjunta de resultados se han seleccionado las muestras con las propiedades mecánicas más altas de cada “feedstock” y que no sufrieron distorsiones durante la sinterización: la B64-AR1370 (figura 6.45) de la mezcla bimodal B64, la F68-AR1310 y F68-AR1330 (ambas en la figura 6.47) de la mezcla fina con carga metálica óptima y la B70-AR1350 (figura 6.50) de la mezcla bimodal con carga metálica maximizada.

7.1. Caracterización microestructural.

7.1.1. Sin deformación.

En la figura 7.1 se presentan las microestructuras más representativas de cada técnica de procesamiento, y dentro de cada técnica las microestructuras están mostradas a la misma magnificación.

De la técnica de molienda mecánica, se muestran los compactos de polvo molido que presentaron morfologías donde se alcanzó el equilibrio rotura ↔ soldadura (30h06C, figura 5.2(e)), y en donde se consiguió una disminución muy importante del grosor de las hojuelas e inicios de rotura parcial (35h06C, figura 5.2(g) y 30h_A, figura 5.3(e)). Las microestructuras de los compactos con tratamiento térmico a 1200°C, 30h06C_TT1200 y 30h_A_TT1200 se exhiben en la figura 7.1(a) y 7.1(b), respectivamente, mientras que las microestructuras con tratamiento térmico a 1250°C, 35h06C_TT1250 y 30h_A_TT1250 se presentan en la figura 7.1(c) y 7.1(d). El tratamiento térmico de mayor temperatura provocó un crecimiento del tamaño de grano, desde aproximadamente 1 μm a 3-4 μm y al mismo tiempo, una microestructura más homogénea (30h_A_TT1250).

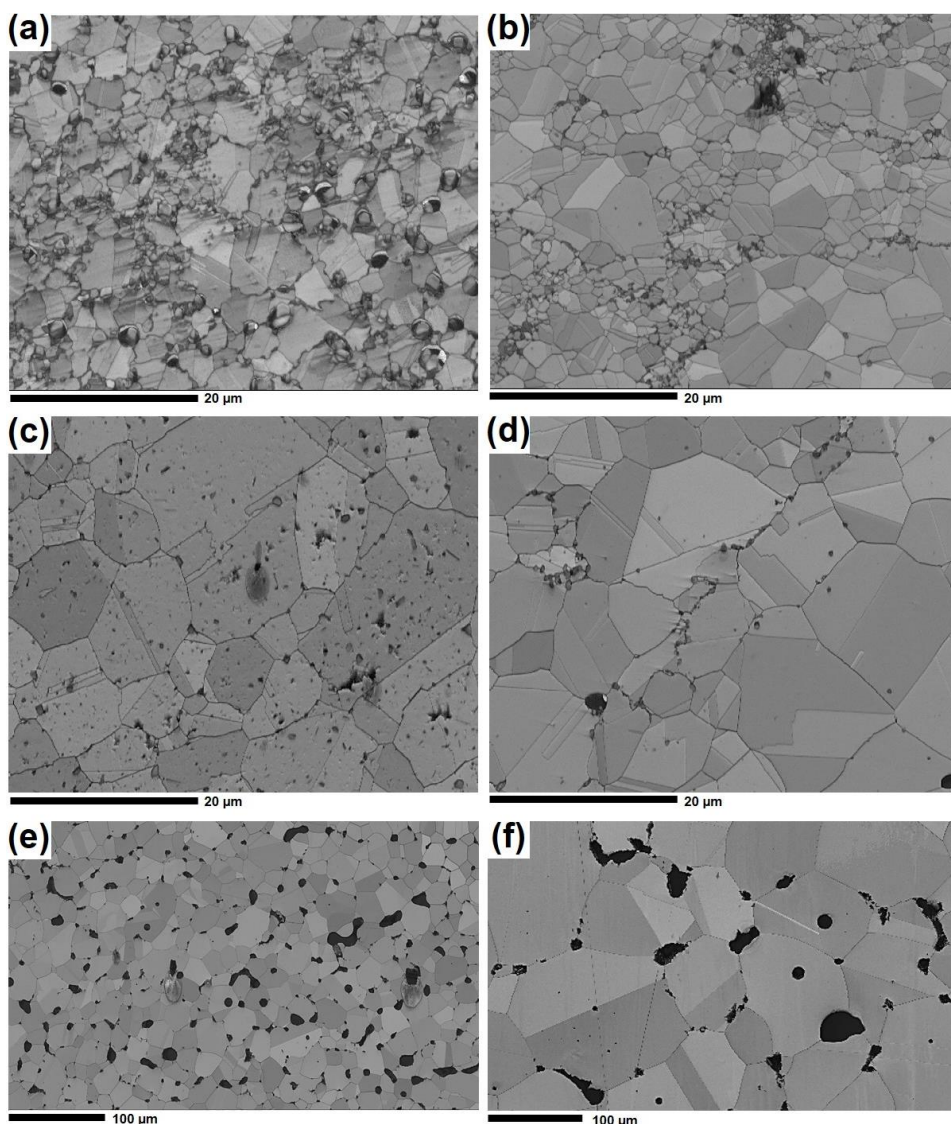


Figura 7.1. Imágenes EBSD calidad SEM de microestructuras de las muestras procesadas por molienda mecánica (a) 30h06C_TT1200, (b) 30h_A_TT1200, (c) 35h06C_TT1250, (d) 30h_A_TT1250 y por la tecnología MIM (e) F68-AR1310 y (f) B70-AR1350.

La medida tomada en los compactos de polvo con relación bolas:polvo 36 a 1 de llenar el molde de compactación dentro de la “glove box” evitó la contaminación con oxígeno, de tal manera que las microestructuras observadas en los compactos 30h_A_TT1200 y 30h_A_TT1250 están libres de los grandes óxidos observados en los compactos 30h06C_TT1200

y 35h06C_TT1250. En los compactos de polvo molido con relación bolas:polvo 27 a 1 se encontraron óxidos complejos del sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂ [2], con zonas ricas en O-Mn-Si y O-Mn-Al, mientras que los precipitados detectados en los compactos de polvo 30h_A_TT1200 son inclusiones de AlN, MnS y Al₂O comunes en los aceros [3–6].

De la tecnología MIM se muestran las piezas con las mejores propiedades mecánicas, de la mezcla fina con carga metálica óptima, 68%, (F68-AR1310, figura 7.1(e)) y de la mezcla bimodal con carga metálica maximizada, 70%, (B70-AR1350, figura 7.1(f)). La densidad relativa es mayor en la pieza bimodal B70-AR1350 (i.e. 96.3%) que en la pieza de mezcla fina F68-AR1310 (i.e. 94,4%), sin embargo, durante el proceso de cierre de poros en la primera también ocurrió un crecimiento de grano importante. En ambas piezas se desarrolló una estructura de poros aislados, cerrados y redondeados, que es la estructura deseable en los productos de metalurgia de polvos [7]. Más aún, Cazzolli et. al. reportaron que estas características en los poros optimizaron el comportamiento mecánico de un acero Hadfield (Fe-13,4Mn-1,3C-1Si) procesado por MIM [8].

A pesar de haberse utilizado tratamientos térmicos de alta temperatura, el tamaño de grano de las piezas obtenidas por molienda mecánica (figura 7.1(a)-(d)) es mucho más fino que el de las piezas procesadas por MIM (figura 7.1(e) y 7.1(f)). En la molienda mecánica, el tamaño de grano (detectado por EBSD) de todas las muestras analizadas osciló entre 0,917 y 4,00 μm , mientras que el de la tecnología MIM (detectado por microscopía óptica) varió entre 24,2 y 136 μm . En general, la presencia de porosidad es menor en la molienda mecánica ya que la densidad relativa obtenida siempre estuvo por encima del 95%, mientras que en la tecnología MIM se requirieron de temperaturas de sinterización de al menos 1330°C para alcanzar este nivel de densidad relativa (característico de la tecnología MIM [9]).

En ambas técnicas pulvimetalúrgicas se desarrollaron granos austeníticos equiaxiales con varias maclas de recocido en su interior, que es la microestructura típica de un acero TWIP [10–12]. Los mapas EBSD

de límite de grano y maclas reportados por Jeong et. al. [13] para un acero TWIP de composición Fe-18Mn-0,6C-1,5Al (figura 7.2(a)) y Fe-18Mn-0,6C-1,5Si (figura 7.2(b)) son muy similares a los de la composición Fe-22Mn-0,4C-1,5Al,1,5Si presentados en las secciones 5.5 y 6.6 de esta tesis.

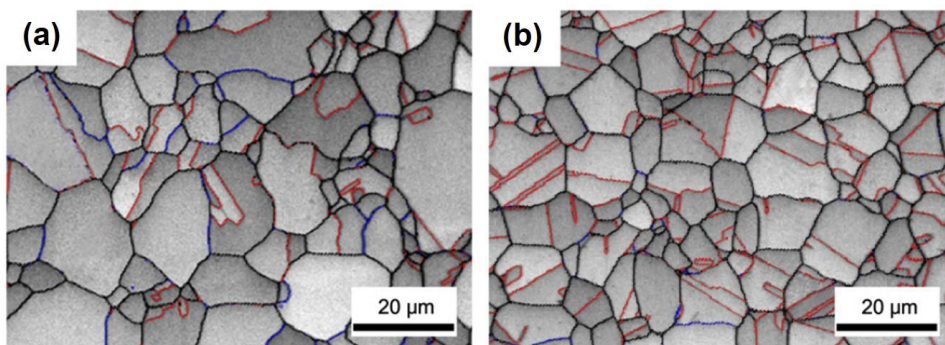


Figura 7.2. Mapas de límite de grano y maclas para un acero (a) Fe-18Mn-0,6C-1,5Al y (b) Fe-18Mn-0,6C-1,5Si. Las líneas azules y negras resaltan los límites de bajo ($3^\circ < x < 15^\circ$) y alto ($x > 15^\circ$) ángulo de desorientación, respectivamente, y las líneas rojas los límites de macla tipo $\Sigma 3$ [13].

7.1.2. Zonas deformadas.

En la figura 7.3 se presenta, a manera de comparación, las microestructuras de las zonas deformadas cercanas a la fractura de muestras procesadas por molienda mecánica (30h_A_TT1250) y por MIM (B70-AR1350). El efecto TWIP fue mucho más intenso en las muestras procesadas por la tecnología MIM, el mapa de límites de grano y maclas de la muestra B70-AR1350 (figura 7.3(c)) contiene una gran densidad de maclas mecánicas, resaltadas en color rojo, en comparación al mapa de la muestra 30h_A_TT1250 (figura 7.3(a)). Diferentes autores han reconocido que la cantidad de maclas mecánicas disminuye notablemente con el refinamiento del tamaño de grano [11,14–17], por ejemplo, este efecto se observó en un acero TWIP Fe-31Mn-3Al-3Si al reducir el tamaño de grano de 49,6 a 1,8 μm [14]. La diferencia entre los tamaños de grano de la muestra 30h_A_TT1250 (2,94 μm) y B70-AR1350 (52,6 μm) es muy similar.

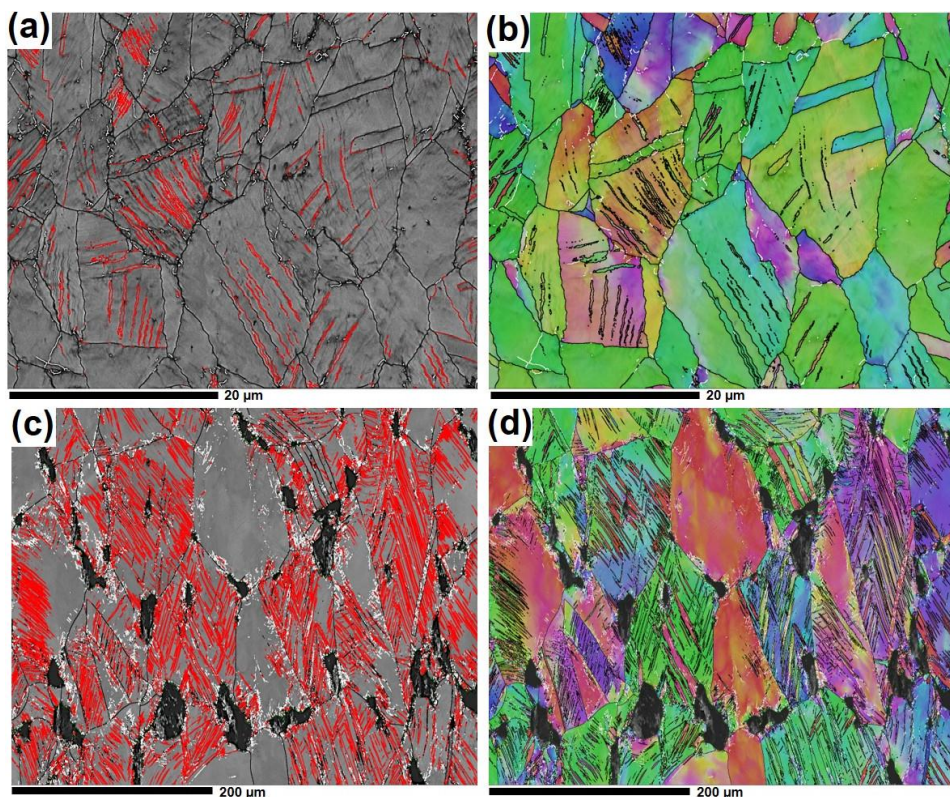


Figura 7.3. Mapas EBSD de límites de grano y maclas, y de orientación cristalográfica IPF de muestra procesada por (a) (b) molienda mecánica 30h_A_TT1250, y por (c) (d) tecnología MIM B70-AR1350, respectivamente.

Para el equipo de detección automático del EBSD fue más complicado indexar (reconocer) las maclas mecánicas en las muestras procesadas por molienda mecánica. En la figura 7.3(a) se pueden apreciar unas líneas oscuras rectas dentro de los granos deformados, que asemejan la apariencia de las maclas mecánicas indexadas. Estas líneas provienen del solapamiento de los patrones de Kikuchi correspondientes a la austenita y a las maclas de deformación a partir de los cuales se construyen los mapas de EBSD [18–20]. Cuando el grosor de las maclas mecánicas es menor al tamaño de paso (resolución) programado durante el barrido, sucede esta situación en la que las maclas se detectan en el mapa calidad SEM pero no son reconocidas por el análisis automático. En la figura 7.3(c) (B70-AR1370) no se aprecian maclas mecánicas que no hayan sido reconocidas por el análisis automático, lo cual sugiere que son mucho más gruesas en

la muestra MIM. Para dar una idea más clara en esta diferencia, es importante aclarar que el tamaño de paso programado en las muestras de molienda mecánica y de MIM fue de 0,03 y 0,3 μm , respectivamente. Por otro lado, Jeong et. al. [13] y Melchior [21] sugirieron que las bandas [21] e incluso las líneas [13] de maclas detectadas por el análisis automático EBSD realmente son manojos de varias maclas mecánicas muy finas, cuyo grosor sólo puede determinarse por microscopía electrónica de transmisión.

En los mapas de orientación cristalográfica es más sencillo distinguir las diferentes direcciones de crecimiento de las maclas de deformación. Tanto en la muestra de molienda mecánica (30h_A_TT1250, figura 7.3(b)) como en la muestra de MIM (B70-AR1350, figura 7.3(d)) se distinguen dos direcciones, siendo una mucho más predominante que la otra. En la dirección principal de crecimiento, las maclas se dirigen de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha (\backslash), en la dirección secundaria crecen de arriba hacia abajo y de derecha a izquierda ($/$). Corresponden a los mecanismos de maclaje primario y secundario, respectivamente [18]. Las maclas primarias son mucho más densas y gruesas que las maclas secundarias. En el compacto de molienda mecánica (30h_A_TT1250, figura 7.3(b)) apenas se indexaron unas cuantas maclas secundarias.

Tabla 7.1. Tamaño de grano antes y después de la deformación por tracción en muestras procesadas por molienda mecánica y MIM.

Muestra	Tamaño de grano (μm)	
	Antes de deformar	Después de deformar
30h_A_TT1250	2,94	0,70
B70-AR1310	52,6	3,28

En la tabla 7.1 se proporcionan los datos del tamaño de grano para antes y después de deformar. En el compacto B70-AR1310 las maclas mecánicas redujeron el tamaño de grano a 1/16 del original, mientras que en el compacto de molienda mecánica lo disminuyeron alrededor de 1/4 del tamaño original. El tamaño de grano más grueso desarrollado por la tecnología MIM promovió la formación de una densidad de maclas mayor durante la deformación de tal manera que la reducción del tamaño de grano

observado fue 4 veces mayor que en el compacto procesado por molienda mecánica.

7.2. Caracterización mecánica.

7.2.1. Propiedades de tracción.

En la tabla 7.2 se resumen los valores de límite elástico convencional, resistencia máxima, ductilidad, microdureza y de tamaño de grano para las diferentes muestras procesadas por molienda mecánica y MIM. En la figura 7.4 se muestran sus correspondientes curvas del ensayo de microtracción.

Tabla 7.2. Propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de microtracción y microdureza, y características microestructurales detectadas por EBSD para piezas procesadas por MM y MIM.

	Muestra	HV _{0,2}	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ (%)	Tamaño de grano (μm)
MM	30h06C_TT1200	379	953	1177	5,70	1,31
	27:1 30h08C_TT1250	305	830	1105	4,81	1,85
	35h06C_TT1250	315	762	1061	5,22	4,00
	36:1 30h_A_TT1200	287	650	1031	10,2	1,08
	30h_A_TT1250	262	541	1130	17,9	2,94
MIM	B64 B64-AR1370	195 ^A	296	894	34,7	65,6
	B70 B70-AR1350	181	290	965	36,8	52,6
	F68 F68-AR1310	173	325	1025	29,9	12,6
	F68 F68-AR1330(2)	183	325	1101	35,3	^B

^A HV_{0,05}.

^B No se realizó EBSD

Todas las probetas obtenidas por molienda mecánica (resaltadas en color naranja y verde en la figura 7.4) son más resistentes que las obtenidas por MIM, pero por el contrario tienen una ductilidad claramente inferior. De los resultados expuestos en las secciones 5.6 y 6.7, queda claro que la relación entre el valor de HV/3 y el límite elástico experimental no se cumple para las piezas procesadas por MIM, mientras que en las de

molienda mecánica en el caso de la relación bolas:polvo 27 a 1 funciona relativamente bien, pero no se corresponde tan acertadamente como para aceros de otras composiciones obtenidos también por molienda mecánica [22].

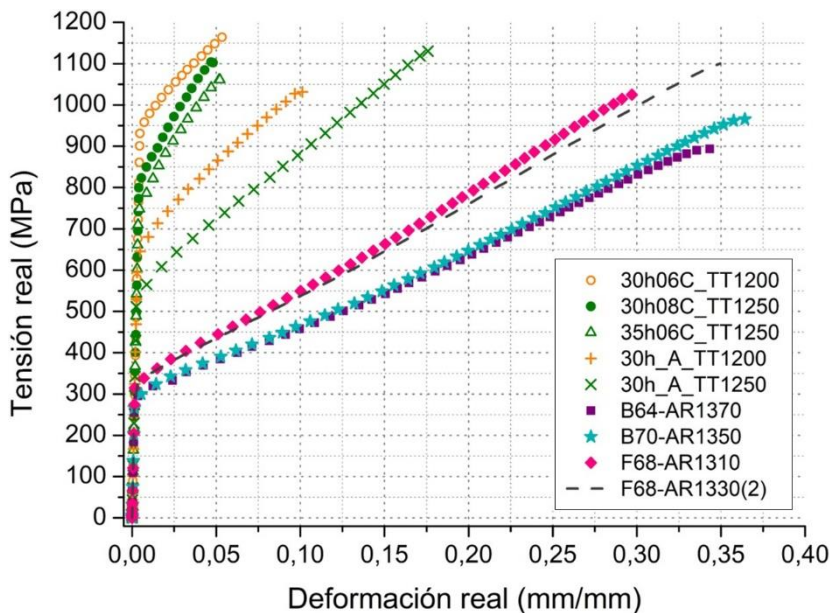


Figura 7.4. Curvas tensión-deformación real de piezas procesadas por molienda mecánica y MIM.

Analizando en primer lugar los resultados obtenidos por molienda mecánica, se observa que en las muestras con una relación bolas:polvo menor (30h06C_TT1200, 30h08C_TT1250 y 35h06C_TT1250), la resistencia mecánica es mucho más elevada, por encima de 765 MPa, aunque a costo de su ductilidad ya que la elongación apenas sobrepasa el 5%. El tratamiento térmico de 1250°C (30h08C_TT1250 y 35h06C_TT1250) aumentó el tamaño de grano de manera que provocó una reducción en el límite elástico sin ganar ductilidad. La superficie de fractura de la muestra 30h06C_TT1200 (figura 7.5(a)) muestra la abundante e irregular presencia de precipitados, producto de la fuerte contaminación por oxígeno durante el proceso de fabricación. En el caso de las muestras 30h08C_TT1250 y 35h06C_TT1250 (figura 7.5(b) y 7.5(c)) la situación es muy similar, aunque el número de precipitados parece un poco menor, y su

tamaño un poco mayor. Por otro lado, en las superficies de fractura se observa que la microestructura es más homogénea en la muestra 30h06C_TT1200, puesto que en 30h08C_TT1250 y 35h06C_TT1250 aún es posible identificar las morfologías laminares de partículas de polvo molido (figura 5.2(f) y 5.2(g)), mientras que en la primera muestra no es posible intuir los bordes de las partículas.

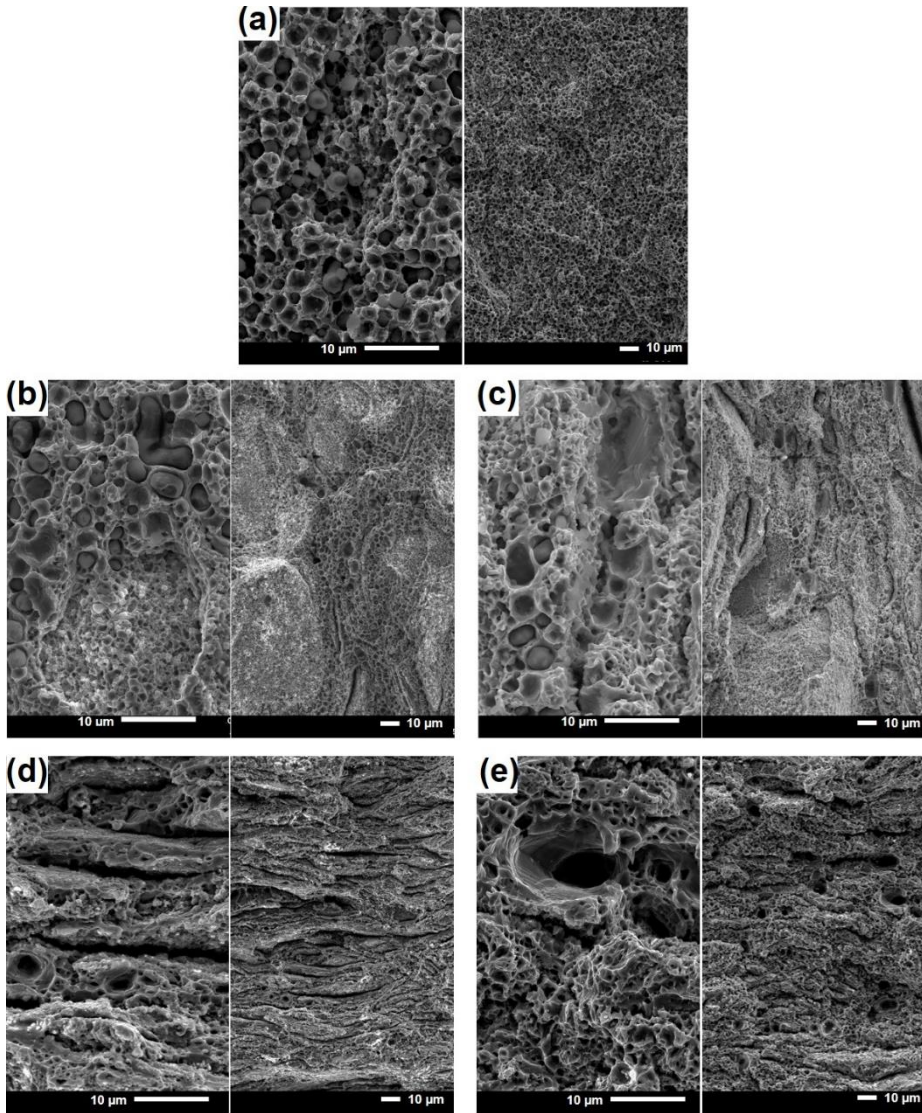


Figura 7.5. Fractografías de muestras obtenidas por molienda mecánica, (a) 30h06C_TT1200, (b) 30h08C_TT1250, (c) 35h06C_TT1250, (d) 30h_A_TT1200 y (e) 30h_A_TT1250.

En las muestras con relación bolas:polvo mayor, el límite elástico baja desde 953 MPa hasta los 650 MPa para un mismo tiempo de molienda y tratamiento térmico (30h06C_TT1200 y 30h_A_TT1200, respectivamente). Con el aumento de temperatura de tratamiento térmico, el límite elástico disminuyó aún más, a un valor de 514 MPa para el compacto 30h_A_TT1250. Por el contrario, se observa un aumento considerable en la deformación, llegando hasta el 18% en el caso de 30h_A_TT1250, con una resistencia máxima de más de 1100 MPa.

El estudio de las superficies de fractura (figura 7.5(d) y 7.5(e)) demuestra que en este polvo no ocurrió la contaminación por oxígeno observada en los compactos de polvo con relación bolas:polvo 27 a 1. La presencia de precipitados es mucho menor, tanto en número como en tamaño, además de que su naturaleza es distinta como se ha mencionado previamente en la sección 7.1.1. En el compacto 30h_A_TT1200 se observa la presencia de hoyuelos que certifican un carácter más dúctil de la fractura, aunque son reconocibles las partículas iniciales del polvo de morfología laminar (figura 5.3(e)). Por otro lado, en el compacto 30h_A_TT1250 se observan también numerosos hoyuelos, pero no son reconocibles las partículas iniciales de polvo, lo que indica una mayor cohesión del material consolidado.

En las muestras procesadas por la tecnología MIM a pesar de que disminuyó bastante el límite elástico en comparación con las muestras de molienda mecánica (200 MPa como mínimo), su valor se encuentra alrededor de 300 MPa que es un valor de resistencia típico de los aceros TWIP en estado de recocido [23]. Por otra parte, su elongación alcanza el 37%, que se queda un poco por debajo de los valores del acero comercial, pero alto considerando que es una pieza pulvimetalúrgica, alcanzando más de 1000 MPa de resistencia máxima. En la figura 7.4 y en la tabla 7.2 se observa que las propiedades mecánicas de las piezas bimodales B64-AR1370 y B70-AR1350 son similares entre sí, la maximización en la carga metálica permitió un aumento en la resistencia máxima y en la elongación de 71 MPa y 2%, respectivamente, mientras conservaron el mismo límite elástico. Asimismo, fomentó el proceso de cierre de poros a temperaturas

de sinterización menores, con lo cual el tamaño de grano fue menor. En sus superficies de fractura (figura 7.6(b) y 7.6(c)) se observan situaciones similares, se detecta la presencia de hoyuelos junto a zonas de fractura plana típicas de estos aceros aún incluso tras altos porcentajes de elongación [17]. Por otro lado, da la impresión de ser más homogénea la microestructura en la muestra B70-AR1350. La muestra procesada a partir de la mezcla fina, F68-AR1310, mostró un ligero aumento en el límite elástico y una mayor resistencia para un mismo valor de deformación en comparación con las muestras bimodales B64-AR1370 y B70-AR1350. Esta notable mejora puede atribuirse al considerablemente menor tamaño de grano mientras que posee un nivel de densidad relativa muy cercano al de la tecnología MIM. En su superficie de fractura (figura 7.6(a)) se aprecian los hoyuelos típicos de muestras dúctiles, y que su estructura es más homogénea y fina que la de la muestra B70-AR1350.

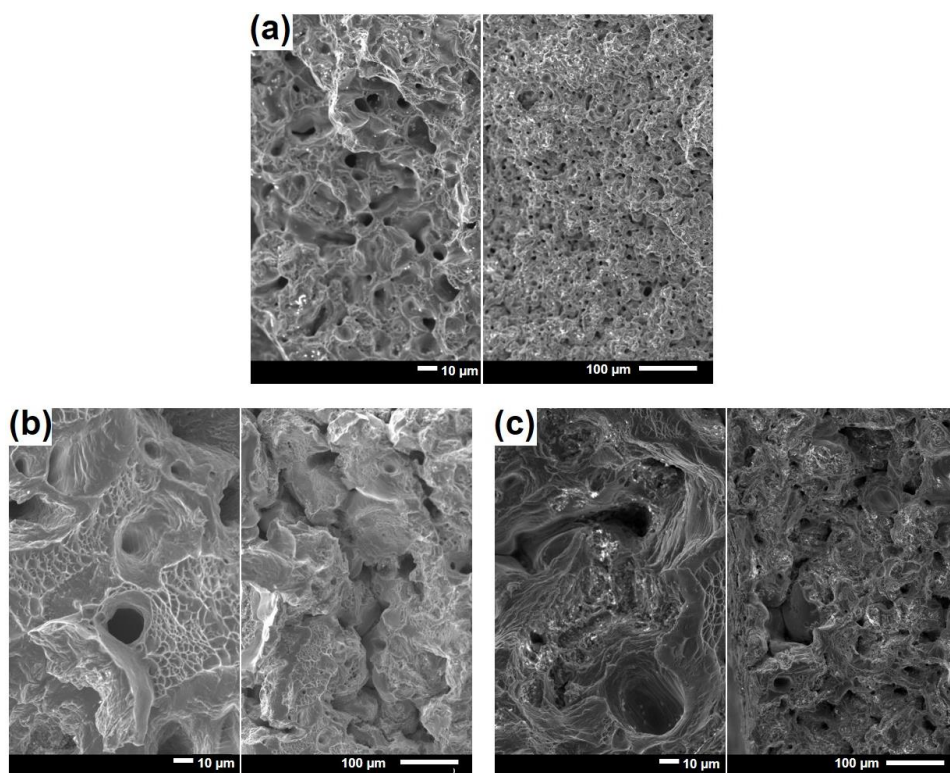


Figura 7.6. Fractografías de muestras obtenidas por MIM, (a) F68-AR1310, (b) B64-AR1370 y (c) B70-AR1350.

A modo de comparación, en la figura 7.4 se agregó la curva correspondiente a la muestra F68-AR1330(2). En el capítulo 6 (sección 6.7.2) se explicó que en la probeta F68-AR1330 se encontró un defecto en la zona de longitud calibrada (figura 6.48(b)) que causó la falla prematura del material. Se procesó la muestra F68-AR1330(2), pero una inesperada variación en el proceso provocó una cantidad de carbono y densidad relativa por debajo de los valores esperados. Sin embargo, se considera que esta muestra es suficiente para demostrar que la temperatura de 1330°C es la óptima en esta mezcla, pues logra aumentar la densidad relativa a valores dentro del rango MIM mientras conserva un tamaño de grano pequeño. De esta manera, se observó una resistencia máxima de 1100 MPa, el nivel alcanzado en las muestras de molienda mecánica.

La resistencia máxima en los aceros TWIP puede ascender a valores superiores a 1000 MPa [24] cuando son obtenidos por la ruta convencional de colada. Todas las probetas procesadas por molienda mecánica sobrepasaron ese nivel de resistencia máxima, mientras que las muestras procesadas por MIM bajo los parámetros óptimos se quedaron en torno de ese valor.

En ambas técnicas pulvimetalúrgicas se lograron los niveles de resistencia máxima esperados para un acero TWIP. El límite elástico de las piezas procesadas por MIM es de alrededor de 300 MPa, que está dentro del rango típico de estos aceros, i.e. 200-400 MPa [25]. La técnica de molienda mecánica fue capaz de aumentar el límite elástico a un valor entre 540 y 950 MPa. Un valor razonable para una aplicación automotriz es entre 600 y 700 MPa [26], lo cual se cumplió en todas las muestras aquí analizadas, con excepción de la 30h_A_TT1250.

7.2.2. Endurecimiento por deformación.

La figura 7.7 muestra la evolución de la tasa de endurecimiento por deformación ($d\sigma/d\varepsilon$) obtenido de los materiales estudiados a partir de los ensayos de tracción.

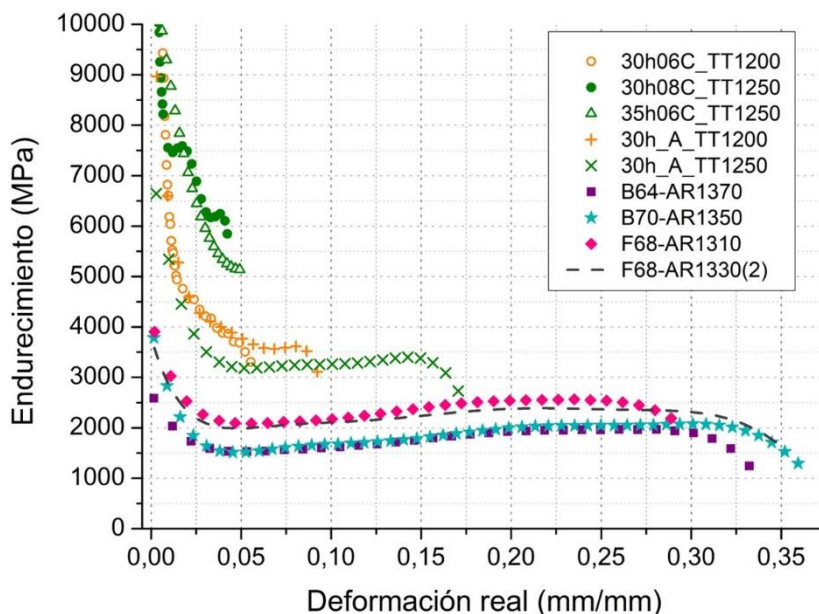


Figura 7.7. Curvas de endurecimiento de piezas procesadas por mollienda mecánica y MIM.

A pesar de la menor actividad del maclado mecánico observada por EBSD (figura 7.3), todas las muestras procesadas por mollienda mecánica, de tamaño de grano fino, exhibieron un endurecimiento por deformación superior en comparación con las muestras de grano grueso procesadas por la tecnología MIM. Este mismo efecto ha sido reportado por Kang et. al. [14]. A parte de la presencia del maclado mecánico, un valor alto de endurecimiento se puede asociar a varios factores. En primer lugar, un tamaño de grano mucho más pequeño en todas las muestras, a pesar de haber tenido que hacer tratamientos de sinterización adicionales a 1200 o 1250°C. En segundo término, la incorporación del carbono debido al uso de cera EBS como agente controlador del proceso, que hace que en estas muestras el contenido de carbono llegue al 0,9% (en MIM se observó un contenido de 0,6% C). Finalmente, y teniendo en cuenta lo visto en las figura 7.5(a)-(c) para las muestras 30h06C_TT1200, 30h08C_TT1250 y 35h06C_TT1250, la presencia de óxidos en las muestras con relación bolas:polvo 27 a 1. Estos óxidos, generados probablemente por una contaminación por oxígeno, crean una dificultad añadida al deslizamiento y almacenamiento de dislocaciones. En este sentido, las muestras con una

relación bolas:polvo 27 a 1 presentan un endurecimiento mayor a las muestras con relación bolas:polvo 36 a 1 (30h_A_TT1200 y 30h_A_TT1250).

En la muestra 30h06C_TT1200 el endurecimiento es menor, aun siendo un material con presencia de precipitados, e incluso a mayor cantidad (figura 7.5(a)). Sin embargo, la presencia de un número de óxidos tan alto en la estructura genera con toda seguridad un daño elevado a medida que la deformación progresa, por lo que el aumento de tensión que registra la máquina de microtracción viene penalizado por múltiples microfracturas. Debido al alto nivel de endurecimiento de la matriz de acero TWIP, el acero es capaz de seguir deformándose homogéneamente en su conjunto, a diferencia de otras composiciones base hierro en las que se detecta presencia de óxidos [27]. Por su parte, en las muestras con mayor relación bolas polvo (30h_A_TT1200 y 30h_A_TT1250) el endurecimiento es un poco inferior, probablemente debido a no tener problemas de contaminación añadida de oxígeno y a una menor incidencia de precipitados en la microestructura, de acuerdo con los resultados de EBSD (figura 7.1(b), 7.1(d)) y fractografía (figura 7.5(d) y 7.5(e)).

Finalmente, cabe destacar que dentro de cada grupo de misma relación bolas:polvo, las curvas de endurecimiento de las muestras con tratamiento térmico de 1250°C presentaron indicios de que se promovió en mayor medida la activación de los mecanismos de maclaje. En la curva de 30h06C_TT1200 el endurecimiento siempre disminuyó con la deformación, mientras que en 30h06C_TT1250 el endurecimiento alcanzó un estado constante poco antes de su fractura y en 30h08C_TT1250 incluso se observan dos regiones en las que el endurecimiento se estabilizó, la segunda meseta suele asociarse al maclaje secundario [18,28]. En la curva 30h_A_TT1250 se observa que no sólo se estabilizó el endurecimiento, como en 30h_A_TT1200, sino que este aumentó tenuemente con la deformación.

Respecto a las probetas procesadas por la tecnología MIM hay que destacar que el endurecimiento no sólo se mantiene durante todo el periodo

de deformación plástica, sino que incluso aumenta a valores altos de deformación. Este fenómeno es típico de estos aceros debido a la activación del mecanismo de maclado mecánico durante el proceso de deformación [17,23,29]. Los valores obtenidos en F68-AR1310 son similares, y los valores de las muestras bimodales B64-AR1370 y B70-AR1350 son ligeramente inferiores a los observados en composiciones típicas de estos aceros obtenidos por métodos convencionales (figura 7.8 y 1.12) y es posible relacionar este hecho con el tamaño de grano grueso encontrado en las muestras analizadas. El aumento del endurecimiento observado no es tan acusado como en los aceros TWIP Fe-Mn-C, pero sí es más pronunciado que en los aceros Fe-Mn-C-Al [18,30,31], en los que se suprime parcial o totalmente el maclado secundario por la presencia de aluminio. En este sentido, se puede considerar el comportamiento mecánico de los aceros TWIP obtenidos por la tecnología MIM como similar a los mismos aceros obtenidos por vías convencionales.

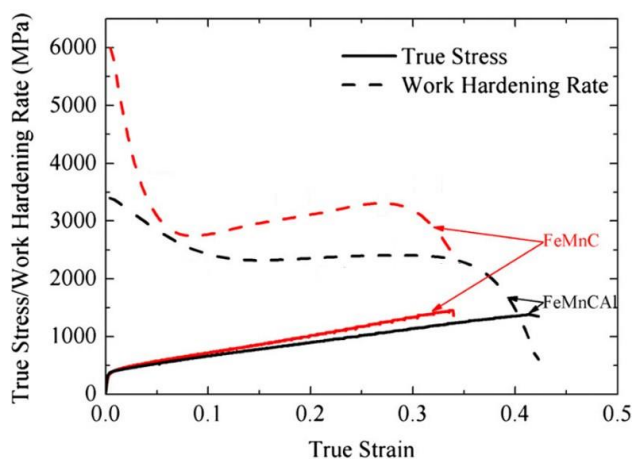


Figura 7.8. Curvas tensión-deformación real (líneas sólidas) y tasa de endurecimiento por deformación (líneas discontinuas) de aceros TWIP FeMnC y FeMnAl [31].

7.2.3. Microdureza.

Todas las muestras procesadas por molienda mecánica tienen un valor de microdureza notablemente mayor que el de las muestras obtenidas por la tecnología MIM, lo cual es coherente con el refinamiento de grano

producido por el proceso de molienda mecánica y remanente después de los tratamientos térmicos de alta temperatura. Las muestras obtenidas por MIM con condiciones de procesamiento óptimas presentan un valor de microdureza alrededor de 180 HV, que es un valor de microdureza semejante al reportado para un acero TWIP de la misma composición química en estado de recocido, i.e. 186 HV [32].

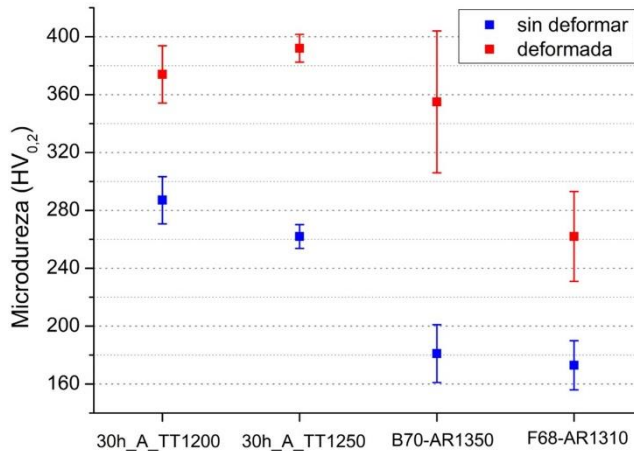


Figura 7.9. Microdureza de las muestras procesadas por molienda mecánica y por MIM antes de deformar y después de ser deformada por el ensayo de microtracción.

En la figura 7.9 se muestra una medida del endurecimiento por deformación en términos de microdureza. De la molienda mecánica, se analizan las muestras con mayor relación bolas:polvo. El mayor incremento de dureza observado corresponde a la muestra con tratamiento térmico de 1250°C, 30h_A_TT1250, probablemente debido a la mayor actividad del maclado mecánico. En cuanto a las muestras procesadas por MIM, se observa un fenómeno similar. En la muestra con mayor temperatura de sinterización, B70-AR1350, ocurrió un aumento de dureza mucho más pronunciado que en la muestra F68-AR1310. Esto también puede ser explicado en la misma línea que en la molienda mecánica. Un tamaño de grano más grande promueve mayor actividad de las maclas mecánicas durante la deformación [11,14,16,17]. Así, el aumento en microdureza es más pronunciado en las muestras con mayor temperatura de sinterización (30h_A_TT1250 y B70-AR1350), y la diferencia en el incremento de dureza es más pronunciado en las muestras de MIM, acorde a la diferencia

en su tamaño de grano, que es más grande que en las muestras de molienda mecánica (ver tabla 7.2).

Bibliografía.

- [1] Rodríguez Baracaldo, R. Obtención y caracterización de aceros con grano nanométrico y ultrafino fabricados mediante molienda mecánica. Tesis doctoral. UPC. Barcelona, España (2008).
- [2] Kim, D. *et al.* Oxide Formation Mechanisms in High Manganese Steel Welds. *Metall. Mater. Trans. A* **45**, 2046–2054 (2014).
- [3] Deng, Z. *et al.* Effect of cooling rate on AlN precipitation in FeCrAl stainless steel during solidification. *Metals (Basel)*. **9**, 1091 (2019).
- [4] Deng, Z. & Zhu, M. Evolution mechanism of non-metallic inclusions in Al-killed alloyed steel during secondary refining process. *ISIJ Int.* **53**, 450–458 (2013).
- [5] Jeanmaire, G., Dehmas, M., Redjaïmia, A., Puech, S. & Fribourg, G. Precipitation of aluminum nitride in a high strength maraging steel with low nitrogen content. *Mater. Charact.* **98**, 193–201 (2014).
- [6] Ito, Y., Masumitsu, N. & Matsubara, K. Formation of Manganese Sulfide in Steel. *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **21**, 477–484 (1981).
- [7] German, R. M. *Powder metallurgy of iron and steel*. (Wiley, 1998).
- [8] Cazzolli, M., Menapace, C., Perina, M. & Molinari, A. Microstructure and Tensile Properties of Hadfield steel produced by MIM. in *Proceedings of EURO PM 2012* 7 (2012).
- [9] German, R. M. & Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
- [10] De Cooman, B. C., Kwon, O. & Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. *Mater. Sci. Technol.* **28**, 513–527 (2012).
- [11] Chen, L., Zhao, Y. & Qin, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **26**, 1–15 (2013).
- [12] Kim, J. K. & De Cooman, B. C. Stacking fault energy and deformation mechanisms in Fe-xMn-0.6C-yAl TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **676**, 216–231 (2016).
- [13] Jeong, K., Jin, J. E., Jung, Y. S., Kang, S. & Lee, Y. K. The effects of Si on the mechanical twinning and strain hardening of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steel. *Acta Mater.* **61**, 3399–3410 (2013).

- [14] Kang, S., Jung, J. G., Kang, M., Woo, W. & Lee, Y. K. The effects of grain size on yielding, strain hardening, and mechanical twinning in Fe-18Mn-0.6C-1.5Al twinning-induced plasticity steel. *Mater. Sci. Eng. A* **652**, 212–220 (2016).
- [15] Gutierrez-Urrutia, I. & Raabe, D. Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **66**, 992–996 (2012).
- [16] Dini, G., Najafizadeh, A., Ueji, R. & Monir-Vaghefi, S. M. Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size. *Mater. Des.* **31**, 3395–3402 (2010).
- [17] Wang, L., Benito, J. A., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Equal channel angular pressing of a TWIP steel: microstructure and mechanical response. *J. Mater. Sci.* **52**, 6291–6309 (2017).
- [18] Jin, J. E. & Lee, Y. K. Strain hardening behavior of a Fe-18Mn-0.6C-1.5Al TWIP steel. *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 157–161 (2009).
- [19] Barbier, D., Gey, N., Bozzolo, N., Allain, S. & Humbert, M. EBSD for analysing the twinning microstructure in fine-grained TWIP steels and its influence on work hardening. *J. Microsc.* **235**, 67–78 (2009).
- [20] Benito, J. A., Cobo, R., Lei, W., Calvo, J. & Cabrera, J. M. Stress-strain response and microstructural evolution of a FeMnCAI TWIP steel during tension-compression tests. *Mater. Sci. Eng. A* **655**, 310–320 (2016).
- [21] Melchior, M. Modelling of texture and hardening of TWIP steel. PhD Thesis. Université catholique de Louvain. Louvain, France (2009).
- [22] Rodríguez-Baracaldo, R., Tejedor, R., Benito, J. A., Cabrera, J. M. & Prado, J. M. Microstructural evolution and mechanical response of nanocrystalline and ultrafine-grained steel obtained by mechanical milling. *Mater. Sci. Eng. A* **493**, 215–220 (2008).
- [23] Bouaziz, O., Allain, S. & Scott, C. Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **58**, 484–487 (2008).
- [24] Keeler, S., Kimchi, M. & Mooney, P. J. *AHSS Application Guidelines*. (2017).
- [25] Haase, C., Barrales-Mora, L. A., Roters, F. & Molodov, D. A. Improving the strength-ductility combination of TWIP steel by retention of deformation twins during annealing. in *2nd International Conference on High Manganese Steel (HMnS 2014)* (2014).
- [26] Bouaziz, O., Allain, S., Scott, C. P., Cugy, P. & Barbier, D. High

- manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **15**, 141–168 (2011).
- [27] Casas, C., Tejedor, R., Rodríguez-baracaldo, R., Benito, J. a. & Cabrera, J. M. The effect of oxide particles on the strength and ductility of bulk iron with a bimodal grain size distribution. *Mater. Sci. Eng. A* **627**, 205–216 (2015).
- [28] Jin, J. E. & Lee, Y. K. Effects of Al on microstructure and tensile properties of C-bearing high Mn TWIP steel. *Acta Mater.* **60**, 1680–1688 (2012).
- [29] Gutierrez-Urrutia, I. & Raabe, D. Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe – 22 wt .% Mn – 0 . 6 wt .% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging. *Acta Mater.* **59**, 6449–6462 (2011).
- [30] Yang, H. K., Zhang, Z. J. & Zhang, Z. F. Comparison of work hardening and deformation twinning evolution in Fe-22Mn-0.6C-(1.5Al) twinning-induced plasticity steels. *Scr. Mater.* **68**, 992–995 (2013).
- [31] Zhou, P. & Huang, M. X. On the Mechanisms of Different Work-Hardening Stages in Twinning-Induced Plasticity Steels. *Metall. Mater. Trans. A* **46**, 5080–5090 (2015).
- [32] Mejía, I., Bedolla-Jacuinde, A. & Pablo, J. R. Sliding wear behavior of a high-Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb. *Wear* **301**, 590–597 (2013).

CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se han obtenido piezas de acero TWIP de composición nominal Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si a partir de polvos elementales, de aleaciones maestras y de polvo prealeado, empleando cuatro técnicas de procesamiento pulvimetalúrgico: pulvimetalurgia convencional, aleado mecánico, molienda mecánica y moldeo por inyección de metales. Se presentan las conclusiones organizadas por técnica de procesamiento, y finalmente, unas conclusiones generales.

Pulvimetalurgia convencional

- El proceso de mezcla de polvos elementales y de ferroaleaciones, compactación y sinterización produjo compactos con extensa oxidación superficial e interna, a pesar de emplear atmósfera protectora durante la sinterización.
- La máxima temperatura de sinterización empleada no fue capaz de generar la difusión necesaria para producir una microestructura monofásica, indispensable para el efecto TWIP. Se observó fuerte segregación química.
- No ocurrió densificación del compacto, requisito necesario para mejorar las propiedades mecánicas.
- Con base en lo anterior, se concluye que esta técnica no es apropiada para obtener piezas másicas de acero TWIP.

Aleado mecánico

- El proceso de aleado mecánico de polvos elementales y de ferroaleaciones, compactación y sinterización produjo compactos con oxidación selectiva interna, a pesar de emplear atmósfera protectora durante la sinterización.

- Se logró una mejor homogenización química y difusión metalúrgica con respecto a la pulvimetalurgia convencional, sin embargo, se desarrollaron microestructuras complejas. Además de austenita se encontraron trazas de ferrosilicio, ferrita y segundas fases de una gran variedad de óxidos y de compuestos intermetálicos, que se alejan de los objetivos de esta tesis.
- Se promovió la densificación del compacto durante la sinterización.
- Con base en lo anterior, se concluye que esta técnica no es apropiada para obtener piezas másicas de acero TWIP.

Molienda mecánica:

- El proceso de molienda mecánica de polvo prealeado, compactación en tibio y tratamientos térmicos de alta temperatura produjo compactos de acero TWIP cercanos a la composición nominal. Se ha encontrado la presencia de oxígeno y carbono. En el caso del oxígeno, para las probetas de relación bolas:polvo 36:1 se ha logrado reducir gracias a que se realizaron todas las etapas del procesamiento en atmósfera inerte.
- La gran capacidad de deformación y de endurecimiento del acero TWIP requiere largos tiempos de molienda para llegar a conseguir partículas muy finas que puedan empezar a romperse. Se ha observado una evolución de la morfología del polvo irregular, que puede haber provocado pérdidas de la atmósfera inerte dentro del recipiente de molienda en algunos casos, introduciendo mayor fragilidad de la esperada en el polvo.
- La aleación estudiada necesita de una temperatura muy alta para generar buena unión metalúrgica entre las partículas de polvo. Así, con temperaturas de 1200 y 1250°C, no ha sido posible obtener estructuras nanométricas ni conservar las maclas de deformación generadas durante el proceso de molienda. El tamaño de grano medio de los compactos obtenidos se encuentra por encima del rango ultrafino, entre 1 y 4 μm .

- En general, las condiciones de molienda más agresivas (0,6% de cera frente a 0,8% y relación bolas:polvo 36:1 frente a 27:1) generan mayor deformación del polvo y consecuentemente, mayor dureza y menor tamaño de grano en los compactos generados. Esta tendencia se conservó después de la aplicación de tratamientos térmicos.

Moldeo por inyección de metales.

El proceso de moldeo por inyección de metales del polvo prealeado (preparación del “feedstock”, inyección, eliminación de ligante y sinterización) produjo piezas de acero TWIP cercanos a la composición nominal.

- Mediante medidas del par de torsión y del índice de fluidez MFI se optimizaron las cargas metálicas de la mezcla fina y bimodal, que resultó ser del 68% en volumen en la primera y de 70% en volumen en la segunda.
- El empleo de una distribución de polvo bimodal con 75% en volumen del polvo grueso mejoró la densidad de empaquetamiento en el “feedstock” de manera que fue posible aumentar la carga metálica para unas mismas características de flujo.
- Se optimizaron los parámetros de inyección a baja presión de tal manera que las piezas obtenidas en verde estaban libres de defectos, a excepción de una leve segregación química superficial, que se fue aminorando en cada etapa posterior del proceso.
- Se optimizaron los parámetros de eliminación de ligante por disolvente y térmico, de tal manera que se corrigieron los defectos producidos en las piezas en marrón y, por tanto, en las sinterizadas. Por otro lado, la cantidad de ligante remanente necesario para brindar suficiente resistencia a la pieza en marrón incrementó la cantidad de carbono a contenidos entre 0,5 y 0,6%.
- El proceso de sinterización en atmósfera de argón fue exitoso para obtener piezas de acero TWIP de matriz austenítica con altos niveles de densificación. Se establecieron como temperaturas de sinterización óptimas 1330 y 1350°C para la mezcla fina y bimodal de carga

metálica óptima, respectivamente. Fue necesario emplear tapas de alúmina porosa para evitar pérdidas excesivas de Mn a las altas temperaturas de sinterización estudiadas.

- El uso del polvo bimodal permitió alcanzar niveles de densidades similares al uso de polvo fino. Este efecto es interesante para el diseño de formulaciones de mezcla, dado que la distribución bimodal podría disminuir el precio final de las mezclas porque el polvo grueso es más barato, y el polvo prealeado de acero TWIP es difícil de producir.
- El empleo de enfriamiento rápido después de la meseta de sinterización no causó efectos de mejora significativos en las propiedades mecánicas finales.

Conclusiones generales.

- Ha sido posible obtener piezas macizas por molienda mecánica y moldeo por inyección de metales a partir del procesamiento de un polvo prealeado Fe-22Mn-0,4C-1,5Al-1,5Si. Las densidades relativas son parecidas en ambos casos.
- En ambos procesos, se han tenido que utilizar temperaturas de sinterización elevadas, lo cual corrobora las dificultades para la creación de unión metalúrgica entre las partículas de polvo y se traduce en crecimientos grandes del tamaño de grano en las piezas finales.
- Las probetas procesadas por la molienda mecánica presentan límites elásticos más elevados (suficientes para aplicaciones en la industria automotriz) y un valor de la tasa de endurecimiento mayor, aunque en detrimento de su ductilidad. Sin embargo, el límite elástico se encuentra por debajo de los valores encontrados para acero TWIP procesado por ECAP, debido al crecimiento de tamaño de grano.
- Durante el proceso de molienda mecánica se han observado, puntualmente, contaminaciones fuertes de oxígeno que han generado estructuras resistentes pero excesivamente frágiles, lo que implica un riesgo añadido al utilizar esta técnica de procesamiento.
- Las probetas procesadas mediante tecnología de moldeo por inyección de metales presentan un endurecimiento por maclado mecánico más

importante al esperado de acuerdo con su contenido en aluminio. La activación del maclado mecánico generó elongaciones elevadas y valores de la tasa de endurecimiento sostenidos durante toda la deformación. Los valores de resistencia máxima y de límite elástico son similares a los de los aceros obtenidos mediante la técnica de fabricación convencional (colada).

En definitiva, las técnicas de molienda mecánica y moldeo por inyección de polvos constituyen dos técnicas pulvimetalúrgicas interesantes para el procesado de aleaciones TWIP, mientras que la compactación uniaxial y la aleación mecánica de polvos elementales y de ferroaleaciones se consideran técnicas no apropiadas para el procesado de estos materiales.

La presente Tesis Doctoral pone de manifiesto las principales características aportadas por la molienda mecánica y el moldeo por inyección de polvos: piezas con límite elástico superior al de los aceros procesados por la ruta convencional, y extensa activación del maclado mecánico, respectivamente. Los resultados de ambas técnicas abren líneas de investigación interesantes para profundizar en varios de los efectos observados y valorar la viabilidad del procesado pulvimetalúrgico en determinados componentes.