



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Máster en Ciencia i Ingeniería de Materiales / EEIGM

Propiedades mecánicas de aceros TWIP nanoestructurados



Memoria i Anexos

Autor: Antoine Mochel
Director: José Antonio Benito Páramo
Convocatoria: Febrero 2018

Resumen

En este trabajo se estudia las propiedades mecánicas de piezas obtenidas por compactación y sinterización de polvos de acero. Se trata de una aleación de composición Fe-22Mn-1,5Si-1,5Al-0,4C, un tipo de acero que se llama TWIP (Twinning induced plasticity) que tiene la particularidad de presentar una gran ductilidad y un endurecimiento importante. Sin embargo, presenta un límite elástico inicial bajo con respecto a otros tipos de aceros. La búsqueda de materiales resistentes, es decir con alto límite elástico es fundamental para varias industrias, particularmente el sector de la automoción, para alcanzar reducción de peso, de gasto y garantizar la seguridad.

Se intenta aumentar este límite elástico por molienda mecánica del polvo. Por causa de la severa deformación provocada por molienda, se endurece el material y se reduce el tamaño de grano. En el caso en el cual el tamaño de grano llega a valores por debajo de 100 nm, se habla de un material nanoestructurado.

Para mirar el efecto de la molienda sobre la estructura y las propiedades del material, se hace varios medidas y ensayos, primero con los polvos molidos y después con los materiales compactados y consolidados. En un primer lugar se mide la dureza de los polvos molidos, se mira también su morfología. Después se compactarán los polvos obtenidos primero en frío y después se consolidarán en tibio con aplicación simultánea de presión. En un segundo lugar se mide la dureza de los compactos obtenidos.

Para mejorar el proceso de sinterización, es decir el proceso de creación de uniones entre las partículas por difusión, se hace en un segundo lugar un tratamiento posterior a alta temperatura. Se prueban dos temperaturas, 1100°C y 1200°C. Debido a las dificultades del ataque electrolítico, se realizarán medidas de EBSD con un microscopio electrónico para ver la microestructura correspondiente.

Finalmente, se mecanizan probetas de tracción de los compactos para caracterizar el comportamiento mecánico de cada tipo de material. Esto permite también estudiar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento mecánico de las probetas. Relacionar esto con la microestructura de cada muestra representa otro objetivo de este proyecto.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado en este proyecto. Primero a mi tutor, José Antonio Benito Páramo por su apoyo, buen espíritu e implicación desde el principio con la realización del proyecto.

Muchas gracias a Karen Adriana García, por enseñarme con paciencia el uso del equipamiento y ayudarme con mis investigaciones.

Quiero agradecer también a Kim, por ayudarme con las realizaciones de las capsulas de Cuarzo. También a Isaac López por su dedicación en las horas pasadas en el SEM y enseñarme el uso del durómetro.

Agradecer a Casimir Casas por su ayuda durante todo el proceso y especialmente por acompañarme cuando me he cortado.

Índice

RESUMEN	1
AGRADECIMIENTOS	2
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Pulvimetalurgia	4
1.1.1. Etapas de la Pulvimetalurgia	4
1.1.2. Ventajas y desventajas de la Pulvimetalurgia	7
1.2. Plasticidad	7
1.3. Aceros TWIP	12
1.4. Molienda mecánica.....	17
1.5. Propiedades de aceros nanoestructurados.....	21
1.6. Antecedentes del grupo.....	24
2. OBJETIVOS	26
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.1.1. Proceso de molienda mecánica	27
3.1.2. Proceso de consolidación	29
3.1.3. Tratamientos térmicos	33
3.1.4. Caracterización mecánica del polvo.....	34
3.1.5. Caracterización microestructural	39
4. RESULTADOS	42
4.1.1. Molienda mecánica: evolución morfología y dureza del polvo.....	42
4.1.2. Consolidación, densidad relativa, dureza de compactos y tracción.....	47
4.1.3. Microestructura.....	53
CONCLUSIONES	59
5. PRESUPUESTOS	61
6. ESTUDIO MEDIOAMBIENTAL	62
BIBLIOGRAFÍA	64

1. Introducción

1.1. Pulvimetalurgia

La Pulvimetalurgia consiste en todos los procesos de conformado y de fabricación de piezas que utilizan como material base polvo de metales. Se trata de un proceso utilizado desde hace milenios, parecido a la fabricación de las cerámicas, pero su desarrollo científico e industrial empezó solamente en el siglo XIX. Hay varios tipos de productos realizados con la Pulvimetalurgia: filamentos de tungsteno para bombillas, rodamientos auto-lubricantes, engranes de transmisión de automóviles, contactos eléctricos, restauraciones dentales, pilas recargables, componentes para aeronaves, etc.(1)

1.1.1. Etapas de la Pulvimetalurgia

De manera general, se compacta un polvo que después se calienta por debajo de su punto de fusión para crear uniones entre las partículas y entonces obtener una pieza masiva. Se puede entonces resumir el proceso en tres grandes etapas, la fabricación de los polvos, su compactación, y su sinterización. Para cada etapa existe varios métodos de realización, se intenta presentar los principales en los párrafos que siguen.

Fabricación de los polvos

El polvo se puede definir como un sólido finamente dividido, es decir en partículas cuyo tamaño medio es al mínimo inferior a 1mm. Por causa de la elevada relación área superficial/volumen de los polvos y de la fuerte reactividad de los metales con el oxígeno, se debe manipular los polvos con cuidado, preferiblemente con atmosfera controlada. Además, el área de exposición al medio ambiente se incrementa con la disminución de tamaño del polvo, así los polvos finos son más reactivos. La reactividad con el oxígeno depende también del tipo de metal. (2)

Los procesos más empleados para obtener polvo son:

Pulverización mecánica: Molienda o limado de metal y aplicación de una corriente de gas para arrastrar las partículas. Se separa después las partículas y el gas en un separador ciclónico. (3)

Condensación de vapores metálicos: Calentamiento de un metal y enfriamiento de los vapores resultantes. Magnesio, Cadmio y Zinc especialmente se pueden condensar en forma de polvo.(4)

Atomización con electrodo fungible: El metal tiene el papel de ánodo y se coloca en un tanque lleno de un electrolito. Con la aplicación de corriente polvo del metal se deposita en los cátodos. (5)

Atomización en estado líquido: Se empuja el metal líquido a través de una boquilla y se pulveriza por la acción de un medio fluido (un chorro de líquido, generalmente agua). También se puede utilizar un gas en lugar de un líquido.(6)

Reducción de óxidos metálicos: Puesta en contacto de un gas reductor y calentamiento por debajo del punto de fusión del metal para reducir los óxidos.(7)

En nuestro caso trabajemos con polvo obtenido por atomización en estado líquido. El polvo es la materia prima de la Pulvimetalurgia, y entonces se debe conocer perfectamente sus propiedades. Un polvo se caracteriza primero por su composición química, la forma y el tamaño de sus partículas, que determinan su aptitud a aglomerarse. Conocer la densidad aparente del polvo permite ajustar la cavidad del molde de compactación. Su fluidez es también una propiedad muy importante porque determina la facilidad a llenar los moldes por gravedad y así como la velocidad de producción. Se puede mezclar polvos de diferente composiciones y tamaños para obtener una pieza con las propiedades requeridas. (8)

Compactación del polvo

En esta etapa el polvo se comprime mediante una prensa o por acción de un fluido para obtener un sólido que se llama pieza en verde, o compacto crudo. Se puede utilizar lubricantes para disminuir la fricción entre las partículas y/o con la matriz y entonces facilitar la compactación. Se puede también utilizar aglutinantes para consolidar la pieza en verde y facilitar la extracción y las operaciones posteriores como la posible mecanización. Antes de sinterizar, la pieza en verde ya tiene aproximadamente la forma final deseada.(9)

Generalmente se utilizan prensas uniaxiales, es decir donde la carga se aplica solo en una dirección. Este tipo de dispositivo es el más sencillo y el más barato. Permite fabricar piezas con alta tolerancia y con alta velocidad de producción, pero hay un límite sobre la relación longitud/diámetro de las piezas que se pueden producir. Por encima de una cierta esbeltez, hay una diferencia de densidad demasiado alta entre la zona próxima del punzón, es decir donde se aplica la presión, y la otra extremidad. En el caso que la fuerza se aplica por medio de dos punzones en el mismo eje, la parte débil se ubica en el centro de la pieza.(10)

Para producir piezas con geometrías más complejas, se puede utilizar prensas con varios punzones o una técnica que se llama Prensado isostático en frío (Cold Isostatic Pressing, CIP). En el último caso, la pieza se coloca en un molde elástico y hermético. Luego se aplica una presión sobre el molde mediante

un fluido, lo que permite obtener una compactación uniforme y entonces da una pieza final con propiedades uniformes e isotropas. (11)

Sinterización del polvo

La resistencia del compacto crudo es bastante baja, por causa de una poca densidad. Para aumentar la densidad y entonces mejorar las propiedades mecánicas de la pieza, se debe sinterizar. Consiste en un tratamiento térmico a una temperatura debajo del punto de fusión del metal (alrededor de 70% de la temperatura de fusión) que permite unir las partículas y entonces reducir la porosidad interna de la pieza. El tiempo de sinterización influye directamente sobre la disminución de la porosidad del material. La temperatura, los coeficientes de difusión, las energías de activación y la microestructura del polvo original influyen especialmente sobre la velocidad del proceso. Se debe realizar con atmosfera controlada para evitar la oxidación del material, especialmente a temperaturas elevadas. (12)

Generalmente la sinterización se hace en tres etapas:

- Un precalentamiento a baja temperatura para volatilizar y evacuar los aditivos
- Un mantenimiento a alta temperatura hasta que las partículas se unen por mecanismos de difusión
- Una etapa de enfriamiento controlado que permite controlar la microestructura final de la pieza.

Durante el proceso se puede aplicar presión con una prensa para aumentar la densificación de del material. También existe una alternativa que se llama Prensado isostático en caliente (Hot Isostatic Pressing, HIP). De la misma manera que el CIP, el polvo se coloca en un molde elástico y hermético. Se aplica una presión uniforme por encima del molde por medio de un fluido y al mismo tiempo se calienta para activar los procesos de difusión. Al final se obtiene piezas con propiedades uniformes e isotropas cuya densidad puede ser superior al 99% de la densidad teórica del material. Obviamente esta técnica necesita equipos más caros y complejos que una prensa clásica.(11)

Durante la sinterización la pieza se contrae un poco por causa de su densificación y se debe anticipar. Además, aunque generalmente es más fácil de mecanizar antes de sinterizar, se puede hacer una primera sinterización parcial para que el compacto soporta la mecanización, y después una otra sinterización.

1.1.2. Ventajas y desventajas de la Pulvimetalurgia

Tiene varias ventajas, como un coste de operación relativamente bajo, una buena tolerancia de tamaño de piezas y una facilidad de automatización al nivel industrial. La temperatura requerida es de hecho inferior a la que se necesita en procesos donde se alcanza el estado líquido del metal, lo que implica gastos y consumo energético inferiores. También permite una alta tolerancia y tiene la capacidad de producir piezas con varias formas. Entonces no se necesita generalmente mucha mecanización, lo que reduce el consumo de material, los gastos y el tiempo de fabricación con respecto a otros procesos.(13)

Además, la Pulvimetalurgia ofrece un buen control de la microestructura y por lo tanto de las propiedades de las piezas. Por esta razón la Pulvimetalurgia es particularmente adecuada al desarrollo de materiales nanoestructurados. No se encuentran los defectos de fundición, y el crecimiento de grano es limitado por las bajas temperaturas. Entonces no se necesita en la mayoría de los casos tratamientos térmicos posteriores, lo que permite de nuevo reducir el consumo energético, el tiempo de trabajo y los gastos. Otra ventaja de la Pulvimetalurgia es la posibilidad de producir aleaciones especiales y piezas de composición particular que no se pueden obtener con un proceso de fundición como los carburos de tungsteno. (14)

Como desventajas se puede mencionar el elevado coste de las matrices de compactación. Además, los costes de trabajo pueden ser más elevados en el caso que se utilice una atmosfera controlada, lo que es indispensable para los materiales los más reactivos como aluminio o manganeso y los polvos muy finos.

También según la complejidad de la máquina de compactación hay una limitación sobre las formas de las piezas que se pueden fabricar, especialmente en relación con la esbeltez y los cambios de secciones. Hay que tener en cuenta que la calidad de la compactación y de la sinterización influyen sobre la porosidad final de la pieza. En el caso de porosidad residual importante, las propiedades mecánicas pueden ser inferiores a los de piezas obtenidas por otros procesos como forja o laminación

1.2. Plasticidad

El modo de deformación principal de los materiales metálicos está basado en movimiento de dislocaciones. Cuando más fácil es el movimiento de las dislocaciones, más dúctil es el material. Cuando se aplica una fuerza suficiente para iniciar la deformación plástica, las dislocaciones no se mueven

según cualquiera dirección, sino dentro de planos específicas y según direcciones particulares. Se trata de los planes y direcciones con la mayor densidad de átomos. En efecto, en estas circunstancias, las interacciones con los átomos de la estructura cristalina son las mínimas. Un conjunto de un plano y una dirección densos da un sistema de deslizamiento, es decir una posible dirección de desplazamiento para una dislocación. (15)

El movimiento de las dislocaciones está afectado por los defectos que pueden estar en la estructura cristalina, como los precipitados, bordes de grano, maclas y otras dislocaciones. Cuando se deforma plásticamente un material, las dislocaciones provocadas por la deformación severa actúan como obstáculo al movimiento de otras dislocaciones, y entonces la fuerza requerida para deformar se incrementa.

Este fenómeno se llama endurecimiento, y se puede ilustrar con el grafico siguiente (cf. Ilustración 1). Se dibuja la tensión frente al alargamiento que se obtienen durante un ensayo de tracción. Se aplica una carga hasta que la tensión supera la limite elástica inicial del material R_e . Seguimos aumentando la tensión hasta que ella alcanza una tensión igual a R_{e1} , y descargamos completamente. El nuevo límite elástico del material, es decir, la tensión requerida para iniciar la deformación plástica es ahora la tensión R_{e1} . Podemos notar que la deformación plástica que ocurrió cuando se aumenta la tensión de R_e a R_{e1} se queda después de la descarga. (16)

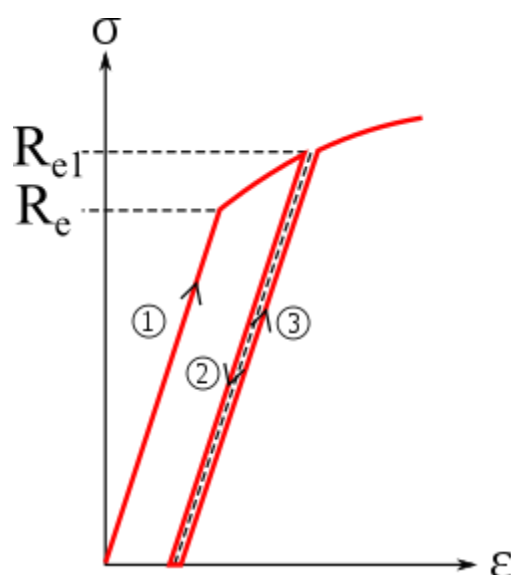


Ilustración 1-1 : Dibujo esquemático de la curva tensión/deformación obtenida durante un ensayo de tracción. (Cdang — Travail personnel, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=46360053>)

Existen diferentes maneras de conseguir el endurecimiento de un material. Una reducción de tamaño de grano implica más bordes de grano dentro del material. Estos bordes de grano dificultan también el movimiento de dislocaciones.(17) La relación de Hall Petch (cf. Ecuación 1-1) relaciona el tamaño de grano d y la tensión σ_y requerida para empezar la reformación plástica:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Se puede ver en esta relación que la tensión σ_y es relativa al inverso del tamaño de grano promedio y así cuando se disminuye el tamaño de grano d , se incrementa la tensión necesaria para plastificar.

El tamaño de grano de un sólido policristalino se puede ajustar mediante tratamiento térmico y con deformación plástica severa. Cuando se deforma un material, se generan y se aniquilan dislocaciones hasta que se alcanza un equilibrio. Mientras que se generan más dislocaciones que se aniquilan, el material se endurece (cf. Ilustración 1-2). Una vez que se equilibren la generación y la aniquilación de dislocaciones, hay un establecimiento de zonas libres de dislocaciones dentro de los granos, delimitadas por acumulaciones de dislocaciones. Estas zonas se llaman sub-granos. Este fenómeno se llama restauración y se puede esquematizar de la manera siguiente (cf. Ilustración 1-3). (18)

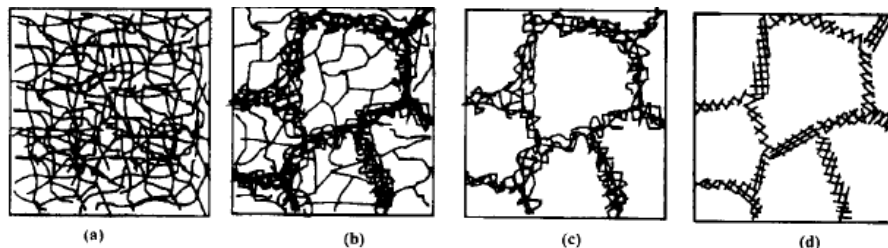


Figura 1-2 Esquema del proceso de reducción de tamaño grano por deformación: (a) El material deformado tiene una cierta densidad de dislocaciones. (b) Algunas dislocaciones se aniquilan mientras que otras se generan (c) Se alcanza un equilibrio de aniquilación y generación de dislocaciones y se acumulan dislocaciones dentro de los granos. (d) Se obtiene una nueva microestructura, con sub-granos delimitados por dislocaciones dentro de los granos originales. "Seminario de Tecnología Metalúrgica- Laminación". R. Colás y J.M. Cabrera. Barcelona, 1998

Tensión verd.

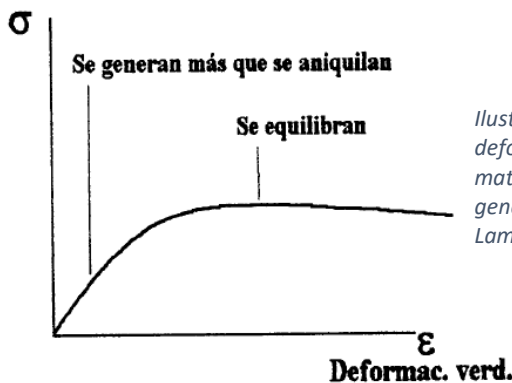


Ilustración 1-3: Dibujo esquemático de la curva tensión/ deformación de un material que sufre deformación plástica. El material se endurece hasta que se alcanza el equilibrio de generación/aniquilación. "Seminario de Tecnología Metalúrgica- Laminación". R. Colás y J.M. Cabrera. Barcelona, 1998

Otro fenómeno que también participa en el endurecimiento de un material es el maclado. La deformación de un cristal se efectúa, según el tipo de material y las condiciones de deformación, por una combinación de movimiento de dislocaciones y de maclado. Cuando un sólido macla, una zona del cristal cambia su orientación para permitir la deformación. En el caso de deformación por dislocaciones, no hay cambios de orientaciones, sino deslizamientos relativos de partes del cristal.

Las maclas actúan de una manera similar a borde de grano, es decir como obstáculo al movimiento de dislocaciones, y entonces se observa un endurecimiento del material. En el gráfico siguiente esta dibujada la diferencia entre una deformación por movimiento de dislocaciones y por maclado (cf. Ilustración 1-4). (19)

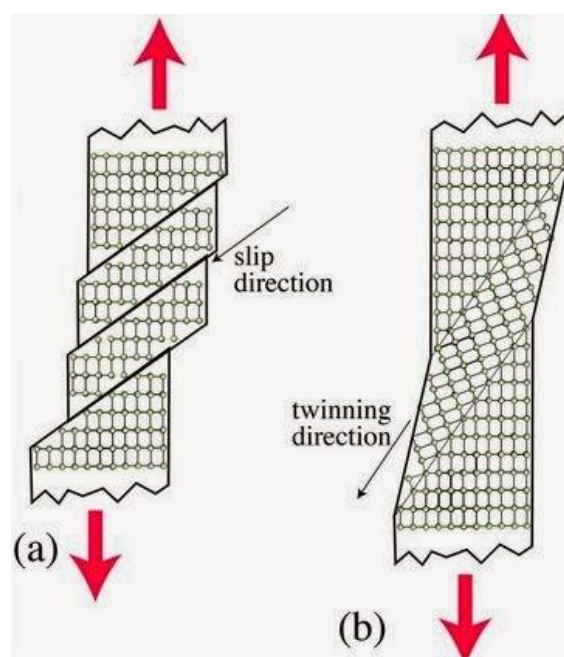


Ilustración 1-4 Esquema de una deformación por deslizamiento de dislocaciones (a) y por maclado (b). (<http://mechanicalbuzz.com/plastic-deformation-slip-and-twinning.html>)

Un último fenómeno que puede provocar un endurecimiento es la transformación inducida por plasticidad, en inglés TRIP (TRansformation Induced Plasticity). Se trata de un cambio de fase provocado por la deformación.

En el caso de los aceros, se trata de la transformación martensítica. Se trata de una transformación de fase de austenita sin difusión de Carbono. La austenita es la fase cristalina del hierro a alta temperatura, de estructura cubica cara centrada, y tiene una solubilidad de carbono mejor que la fase estable a baja temperatura, la ferrita.

A temperatura ambiente, la austenita es entonces metaestable, y va a transformarse en ferrita con las condiciones adecuadas. Por ejemplo, según los elementos de aleaciones, la austenita puede ser más o

menos estable, y según la velocidad de enfriamiento, podemos obtener diferentes estructuras a temperatura ambiente.

En el caso de una velocidad de enfriamiento rápido, que se puede obtener por temple, el Carbono no tiene bastante tiempo a las temperaturas requeridas para difundir y así permitir de formar la ferrita. Resulta una solución sólida sobresaturada en Carbono, que se llama la martensita.

Tiene la misma estructura que la ferrita, cubica centrada, pero por causa del alto contenido de carbono, hay átomos intersticiales de carbono que deforman la red cristalina (cf. Ilustración 1-5). Estas distorsiones de la red cristalina dificultan el movimiento de las dislocaciones y entonces se obtiene un material más duro.

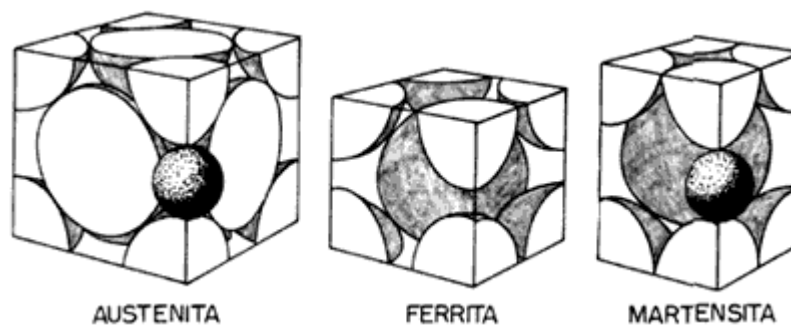


Ilustración 1-5 Representación esquemática de la estructura cristalina de diferentes fases del hierro. La esfera negra representa un átomo de carbono intersticial. (<http://eafedvm.blogspot.com.es/2016/02/introduccion-los-materiales-metalicos.html>)

En el caso que la transformación martensítica no ocurre durante el enfriamiento, y que queda austenita residual a temperatura ambiente, la transformación de la austenita metaestable puede ocurrir por medio de una aportación de energía. Este puede pasar durante un proceso de conformado, es decir por causa de una deformación plástica suficiente energética para iniciar la transformación.(20)

1.3. Aceros TWIP

Una de las máximas preocupaciones actuales es la reducción de las emisiones de gases. Una manera de conseguirlo es desarrollar materiales más ligeros y/o con mejores propiedades para disminuir el peso de las piezas y entonces por consiguiente del producto final. Se desarrollaron por eso nuevos tipos de aceros, con el objetivo de obtener materiales que combinen alta resistencia y buena conformabilidad. (21)

Los aceros TWIP cumplen eficazmente tales criterios y podemos esperar que su utilización en el sector de la industria del transporte y especialmente de la automoción va a crecer rápidamente en los próximos años (22). En el gráfico siguiente (cf. Ilustración 1-6) se puede observar el rango de propiedades posibles para aceros TWIP en comparación con otros tipos de aceros.

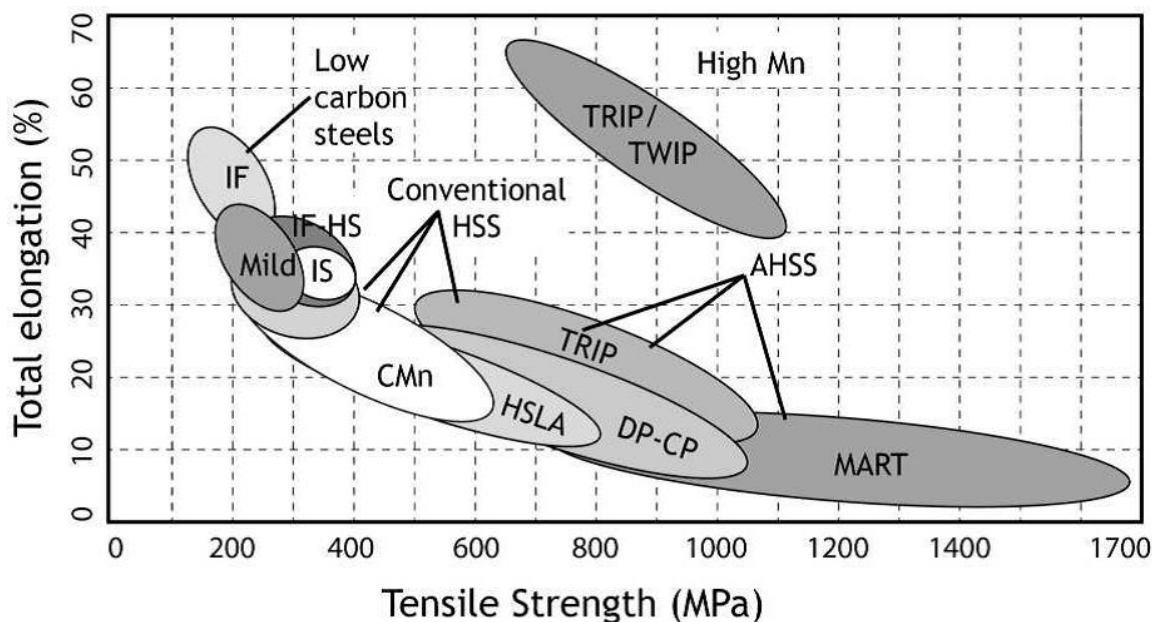


Ilustración 1-6: Comparación del rango de propiedades de varios tipos de aceros.
<https://cieingmat.wordpress.com/2016/02/29/acero-elastico-mejor-resistencia-sin-perder-ductibilidad/>

Los aceros TWIP contienen un alto contenido de manganeso, lo que permite a estos aceros tener una estructura austenítica a temperatura ambiente. En efecto, el Manganeso, de la misma manera que el carbono, níquel, nitrógeno y cobalto son elementos que estabilizan la estructura austenítica y del hierro. Dado la estructura cristalográfica de la austenita, cúbica centrada en las caras (FCC), los aceros TWIP son muy dúctiles y tenaces.

En efecto, esta estructura cristalina tiene 4 planos de planos de deslizamiento, los de tipos $\{111\}$, con 3 direcciones de deslizamiento, los de tipo $\langle 110 \rangle$, lo que da 12 sistemas de deslizamiento (cf.

Ilustración 1-7). A diferencia de una estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC), las dislocaciones se mueven solo en un tipo de planos compactos, y entonces no bloquean los movimientos de otras dislocaciones, lo que da la ductilidad superior de esta fase .

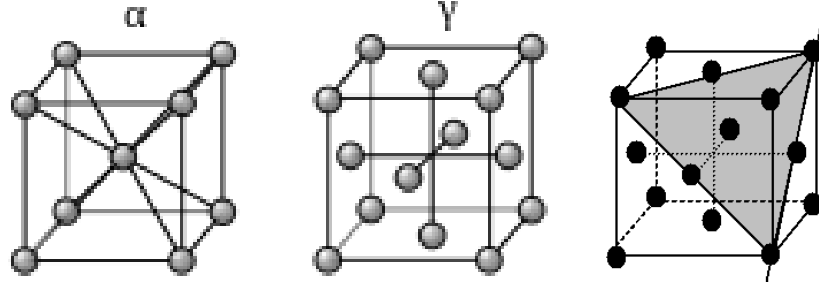


Ilustración 1-7: Fases cristalinas del hierro. De izquierda a derecha: Estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC), la estructura cubica cara centrada (FCC), y un plano de tipo {111} con una dirección $\langle 110 \rangle$.
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=15727383>

La ductilidad de un material se puede estimar mirando al alargamiento obtenido durante un ensayo de tracción. En el grafico siguiente (cf. Ilustración 1-8), se dibuja la tensión frente al alargamiento por varios aceros. Se puede ver que el acero twip ofrece un alargamiento mucho más importante, hasta 50%, es decir una plasticidad muy importante. Sin embargo, se puede también notar que, en comparación con algunos otros tipos de acero, el límite elástico de los aceros TWIP es inferior.

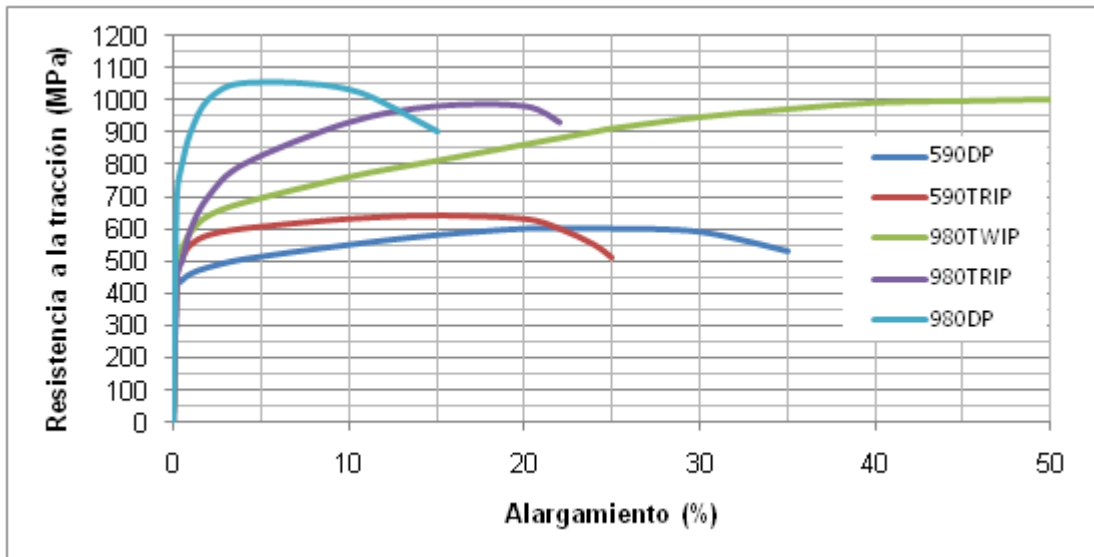


Ilustración 1-8: Curvas tensión-deformación para diferentes aceros.
http://azterlan.blogspot.com.es/2015/09/aceros-con-plasticidad-inducida-por_30.html

Otra característica principal de los aceros TWIP es el endurecimiento importante que se produce durante un proceso de deformación plástica (23). El endurecimiento corresponde al incremento de la resistencia a tracción a lo largo del alargamiento.

Existe una ley empírica que predice el comportamiento de un material durante la deformación plástica con endurecimiento, la ley potencial, o ley de Zellner-Hollomon:

$$\sigma = k \cdot \varepsilon^n \quad \text{Ecuación 1-2}$$

En esta ecuación (cf. Ecuación 1-2), σ es la tensión, ε la deformación, y n es el coeficiente de endurecimiento del material. Este coeficiente permite caracterizar la intensidad del endurecimiento de un material. Cuando más elevado es este coeficiente, más grande es el incremento de resistencia a tracción a lo largo de la deformación.

Tener un material con un endurecimiento importante puede ser interesante cuando se conforma un material, porque permite de obtener tolerancias mayores y al mismo tiempo mejorar las propiedades mecánicas del material.

Sin embargo, el endurecimiento de los aceros TWIP alcanza valores altos solo a partir de un cierto alargamiento. Por eso intentar deformar severamente el material antes de conformarlo puede ser interesante. En este trabajo, utilizamos el proceso de molienda mecánica para conseguir al este endurecimiento.

En el grafico siguiente (cf. Ilustración 1-9) esta dibujado el valor del coeficiente de endurecimiento n frente al alargamiento de varios aceros. Se puede notar que este coeficiente alcanza valores altos sólo a partir de una deformación del orden de 0,1, y que se estabiliza después hasta más o menos 0,35 de deformación. Así se entiende porque una primera deformación antes de la conformación puede ser interesante cuando se quiere trabajar con un material con alto endurecimiento.

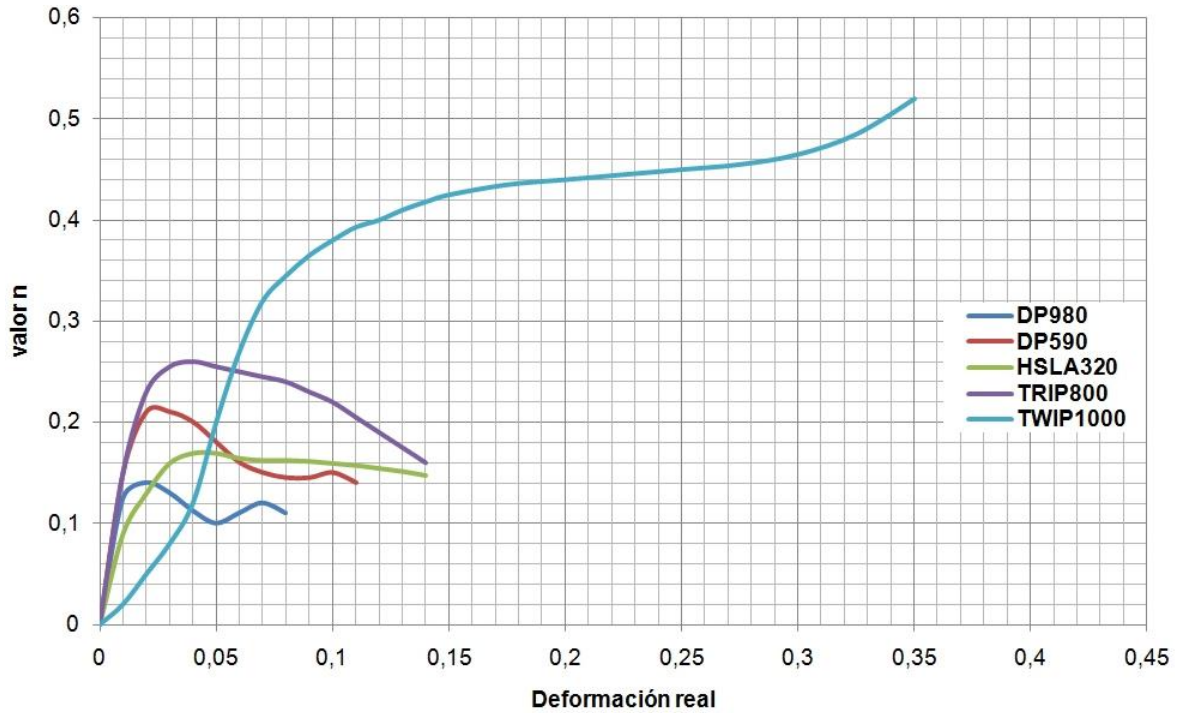


Ilustración 1-9: Endurecimiento por deformación frente a la deformación verdadera para diferentes AHSS. http://azterlan.blogspot.com.es/2015/09/aceros-con-plasticidad-inducida-por_30.html

El poder de endurecimiento de los aceros TWIP viene de su modo de deformación particular. En efecto, la deformación plástica de los aceros TWIP se efectúa por un conjunto de dislocaciones y maclado.

Como una macla es una distorsión de la estructura cristalina, podemos asociar a este defecto una cierta energía que se llama la energía de falla de apilamiento. Una falla de apilamiento es una anomalía en la disposición cristalina, que puede resultar en una macla como se observa en la Ilustración 1-10. (24)

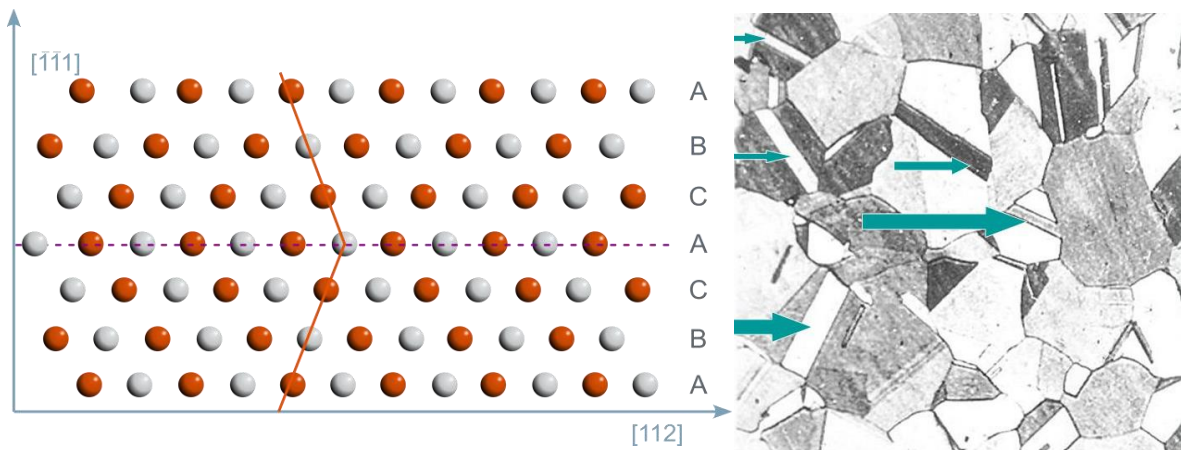


Ilustración 1-10: A la izquierda, representación esquemática de una macla en una estructura cúbica cara centrada. Se observa el defecto de apilamiento de los planos cristalinos al nivel del plano de maclado. A la derecha, micrografía óptica de un acero que contiene maclas. (<http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM3uc3-2.html>)

La energía de falla de apilamiento (SFE: Stacking Fault Energy) depende de la composición del material y de la temperatura de trabajo. En el caso que esta energía es inferior a $20\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, el maclado es más probable y en el caso que esta energía es superior a $50\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, el maclado no puede ocurrir. (19)

Los aceros TWIP tienen una energía de falla de apilamiento baja a temperatura ambiente, lo que permite el maclado durante la deformación plástica. Esta capacidad de maclado da precisamente la gran ductilidad y el endurecimiento importante que ofrecen estos materiales.

1.4. Molienda mecánica

El proceso de molienda mecánica permite primero reducir el tamaño de las partículas de polvo, y segundo endurecer el material gracias a la reducción de tamaño de grano provocado por la deformación plástica.

El principio de la molienda mecánica es deformar y romper las partículas por medio de los golpes e impactos del material contra las bolas y paredes del recipiente. Se introduce una gran deformación en una sucesión de aplanado, doblado, soldadura en frío y fragmentación del polvo por causa de efectos de fricción y de impactos. Por medio de esta deformación conseguimos al endurecimiento del material. (25)(26)

En este estudio utilizamos un molino planetario, que permite transmitir altos niveles de energía al polvo y entonces conseguir grandes deformaciones. El polvo se coloca en un recipiente con elementos de molienda, en nuestro caso con bolas. Estos recipientes se ponen sobre una placa giratoria en una disposición simétrica como se puede ver en la imagen de abajo (cf. Ilustración 1-11).

Durante la molienda, cada recipiente gira en el sentido inverso de la rotación de la placa soporte, lo que provoca un movimiento particular de bolas dentro del recipiente. Las bolas adquieren entonces una alta energía cinética, y la transmiten al polvo cuando impactan contra él. (27)(26)

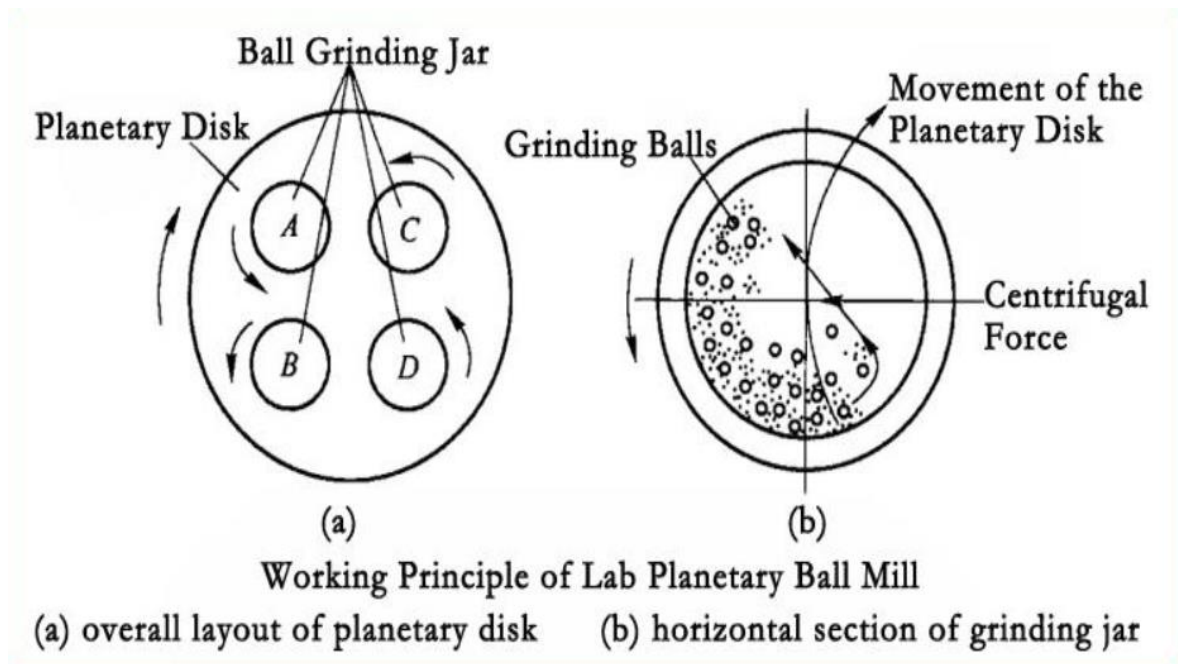


Ilustración 1-11: Dibujo del principio de funcionamiento de un molino planetario.

(<https://www.micronanotools.com/products/planetary-ball-mill-4x100ml-two-year-warranty-vacuum-and-inert-gas-grinding-compatible>)

Los parámetros de la molienda mecánicas son los siguientes:

Tipo de maquina: existen varios tipos de molino, con diferentes capacidades de carga, velocidad de molienda y sistema de operación. En el presente estudio se utilizó un molino planetario de bolas, de la marca Fritsch.

Recipiente de molienda: La forma del recipiente debe ser optimizada para facilitar los impactos de las bolas contra el polvo. La elección del material de los recipientes es también crucial para limitar la contaminación del polvo, de las bolas y también de las propias paredes del recipiente. Además, el material elegido debe soportar los impactos y los efectos de fricción provocados por molienda. Se utilizan habitualmente aceros inoxidables, tratados térmicamente, metales duros o cerámicas técnicas.(26)

Tipo, tamaño y distribución de tamaño de bolas: De manera general, bolas más grandes implican una transmisión de energía al polvo más grande, pero con bolas más pequeñas se aumenta el efecto de fricción. Usualmente se prefiere utilizar el mismo material que el del recipiente para evitar una contaminación cruzada. Se puede utilizar bolas de diferentes tamaños para optimizar el proceso, pero en nuestro caso se utilizaron bolas de tamaño idéntico. (28)

Relación en peso polvo-bolas: Podemos incrementar la transmisión de energía al polvo y el número de colisiones durante el proceso de molienda con un aumento de la carga en bolas. Sin embargo, hay un límite a este incremento. Hay en efecto un punto a partir del cual, para un recipiente dado, no se dispone de suficiente espacio para el movimiento de las bolas. De manera práctica, aumentar la relación polvo-bolas permite de reducir el tiempo de molienda.(28)(26)

Velocidad de molienda: Con velocidades más altas, se transmite más energía al polvo, pero aumenta también el riesgo de tener soldadura en frío de material con las paredes del recipiente y las bolas. También se incrementa el calentamiento provocado por fricción y puede entonces implicar que se necesita un mejor control de la temperatura.(29)(28)

Tiempo de molienda: Con tiempos de molienda altos, se incrementa el número de impactos de las bolas contra el polvo y así la energía total transmitida al polvo. Aumentar el tiempo de molienda permite entonces aumentar la deformación y la fragmentación de las partículas originales, pero también las soldaduras en frío. Hay un límite sobre el grado de fragmentación y la deformación finales que se pueden alcanzar aumentando el tiempo del proceso con ciertas condiciones de molienda. En el gráfico siguiente (cf. Ilustración 1-12) se aprecia la evolución de la deformación sufrida (crecimiento logarítmico) y la del tamaño de partícula (decrecimiento exponencial) al largo del tiempo de molienda de un polvo de hierro.(26)(28)

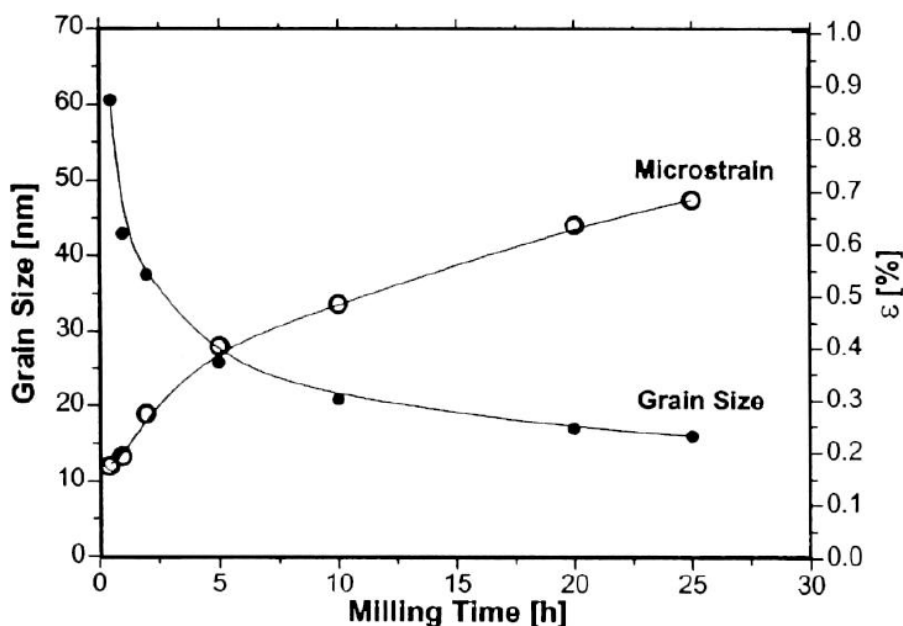


Ilustración 1-12: Evolución de la deformación y del tamaño de partícula al largo del tiempo de molienda de polvo de hierro
(what-when-how.com, Nanostructured Materials Synthesized by Mechanical Means Part 1 Nanotechnology)

Agente de control de proceso: Para limitar la adhesión del material a las paredes y las bolas, se utiliza una cera que ayuda a disminuir la fricción y entonces disminuir el fenómeno de soldaduras en frío. Sin embargo, una cantidad demasiado elevada de cera también disminuye la deformación que sufre el polvo y así juega en contra del proceso de molienda. Además, el agente de control puede contaminar el material, los recipientes y las bolas, y puede provocar porosidades residuales en el material final compactado.(26)

Atmosfera: Por causa de la gran relación superficie/volumen de un polvo y del calentamiento provocado por fricción durante el proceso de molienda, se debe cuidar de la posible oxidación del material. Una manera de asegurar que el material no se oxida es de trabajar con atmosfera controlada. Sin embargo, algunas atmosferas pueden ser fuentes de contaminación, como el nitrógeno. Para

limitar la contaminación y la oxidación es mejor entonces de utilizar atmosfera inerte. El polvo de acero TWIP es muy sensible frente a la oxidación y entonces usamos una atmosfera de argón. (30)

Temperatura: La temperatura influye principalmente sobre la microestructura del material y sobre los fenómenos de soldadura en frio. Con altas temperaturas hay crecimiento importante de grano y los fenómenos de difusión son más potente, lo que puede amplificar las contaminaciones. En el caso que no se utiliza una atmosfera controlada, influye también sobre la velocidad de oxidación.

1.5. Propiedades de aceros nanoestructurado

Se habla de material nanoestructurado cuando el tamaño de grano de un sólido es del orden del nanómetro, es decir entre 1 y 100nm. Habitualmente, los sólidos policristalinos tienen un tamaño de grano en un rango de 10-300 μ m. Este cambio de la escala micrométrica a la escala nanométrica del tamaño de grano implica grandes cambios de las propiedades físicas, mecánicas y químicas de un material. (31)

Como los tamaños de granos son tan pequeños, un material nanoestructurado tiene un porcentaje volumétrico importante de borde de grano. Los bordes de grano son irregularidades de superficie de la estructura cristalina, que acumulan una cierta energía y que cambian localmente el comportamiento del material. Por ejemplo, estos bordes de grano bloquean las dislocaciones y así dificultan la deformación plástica provocada por deslizamiento de dislocaciones. Con una reducción de tamaño de grano se puede incrementar significativamente la dureza de un material sin cambiar su composición química (cf. Ecuación 1-1). (32)

En la Ilustración 1-13 está esquematizada la estructura de un material nanoestructurado. Se puede apreciar el porcentaje importante de borde de grano (en blanco) frente a la superficie total.

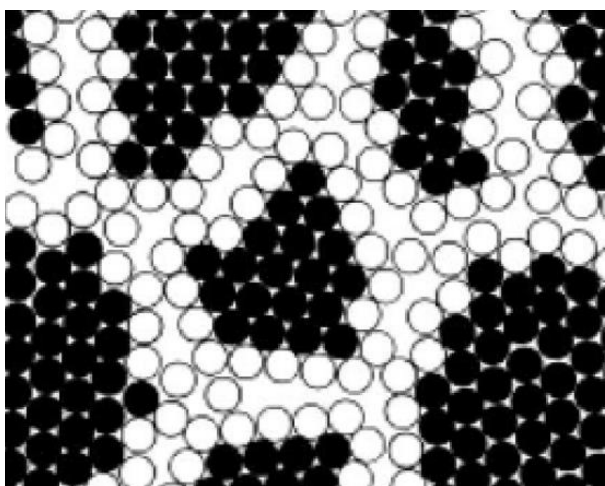


Ilustración 1-13: Esquema de la microestructura de un material nanoestructurado. Los átomos en negro son granos, y los blancos son bordes de granos

Por lo tanto, los materiales nanoestructurados tienen una resistencia mecánica elevada pero poca ductilidad en comparación con materiales convencionales. En el gráfico siguiente (cf. Ilustración 1-14) se dibuja la tensión frente a la deformación obtenidas durante un ensayo de tracción con probetas de hierro que tienen diferentes tamaños de grano. Se han realizado las probetas mediante un proceso de molienda mecánica seguido de una consolidación. Se hacen ensayos de tracción con una velocidad de

deformación lenta (Quasistatic), y con una velocidad alta (Dynamic), pero el efecto del tamaño de grano sobre el comportamiento mecánico del material es más o menos lo mismo, en cualquier caso.

Mirando los ensayos con velocidad de deformación lenta, se observa que la probeta con el tamaño de grano lo más elevado, 20 μm , se deforma hasta 12% sin romperse. La zona elástica es muy reducida, con un límite elástico cerca de 200MPa y se nota un endurecimiento al largo de todo el ensayo.

Por el contrario, la probeta con un tamaño de grano de 80nm alcanza una tensión superior a 2500MPa antes de deformarse plásticamente. La deformación a rotura es cerca de 5% y se observa un corto endurecimiento, seguido de un ablandamiento. En resumen, los materiales nanoestructurados tienen una resistencia muy superior a los materiales convencionales (hasta 10 veces la limite elástica en nuestro ejemplo) pero son frágiles (rotura para una deformación de 5%). (33)

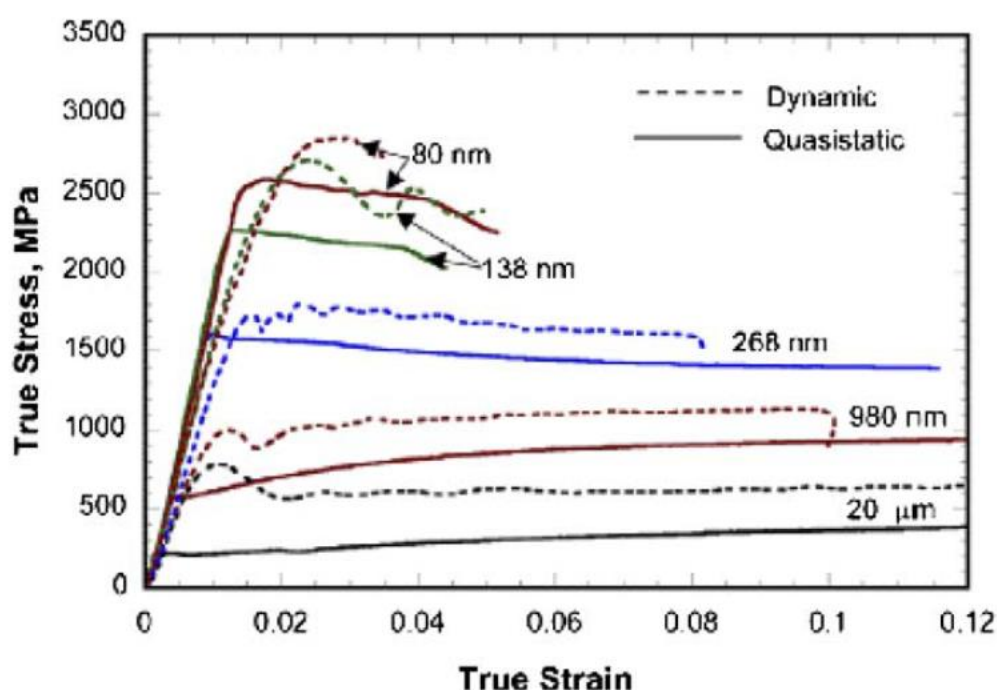


Ilustración 1-14: Curvas tensión/deformación obtenidas durante un ensayo de tracción uniaxial para hierro consolidado (32)

Hay dos rutas posibles para obtener estos materiales: reducir el tamaño de las unidades cristalinas de un sólido policristalino, o crear unidades cristalinas nanométricas por aglomeración de átomos. En nuestro caso, intentamos de afinar los granos por molienda mecánica.

Trabajemos entonces con polvo, que compactamos y sinterizamos después del proceso de molienda. Se debe limitar las temperaturas de sinterización y/o reducir el tiempo de exposición a alta temperatura para limitar el crecimiento de grano y así no perder la disminución del tamaño de grano obtenida por molienda.

En el caso de material obtenido por compactación y sinterización de polvo, la densidad de defectos, especialmente porosidades y uniones deficientes entre partículas, influyen también sobre las propiedades de la pieza másica. Caracterizar con precisión el efecto de la reducción a la escala nanométrica del tamaño de grano es por lo tanto difícil, porque implica conseguir producir una pieza exenta de defectos.

Por ejemplo, en el gráfico siguiente (cf. Ilustración 1-15) se dibuja el límite elástico frente a la densidad conseguida para consolidados de cobre y de paladio. Se trata de la densidad comparada a la densidad teórica de una pieza completamente densa, es decir más o menos el grado de porosidad residual. Se observa que el límite elástico aumenta significativamente con una disminución de porosidad, por ejemplo, de 0,75GP a 1,16GPa para el paladio cuando la densidad cambia de 95% a 98,5%. (33)

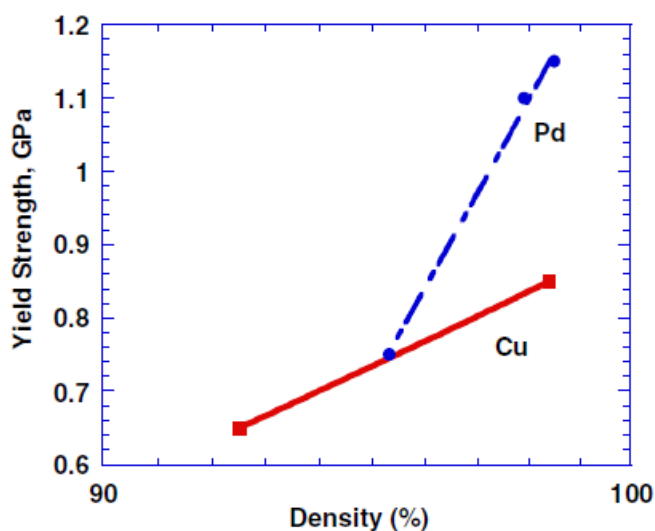


Ilustración 1-15: Límite elástico frente al grado de densificación de cobre y paladio puros

1.6. Antecedentes del grupo

En el grupo de recerca Procomame, se efectuó un primero estudio sobre la fabricación de material nanoestructurado de acero TWIP por molienda mecánica. Se probó diferentes configuraciones de molienda y se mide la dureza del material obtenido. La dureza de un material informa sobre su comportamiento mecánico, y existe una ley empírica que relaciona la dureza con el limite elástico (34):

$$Hv \approx 3 * \sigma_y$$

Ecuación 1-3 : σ_y es el limite elástico y Hv la dureza en Vickers

La composición del polvo utilizado fue Fe-22Mn-1,5Si-1,5Al-0,4C y se trató de un polvo obtenido por atomización en estado líquido. Inicialmente la morfología del polvo es esférica, como se puede apreciar en la ilustración 1-16.

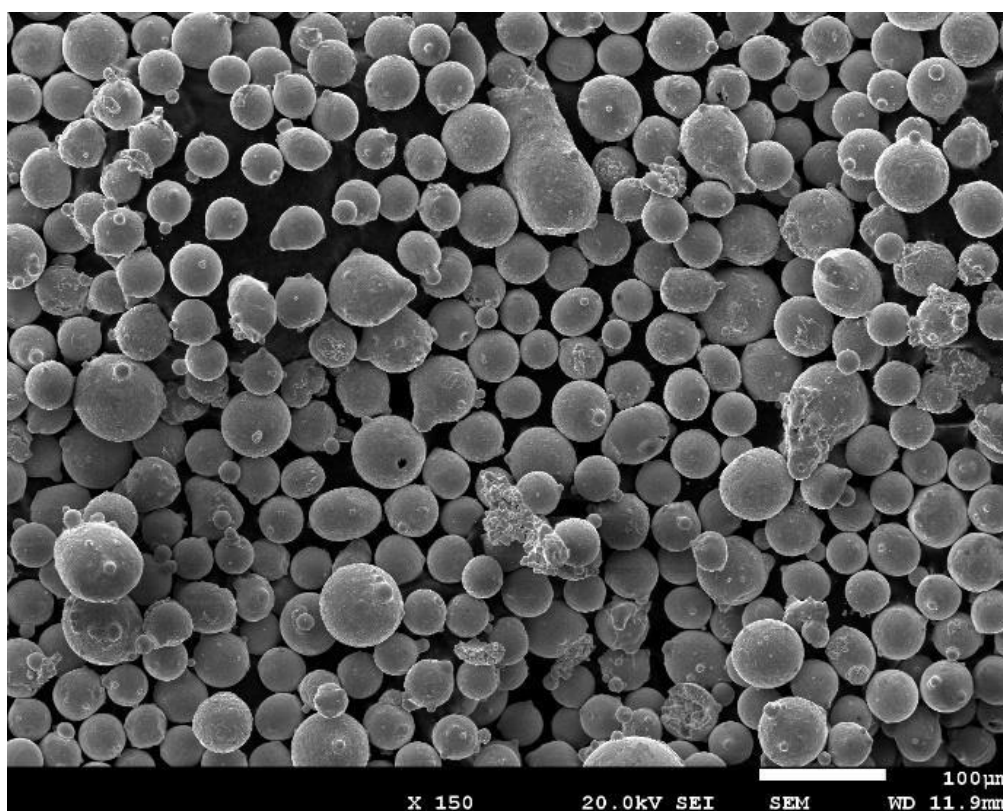


Ilustración 1-16: Morfología del polvo de acero TWIP, de composición Fe-22Mn-1,5Si-1,5Al-0,4C, antes del proceso de molienda

Los parámetros de molienda mecánica empleados fueron los siguientes:

Tipo de contenedor: Contenedores de acero inoxidable (AISI 304) y bolas de acero al cromo (100 Cr 6).

Relación bolas-polvo: una relación de 31,4:1, usando 5 g de polvo y una carga de bolas de 157 g.

Agente de control: una cera tipo Amida, con cantidades de cera desde 0,5 a 2,5% de la masa total de polvo.

Velocidad: La velocidad de rotación usada en el proyecto fue la mínima tratada en trabajos anteriores, 160 rpm, para reducir la posibilidad de soldadura en frío y de contaminación.

Atmósfera: En este proyecto no se utilizó una atmosfera controlada.

Temperatura: Control indirecto mediante periodos de tiempo de pausa durante la molienda. Ciclos de 20 minutos de molienda acompañados de 20 minutos de pausa.

Se probó varios tiempos de molienda, desde 10 horas hasta 25 horas. Una fragmentación significativa del polvo empezó solo con el tiempo de moliendo lo más alto, 25 horas de molienda, y con una cantidad de cera mínima, es decir 0,6%.

La dureza del polvo y de los compactos aumentaban con el aumento del tiempo de molienda y con la disminución de la cantidad de cera añadida, como se puede ver el gráfico siguiente (Ilustración 1-17). Estos resultados parecen lógicos porque incrementar la deformación sufrida por el material, es decir con tiempos de molienda altos y poca cantidad de cera, se aumenta el endurecimiento del polvo.(35)

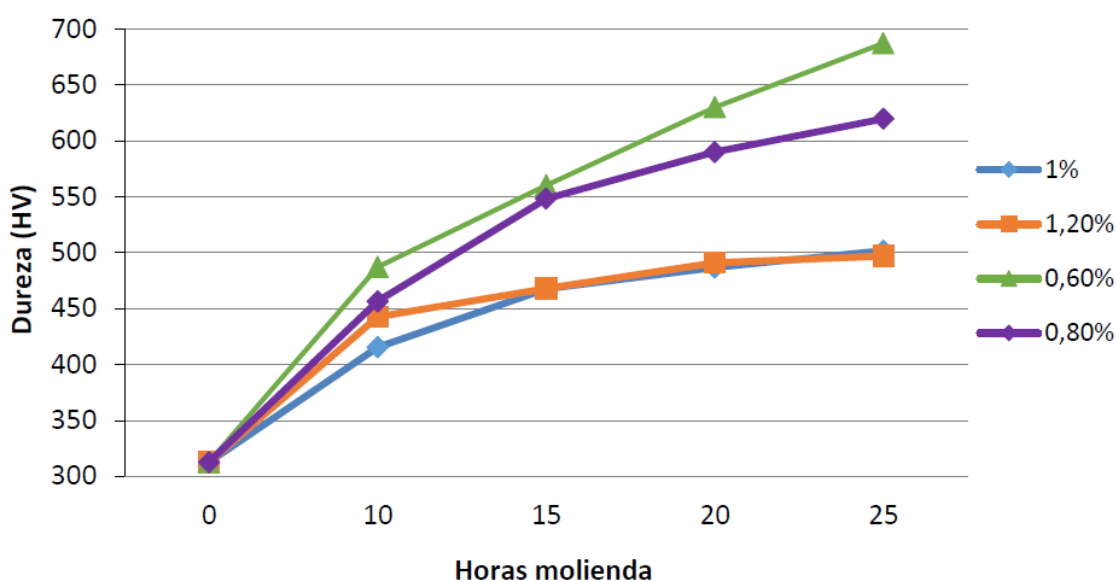


Ilustración 1-17: Dureza de varios polvos de acero TWIP en función del tiempo de molienda y de la cantidad másica de cera empleada(35)

2. Objetivos

En este proyecto, se ha preparado polvo de acero TWIP con diferentes parámetros de molienda con la meta de encontrar las condiciones óptimas para obtener al final un material consolidado con buenas propiedades mecánicas. Se intenta en efecto obtener un material con un límite elástico más alto que el obtenido por compactación sin molienda y al mismo tiempo conservar una cierta ductilidad.

Para la determinación de las condiciones óptimas de molienda se ha elegido variar dos parámetros distintos, el tiempo de molienda, y la cantidad de cera que se añade al polvo antes del proceso de molienda. Se ha trabajado en este proyecto con tiempos de molienda de 20, 30 y 35 horas y con cantidades de cera entre 0,6% y 0,8%.

Determinar las condiciones de consolidación óptimas para este tipo de polvo una vez molido es otro objetivo de este proyecto. Estudios realizados a la par de este proyecto demuestran que, para eliminar el comportamiento frágil a tracción de las piezas consolidadas, la temperatura de tratamiento térmico tiene que ser mucho mayor que para aleaciones de hierro sometidas al mismo proceso de molienda mecánica.

3. Procedimiento experimental

3.1.1. Proceso de molienda mecánica

En este capítulo vamos a presentar los parámetros de molienda empleados en este proyecto. El polvo utilizado es un polvo de composición Fe-22Mn-1,5Si-1,5Al-0,4C obtenido por atomización en estado líquido.

El polvo tiene una morfología esférica como se puede ver en la Ilustración 3-16, con un tamaño de partícula entre 32 μ m y 250 μ m. Una peculiaridad de este polvo es el hecho que algunas esferas están vacías, como se aprecia en la Ilustración 3-2.

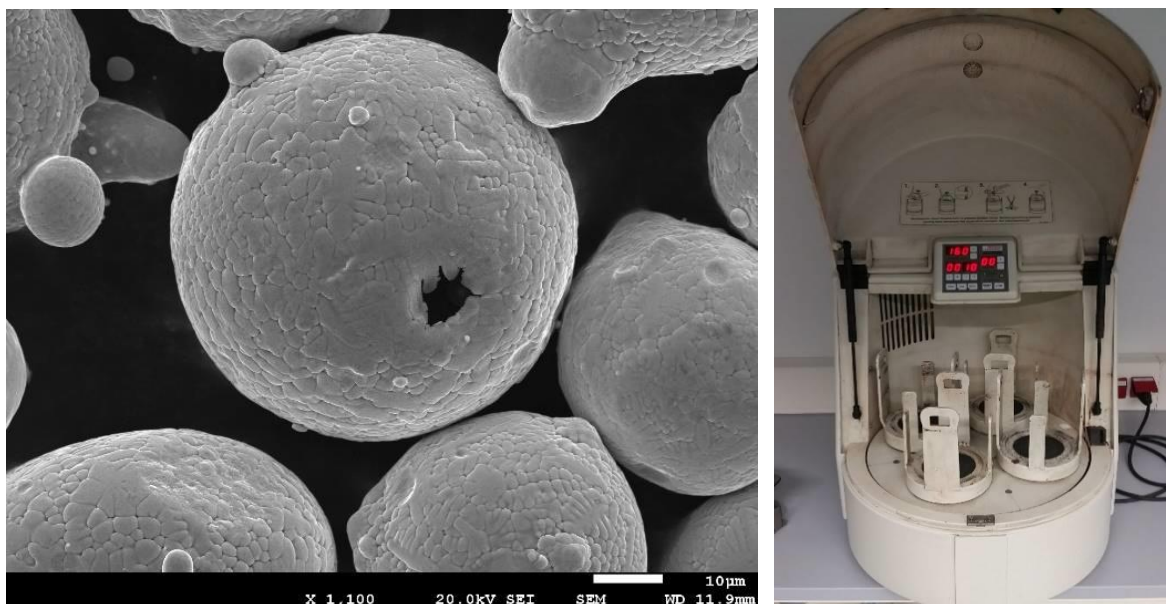


Ilustración 3-1 (a la izquierda): Detalle de una partícula de polvo antes del proceso de molienda. Se nota la morfología esférica y el vacío interior

Ilustración 3-1 (a la derecha): Molino planetario de la marca Fritsch, de tipo Pulverisette 5

Utilizamos un molino planetario de la marca Fritsch, de tipo Pulverisette 5. El molino se encuentra en el laboratorio de procesamiento ligero del edificio I de la EEBE (cf. Ilustración 3-2).

Los recipientes de molienda, o viales, están fabricados en acero inoxidable (AISI 304) y tienen una capacidad de 250mL. Los elementos de molienda son bolas de acero al cromo (100 Cr 6) de 10 milímetros de diámetro.

Introducimos en los viales el polvo mezclado con la cera y las bolas y cerramos los recipientes herméticamente con una tapa. En la tapa hay dos orificios para dos válvulas: una sirve para introducir el Argón y la otra permite la evacuación del aire, lo que permite trabajar con una atmosfera inerte. Es

importante recordar que el polvo es muy sensible frente a la oxidación y a la contaminación, especialmente durante el proceso de molienda donde se genera calor por fricción.

La velocidad de rotación empleada fue de 160 revoluciones por minuto, y los tiempos de molienda variaron entre 20 y 35 horas de molienda (cf. Tabla 3-1). La relación másica bolas/polvo fue de 27/1, y se utilizaron cada vez 40 bolas idénticas. Utilizamos entonces siempre la misma cantidad de polvo, es decir 6g, mezclado con 0,6% o 0,8% en masa de cera, el agente de control. Se trata de una cera EBS (Etilen bis Esteramida), específica para procesos pulvimetalúrgicos.

Para equilibrar la máquina, la cargamos siempre con dos recipientes en una disposición simétrica. Para evitar el sobrecalentamiento de los materiales, paramos cada vez la maquina durante 30 minutos después de 30 minutos de molienda. Se ha preparado seis tipos de polvos con diferentes combinaciones de estos parámetros, utilizando tres tiempos de molienda diferentes para las dos cantidades de cera escogidas.

Todos los otros parámetros de molienda, como la relación de masa polvo/bolas, la velocidad de rotación, el tamaño de bola, quedan fijados. Se utiliza los resultados antecedentes del grupo para fijar estos parámetros, siempre con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la pieza obtenida por compactación del polvo molido.

Tabla 3-1: Resumen de los diferentes tipos de polvo preparado

Tiempo de molienda (horas)	20	20	30	30	35	35
Porcentaje másico de cera	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8

Después de la molienda, extraemos el polvo de los viales en una cámara con atmosfera controlada, en la que se genera una atmósfera de nitrógeno, para evitar la oxidación del polvo. Guardamos el polvo en pequeños viales de vidrio que cerramos herméticamente con una tapa y con un film de parafina (cf. Ilustración 3-4).



Ilustración 3-3 : Izquierda: Glovebox, cámara con atmosfera de nitrógeno. Derecha: Vial sellado con parafina.

3.1.2. Proceso de consolidación

Para obtener piezas másicas a partir del polvo molido, debemos primero consolidar el polvo. Hacemos la consolidación del polvo en dos etapas, un primer paso de compactación en frío y seguidamente una consolidación en tibio.

Compactación en frío:

La primera compactación en frío permite de dar la forma de disco al polvo, llenando los espacios vacíos entre las partículas gracias a desplazamiento y deformación de partículas. Se realiza la compactación con una prensa uniaxial clásica que se ubica en uno de los laboratorios de la EEBE (cf. Ilustración 3-5Izq.). En esta etapa, la carga utilizada es de 10 toneladas, y el tiempo de aplicación es de 30 minutos. A fin de mejorar la densificación, se añade al polvo 3% de cera en peso. En efecto, esta cera orgánica actúa como lubricante entre las partículas, reduciendo la fricción entre ellas y las paredes del molde y así permitiendo a las partículas llenar los espacios vacíos.

Para la compactación utilizamos un molde cilíndrico hueco que permite producir compactos con una forma de disco de 10 mm de diámetro. La presión se aplica gracias a una prensa y mediante un punzón, que empuja sobre el polvo. Del otro lado del molde, hay un contrapunzón, que soporta la presión aplicada. Con la finalidad de no dañar las prensas o los punzones y asegurar una aplicación perpendicular de presión, colocamos discos del mismo material que el molde entre los punzones y las

mordazas de la prensa. Todos los elementos del molde están hechos de acero ICO2800, un material que tiene alta resistencia mecánica a temperaturas inferiores a 700°C.

Según los trabajos anteriores del grupo, la densidad final d de un compacto es aproximadamente 7,4g/cm³. Queremos obtener después de la compactación discos con un espesor e alrededor de 1,3mm. Un pequeño cálculo da una aproximación de la cantidad de polvo m a introducir en el molde, en nuestro caso, 0,82g.

$$m = d * V = d * e * \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

Ecuación 3-1: Cálculo de la masa m de polvo a introducir en el molde. V es el volumen del compacto, D su diámetro, e su espesor y d su densidad

Para disminuir la fricción con de los punzones con el molde, se aplica un lubricante, una grasa de disulfuro de molibdeno, sobre los punzones. En la imagen siguiente (cf. Ilustración 3-4) se puede apreciar el molde y los punzones empleados y un compacto.

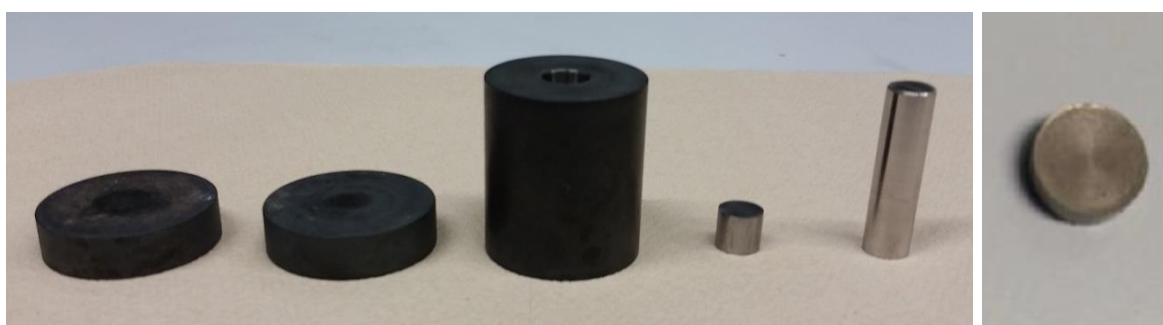


Ilustración 3-4: De izquierda a derecha: las mordazas de compactación, el molde, un contra punzón y un punzón de acero ICO2800. Derecha: un compacto de polvo TWIP

Sin embargo, la resistencia de la pieza obtenida después de la compactación en frío es muy baja, por causa de falta de unión entre las partículas. Se trata de hecho de una pieza en verde. Para empezar el proceso de creación de uniones metalográficas, debemos trabajar a temperaturas más alta.

Consolidación en tibio:

Para conseguir la unión metálica, se realiza un proceso en tibio, con una temperatura de quinientos grados Celsius. Se trata de la temperatura máxima con la cual podemos trabajar con los moldes sin tener problemas de fluencia a las presiones de compactación requeridas.



Ilustración 3-5: Izquierda: Prensa uniaxial utilizada para la compactación en frío. Derecha: INSTRON 8501 equipado con un horno de radiación

La máquina utilizada es la INSTRON 8501 (cf. Ilustración 3-5der.), que permite hacer varios tipos de ensayos. En nuestro caso utilizamos solo la función de prensa. La pieza en verde queda en el molde y se aplica la presión de la misma manera que durante la etapa anterior, es decir de manera uniaxial y según una única dirección sobre el punzón.

El molde se coloca dentro de un tubo de cuarzo, sellado con lana de vidrio a sus extremidades. Alrededor del tubo, hay un horno de radiación que permite aportar el calor. Como trabajamos con una temperatura bastante elevada, debemos de nuevo proteger nuestro material frente a la oxidación y/o contaminación, entonces introducimos Argón dentro del tubo durante todo el proceso.

Se utiliza los mismos parámetros de compactación para cada muestra, es decir una tensión de compresión de 1145MPa mantenida durante una hora a 500°C (cf. Ilustración 3-6). La fuerza correspondiente es de 89,93kN y la velocidad de carga es de 5kN/minuto. El propio ensayo solo empieza cuando se alcanza la fuerza de mantenimiento.

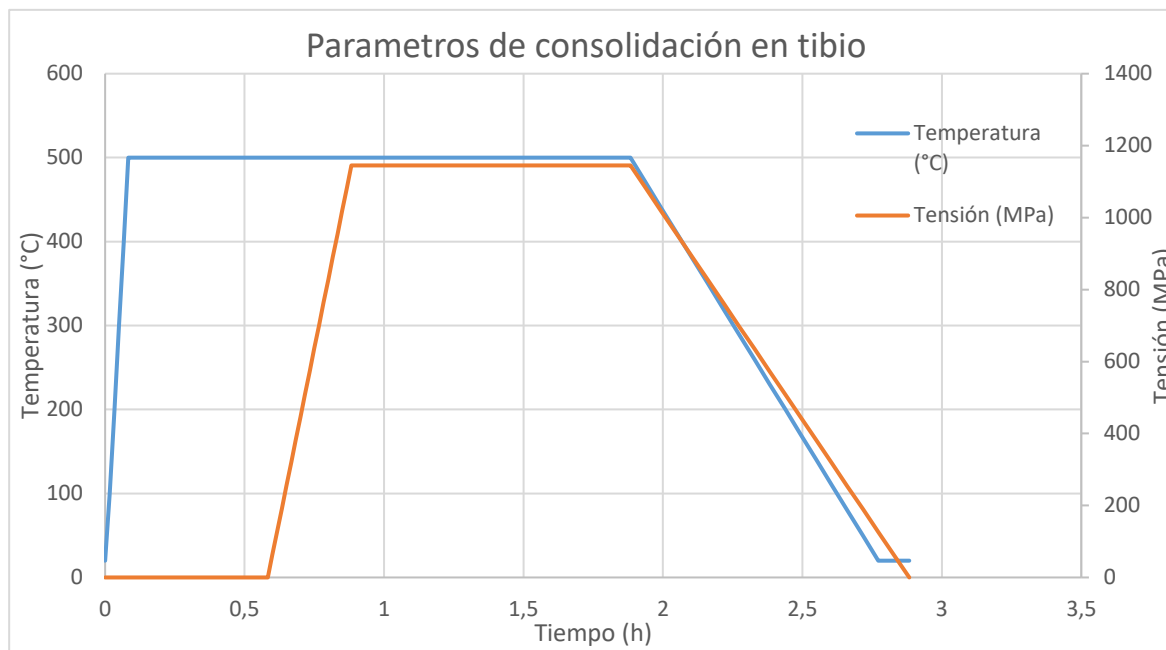


Ilustración 3-6: Gráfico de los parámetros empleados de consolidación en tibio

La velocidad de calentamiento es de 100°C/minuto, y mantenemos la temperatura a 500°C durante 30 minutos antes de empezar la compactación. El objetivo es de homogeneizar la temperatura del molde y de la pieza en verde y dar tiempo para que se acabe la dilatación del equipo. En efecto, por causa de esta dilatación, el polvo es comprimido y hay que compensar esta compresión antes de iniciar el ensayo. Esto asegura un buen control de la presión aplicada durante el proceso.

A partir de 300°C, la cera añadida se volatiliza. Resulta una pieza con una cierta porosidad que cambia según la cantidad de cera empleada. En algunos casos, También puede quedar trazas de ceniza de la cera carbono en alguna zona. Esta ceniza es rica en carbono y en ocasiones se pueden detectar valores anormalmente altos de carbono en ensayos cuantitativos de composición.

Una vez finalizado el proceso, se apaga el horno y se retira la carga aplicada, dejando que el molde enfríe a temperatura ambiente dentro del horno, todavía bajo condiciones de atmósfera controlada. La extracción del compacto una vez terminado el proceso de consolidación en tibio se realiza en la misma prensa manual, aplicando presión sobre los punzones para extraer el compacto.

Durante la compresión, las partículas se deforman y se mueven para llenar los poros y dar una pieza másica. Según la consolidación alcanzada, el espesor de los compactados varía entre 1 y 2mm. Se realizan cuatro compactos de cada tipo de polvo.

Aunque la temperatura es más elevada que en la compactación en frío, las uniones que se crean son bastante débiles. En ensayos paralelos con polvo molido de la misma composición, se observó que los compactos consolidados en tibio a 500°C eran demasiado frágiles para mostrar deformación plástica

en los ensayos de tracción, y que se debían realizar tratamientos térmicos a temperaturas muy elevadas, próximas a las temperaturas de sinterización, para conseguir uniones entre las partículas más fiables.

3.1.3. Tratamientos térmicos

Para obtener una pieza másica con una buena resistencia a partir de un compacto de polvo, se procedió a realizar una sinterización. Se trata de un mantenimiento a temperatura elevada, lo que permite unir fuertemente las partículas mediante procesos de difusión. En el caso ideal, se obtiene al final de la sinterización un material completamente denso, es decir un material donde las partículas originales no se pueden distinguir (cf. Ilustración 3-7).

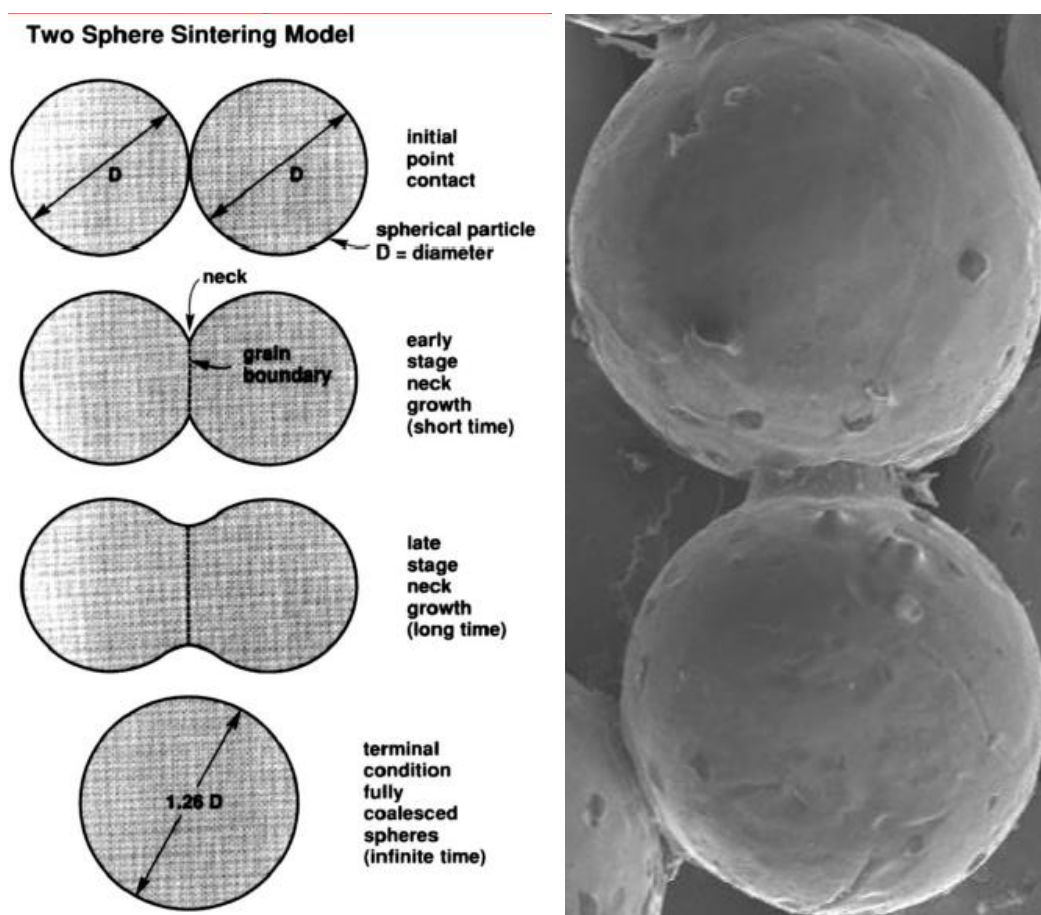


Ilustración 3-7: Izquierda: Esquema del proceso de sinterización. Derecha: Micrografía electrónica de una unión entre dos partículas. (A brief introduction of the POWDER METALLURGY technology, J.A Calero)

Con temperaturas más elevadas, las uniones entre partículas son mejores, pero al mismo tiempo hay un crecimiento de granos y el material es más sensible frente a la oxidación. Entonces se debe hacer un compromiso y buscar el valor óptimo de temperatura. Para hacer esto, se prueban dos temperaturas diferentes, 1200°C y 1100°C. El tiempo de mantenimiento utilizado es de una hora, y la velocidad de calentamiento es de 10°C por minuto.

A la hora de trabajar con temperaturas más elevadas, la oxidación ocurre más rápidamente y entonces para proteger nuestro material de la oxidación, se trabajó con una atmosfera controlada de Argón. La manera más efectiva de conseguirlo es encapsular el compacto en un tubo de cuarzo dentro de lo cual introducimos el Argón (cf. Ilustración 3-7).

No se puede trabajar con un flujo de Argón que circula dentro del horno como en la etapa de compactación en tibio. La capsula asegura una mejora protección del compacto, ya que se trata de una atmosfera completamente sin oxígeno y que queda cerrada herméticamente.

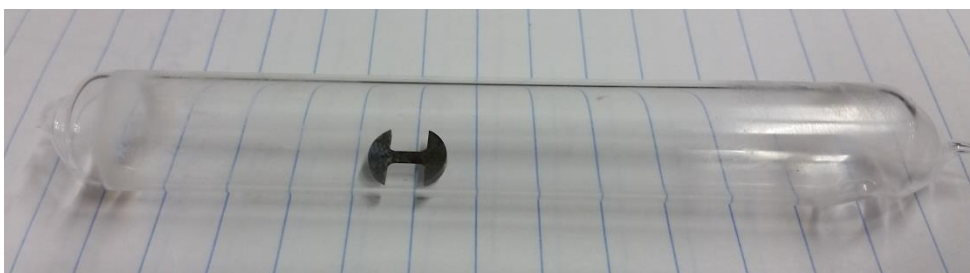


Ilustración 3-7: Capsula hermética de vidrio de Quarzo. En el interior, una atmosfera de Argón y una probeta de microtracción.

3.1.4. Caracterización mecánica del polvo

A fin de determinar el grado de densificación obtenido después de la consolidación en tibio, procedimos a un cálculo de densidad relativa. Se trata de medir de manera precisa la masa y las dimensiones de un compacto y calcular la densidad correspondiente. Hemos visto en la introducción que las propiedades mecánicas de piezas realizadas por procesos de Pulvimetalurgia dependen fuertemente de la porosidad residual (cf. Ilustración 3-15).

Para caracterizar el comportamiento mecánico del polvo y de los compactos, hacemos medida de microdureza y ensayos de microtracción.

Microdureza polvo molido

Una manera de estimar el endurecimiento provocado por el proceso de molienda mecánica es medir la dureza. Como el tamaño de partícula es muy pequeño, utilizamos un equipo que permite hacer ensayos de micro-dureza, es decir medidas de dureza sobre una superficie del orden de decenas de micrómetros.

Antes de hacer la propia medida, se debe preparar la superficie de trabajo. Se trata de lijar y pulir esta superficie hasta obtener una superficie completamente plana, sin defectos como arañazos o poros. Para facilitar esta operación, impregnamos primero el polvo en baquelita para obtener una muestra que se puede manipular con las manos.

Utilizamos una máquina Labopress-3 y resina de baquelita en forma de polvo. Se pone el material de estudio dentro de la máquina y se añade la resina de baquelita por encima. Cerramos con una tapa y se presiona con 10kN sobre el apilamiento manteniendo la temperatura a 210°C hasta que la baquelita polimeriza, es decir alrededor de 5min, y después se enfría durante 2 minutos. Al final se obtiene una pieza densa, con el polvo de acero incrustado sobre una cara de la baquelita. (cf. Ilustración 3-8)

Utilizamos una pulidora de marca Mecapol (cf. Ilustración 3-8), un aparato que consiste en un disco rotativo sobre el cual se pega un papel de lija. Se empuja la muestra sobre el papel de lija en rotación y se mantiene así un rato. Giramos la pieza 90° periódicamente para quitar todas las marcas. Se puede lubricar el papel de lija con agua, lo que permite quitar los residuos de pulido.



Ilustración 3-8: De izquierda a derecha: Embutidor Labopress-3, pulidora Mecapol y muestra de polvo embutida en baquelita

Utilizamos durante el proceso papel de lija con grano cada vez más fino, lo que permite eliminar los arañazos más pequeños. Acabamos el pulido con un paño especial sobre lo cual pulverizamos una suspensión de diamante.

En estas últimas etapas los elementos abrasivos son partículas de diamante con un tamaño de $6\mu\text{m}$ y al final de $1\mu\text{m}$. El lubricante empleado es esta vez etanol. Después de estas etapas de preparación, las superficies de los granos de polvo incrustados en baquelita son limpias, sin marcas o arañazos y así listas para hacer la medida de micro-dureza.

Hay varias maneras de medir la dureza de un material. Una manera muy empleada con aceros y que hemos elegido es el ensayo Vickers. Se trata de presionar con una fuerza dada y durante un tiempo sobre el material con una pirámide de diamante que tiene dimensiones conocidas. El material se deforma localmente por causa de la presión aplicada y la marca residual depende entonces de las propias propiedades de deformación del material.

La forma de la marca es el negativo de la pirámide, y medir sus dimensiones en particular las diagonales, permite estimar la resistencia del material a la deformación, es decir su dureza (cf. Ilustración 3-9).

Hay una formula (cf. Ecuación 3-2) que relaciona la fuerza empleada F y las dimensiones de las huellas $D1$ y $D2$, y que da un valor que traduce directamente la dureza. La unidad de este valor, con este ensayo específico, es la dureza Vickers y se denota Hv . La relación empleada es la siguiente:

$$Hv = \frac{1,8544 * F}{D1 * D2}$$

Ecuación 3-2: Dureza Vickers Hv en función de la fuerza aplicada F y de las dos diagonales de la huella $D1$ y $D2$

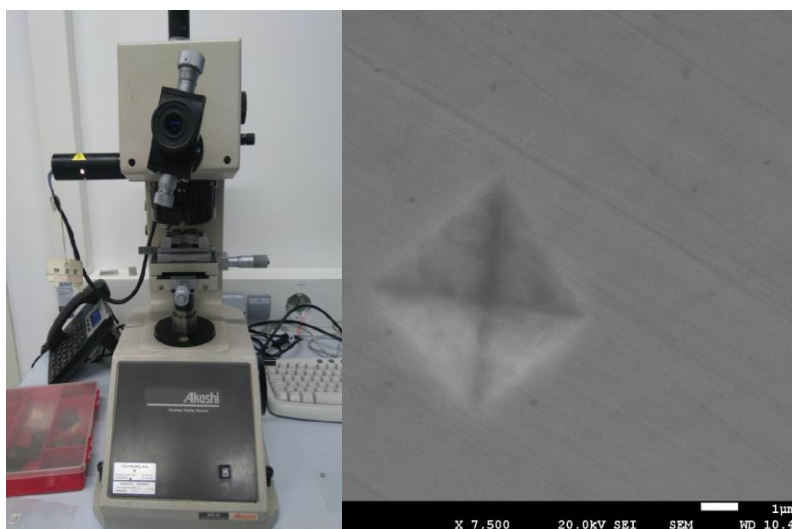
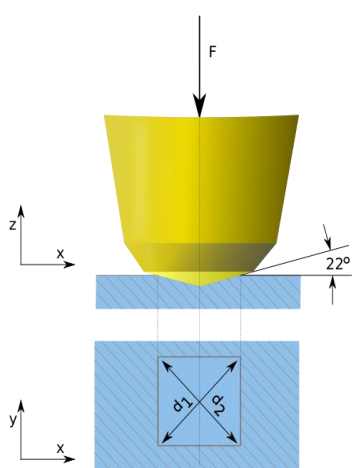


Ilustración 3-9: De izquierda a derecha: Esquema del principio del ensayo Vickers; Microdurómetro Akashi; Micrografía electrónica de una huella de microdureza.

La máquina utilizada es el microdurómetro Akashi (cf. Ilustración 3-9), que se encuentra en un laboratorio de la EEBE. Se trata de un microscopio óptico, con dos aumentos, y equipado con un indentador con una punta de diamante calibrada para ensayos Vickers. Se puede elegir la carga deseada, el tiempo de aplicación, y la ubicación de la medida. Se mide las diagonales de la marca directamente con el durómetro, mediante un tornillo graduado que da la distancia entre dos líneas paralelas visualizadas en el visor del microscopio.

Hacemos series de 10 medidas válidas para cada tipo de polvo con una carga de 10g y un tiempo de indentación de 15s. Una medida se puede considerar válida si la marca no cae sobre un defecto o demasiado cerca de los bordes de una partícula, o de una otra marca.

Dureza de piezas consolidadas

Aunque la caracterización de los polvos refleja el efecto de la molienda mecánica sobre las propiedades del material, trabajamos al final con piezas másicas. Queremos entonces conocer el comportamiento de la pieza consolidada. Para hacer esto procedimos a medidas de durezas y ensayos de tracción sobre los compactos.

La preparación de los compactos para la medición de dureza es exactamente igual a la que hicimos para los polvos excepto la impregnación en baquelita, que no es requerida con material de este tamaño. Es decir, lijar y pulir hasta obtener una superficie limpia y después hacer marcas con el durómetro y medir sus dimensiones.

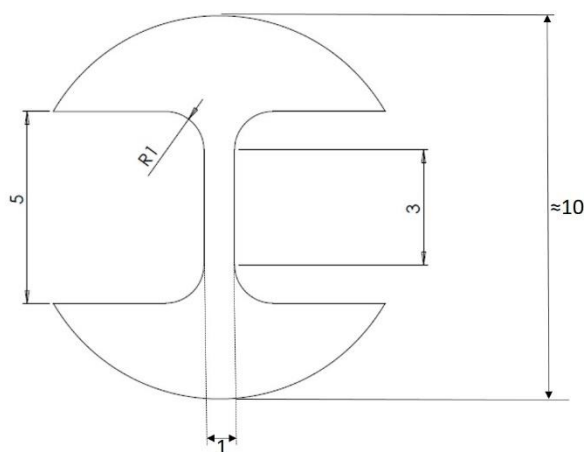
Hacemos diez medidas de dureza por compacto, repartidas sobre las dos diagonales del compacto. La carga empleada es de 200g y el tiempo de indentación de 15s.

Hacemos las medidas de dureza sobre las dos caras de cada compacto. Observamos que la cara superior siempre tiene una dureza superior. Esta particularidad se puede explicar por el hecho que utilizamos una prensa uniaxial, y entonces que la compactación es más importante en la cara donde se aplica efectivamente la presión, y que se pierde un poco de esta tensión, especialmente por fricción, al otro extremo del molde. La diferencia de dureza medida da entonces una idea de la homogeneidad del proceso de compactación y permite estimar su cualidad.

Hay también diferencias de durezas entre medidas de una misma cara, según la ubicación de la marca. Por ejemplo, se puede que el indentador toca un borde de grano, un posible defecto o la zona de unión entre dos partículas, y entonces que la dureza cambia por causa de estos cambios estructurales y/o químicos.

Microtracci3n

Las probetas de tracci3n se cortan dentro de los compactos. La mecanizaci3n de estas probetas se efectúa en la Fundaci3n CTM Centre Tecnol3gic mediante electroerosi3n por corte por hilo. Las probetas deben ser dise±ado tal que podemos medir con exactitud las propiedades del material durante el ensayo de tracci3n (cf. Ilustraci3n 3-10).



Ilustraci3n 3-10: Croquis de una probeta de microtracci3n

La probeta debe tener dimensiones precisas y una parte central delgada calibrada (en nuestro caso con una longitud de 3mm) donde se localizará la deformaci3n plástica. Es importante que toda la deformaci3n se ubica en esta parte delgada porque se trata de la única parte sometida a pura tracci3n. Se mide el espesor, ancho y longitud de la zona calibrada antes del ensayo.

Hacemos los ensayos de microtracci3n gracias a un aparato de la marca Deben. La probeta debe ser colocada correctamente en las mordazas para evitar los problemas de deslizamiento durante el ensayo (cf. Ilustraci3n 3-11). Las mordazas se desplazan con una velocidad constante para estirar la probeta, y se mide al mismo tiempo la fuerza instantánea requerida para deformar la muestra.

La velocidad de estiramiento debe ser bastante lenta primero para evitar un eventual calentamiento local y segundo para garantizar la reproductibilidad del ensayo. En nuestro caso hacemos los ensayos con un desplazamiento de mordazas de 0,2 mm/minuto. La máquina es conectada a un ordenador que registra los datos del ensayo (fuerza y desplazamiento).

La explotación de los datos del ensayo permite conocer el comportamiento mecánico de la probeta, en particular su límite elástico y su deformación máxima. En la imagen siguiente (cf. Ilustración 3-11) se puede observar la curva esfuerzo-deformación de un acero estándar. La tensión refiere a la fuerza aplicada F dividida por la superficie de la probeta sometida a tracción S , es decir $\sigma = F/S$. La deformación ϵ se refiere a la diferencia entre la longitud instantánea y la inicial, dividida por la longitud inicial $\epsilon = \Delta L/L_0$. El límite elástico σ_{ys} es definido como la tensión máxima de la zona elástica, es decir de la zona donde las deformaciones son todavía reversibles.

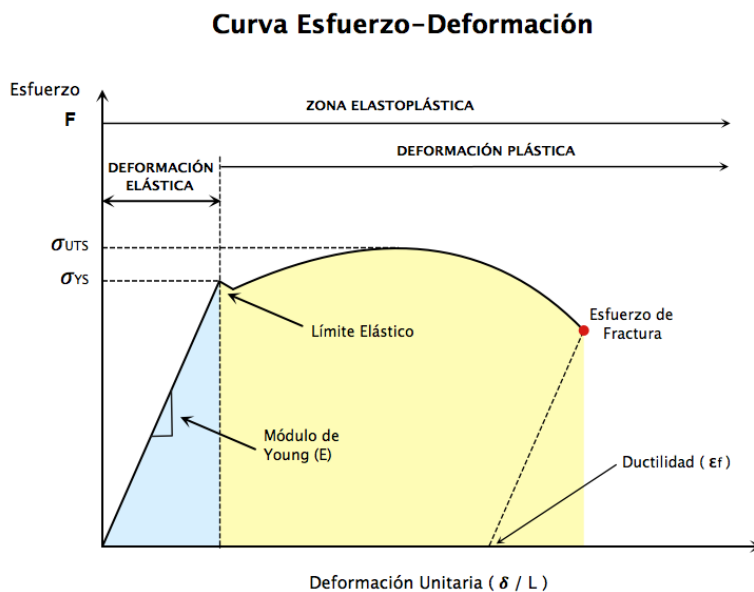


Ilustración 3-11: Curva esfuerzo/deformación
 Valdés Rodríguez, Ofelia & Andrade José, Tejero & Valle, Del & Martínez Alberto, Servín & Muñoz, Gamboa. (2014).

Debido a la alta resistencia de las probetas, las mordazas también se deforman elásticamente. Entonces los valores de fuerza y desplazamiento de las mordazas registrados por el programa se deben corregir tomando como base el valor de módulo elástico del material.

3.1.5. Caracterización microestructural

Mirando los compactos con un microscopio electrónico de barrido, podemos observar el relieve de la superficie de trabajo. Por ejemplo, con nuestro material podemos todavía diferenciar algunas partículas de polvo y ver algunos poros, defectos típicos de la Pulvimetalurgia. Sin embargo, no se puede observar la microestructura del material, en particular los límites y morfologías de granos. Para ello se debe realizar un ataque químico que permita revelar el límite de grano. Para la austenita que se forma en este tipo de aleaciones TWIP Fe-Mn, se realiza un ataque electroquímico. Ensayos realizados en anteriores trabajos han mostrado que el material molido es muy reactivo y la caracterización metalográfica por esta vía es muy complicada.(35)

Debido a ello, en este trabajo se utiliza una técnica complementaria de la microscopía electrónica, que se llama difracción de electrones por retrodispersión o EBSD (Electron BackScatter Diffraction) y que permite estudiar la estructura cristalina.

El material debe ser pulido perfectamente pulido para mejorar la calidad de la medida. Lijamos y pulimos primero el material como para la microdureza y seguimos luego el pulido con partículas de Silicio con un tamaño de $0,03\mu\text{m}$ para afinar el pulido. Para limpiar la superficie pulida sumergimos esta última en etanol absoluto y aplicamos ultrasonidos a fin de quitar todas las partículas e impurezas incrustadas en la superficie.

Colocamos después la muestra dentro de la cámara vacía del microscopio electrónico. Enviamos un haz de electrones sobre un punto del material con un ángulo particular. En estas circunstancias, algunos de los electrones penetran con poca profundidad el material y después salen de este último. Se trata del fenómeno llamado retro dispersión.

Cuando la longitud de las ondas asociadas a los electrones es del mismo orden que los espacios entre los planos cristalinos, hay interferencias que pueden ser aditivas o destructivas (cf. Ilustración 3-13). Una interferencia aditiva da un máximo de intensidad en una dirección 2θ cuando se cumple la ley de Bragg. Se trata de una relación entre la longitud de onda difractada λ , el ángulo entre la muestra y el haz θ , y la distancia d entre dos planos cristalinos paralelos:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

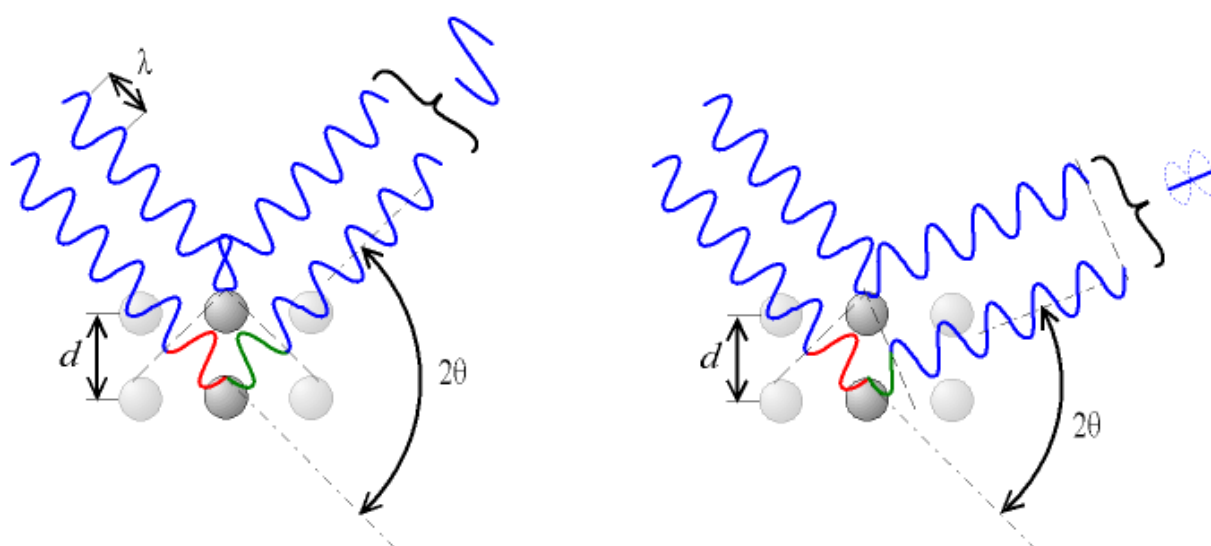


Ilustración 3-13: Esquemas de interferencias aditivas (izquierda) y destructivas (derecha) de ondas difractadas por planos cristalinos. (3-5CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32791>)

La distribución de las intensidades, máximas o mínimas representa el fenómeno de difracción. Los electrones interactúan entonces con la estructura cristalina y después se escapan del material en una dirección determinada. Colocando una placa sensible a los impactos de electrones y fosforescente en esta dirección, podemos recuperar una imagen de la dispersión de los electrones. Las imágenes se transmiten a un ordenador mediante un sensor de imagen, que permite cambiar las señales luminosas en señales eléctricas.

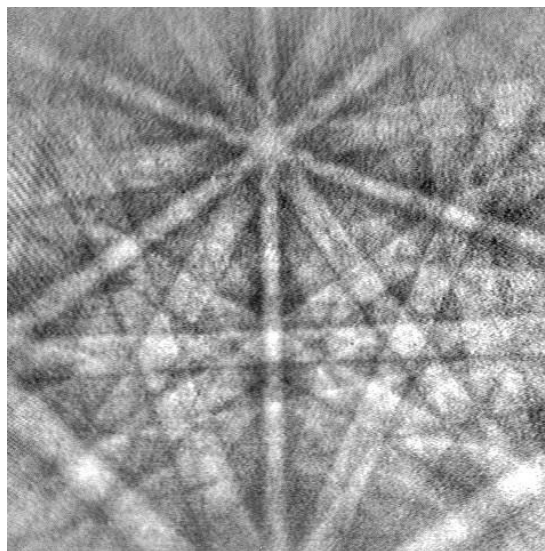


Ilustración 3-14: Figura de difracción de electrones obtenida por EBSD. Se observa varias líneas, las líneas de Kikuchi. A cada línea corresponde un plano cristalino que difracta los electrones.

Aquí hay una figura de difracción (cf. Ilustración 3-14) obtenida mediante esta técnica. Se puede relacionar cada banda con un plano cristalino concreto. Hay una superposición de varias líneas, lo que significa que varios planos difractan los electrones. Estas líneas se llaman las líneas de Kikuchi. El estudio de la dispersión de estas líneas permite deducir la fase y la orientación cristalina observada.

La técnica es entonces basada en la difracción y retrodispersión de unos electrones con planos cristalinos concretos del material. El análisis de la dispersión de estos electrones informa sobre la estructura cristalina del punto considerado. Mirando varios puntos de la superficie, con un paso elegido, podemos así hacer una cartografía de la estructura del material.

En nuestro caso utilizamos la técnica para determinar los tamaños de grano de nuestro material. Si no hay una diferencia en las orientaciones cristalinas de varios puntos, se considera que estos puntos pertenecen al mismo grano. En el caso contrario, y según la diferencia de orientación, el programa lo interpreta como granos distintos, subgranos, o maclas.

4. Resultados

4.1.1. Molienda mecánica: evolución morfología y dureza del polvo

La morfología del polvo y sus propiedades evolucionan durante el proceso de molienda por causa de las deformaciones, roturas y soldaduras. La morfología, inicialmente esférica, se puede observar con un microscopio electrónico de barrido, o SEM (Scanning Electron Microscope), como se puede ver en la ilustración 4-1.

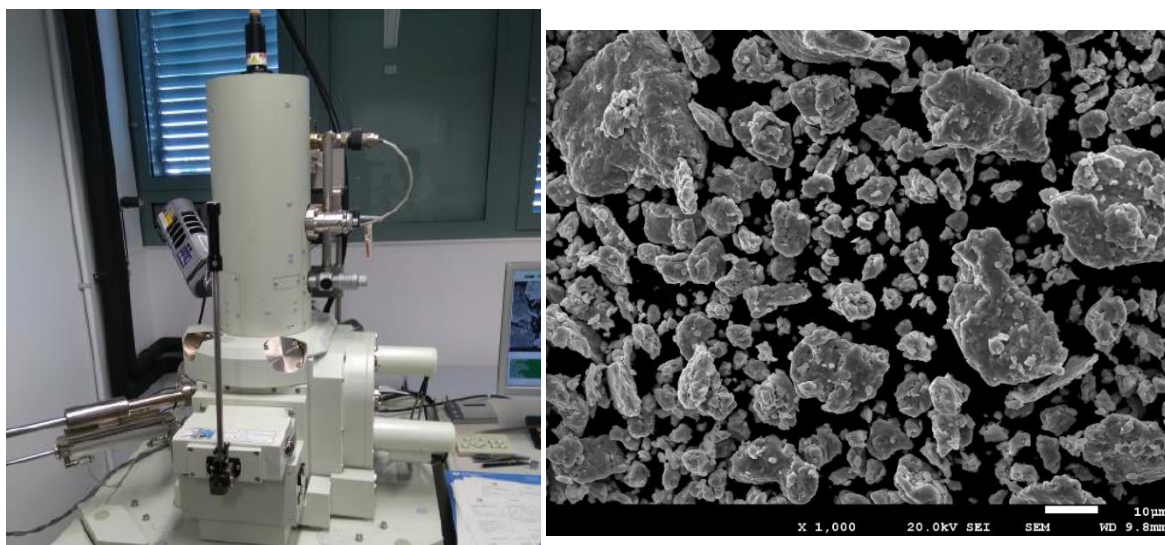


Ilustración 4-1: Microscopio electrónico de barrido, SEM

Ilustración 4-2: Micrografía electrónica del polvo de 0,6% de cera, después 30 horas de molienda. Se aprecia la dispersión de tamaño de partículas.

Durante el proceso de molienda, las esferas se aplanan por causa de los impactos contra las bolas y el recipiente. Obtenemos así partículas que tienen la forma de placa gruesa. Siguiendo la molienda, estas placas se afinan y con las condiciones adecuadas empiezan a romperse. Se obtiene en este último caso generalmente una mezcla de partículas pequeñas con variadas formas y partículas grandes que no se han roto ya (cf. Ilustración 4-2).

En las imágenes siguientes (cf. Ilustraciones 4-3, 4-4 y 4-5) se puede observar la evolución de la morfología del polvo con el tiempo de molienda y según la cantidad de cera añadida. Estos dos parámetros actúan de manera inversa sobre el grado de aplanamiento y de rotura de las partículas.

Se nota así que el aplanamiento de las partículas es generalmente más importante con tiempos de molienda altos, como se puede ver comparando las ilustraciones 4-3b y 4-5b. Con un tiempo más alto, los golpes de las bolas contra el polvo son más numerosos, y entonces se entiende que el aplanamiento es más significativo.

Por un mismo tiempo de molienda, un porcentaje de cera inferior da placas más finas, lo que se puede explicar por el hecho que la energía transmitida al polvo es mayor. Además, la proporción de partículas pequeñas obtenidas por rotura se incrementa también con una disminución de la cantidad de cera y/o con un incremento de tiempo de molienda, como se puede apreciar comparando las ilustraciones 4-3 y 4-5.

Sin embargo, tenemos un caso especial, el polvo con un 0,6 de cera y molido durante 30 horas. Este polvo presenta la morfología la más fragmentada, mucho más que el polvo obtenido con la misma cantidad de cera y con 35 horas de molienda. Este resultado es difícil de explicar, y sería interesante de reproducir el proceso a fin de verificar si se trata de una anomalía o no.

Esta morfología muy fragmentada informa que el proceso de molienda funcionaba bien con estos parámetros. Se recuerda que la meta del proyecto es de encontrar una manera de deformar severamente el material para endurecerlo. La rotura avanzada de las partículas iniciales traduce una deformación sufrida elevada, y entonces este polvo es el más prometedor en relación con nuestro objetivo.

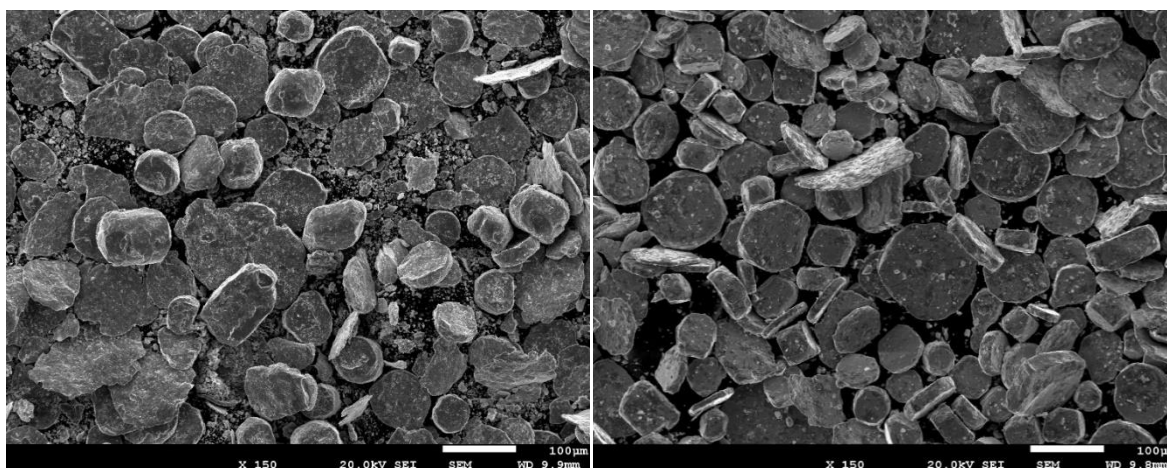


Ilustración 4-3: Polvo obtenido después de 20 horas de molienda, con 0,6% de cera a la izquierda (a) y con 0,8% de cera a la derecha (b)

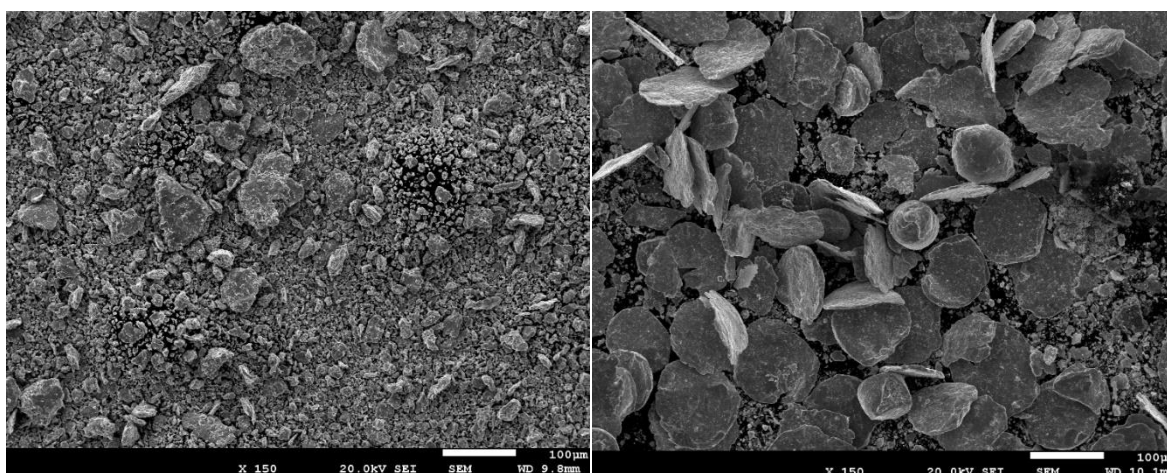


Ilustración 4-4: Polvo obtenido después de 30 horas de molienda, con 0,6% de cera a la izquierda (a) y con 0,8% de cera a la derecha (b)

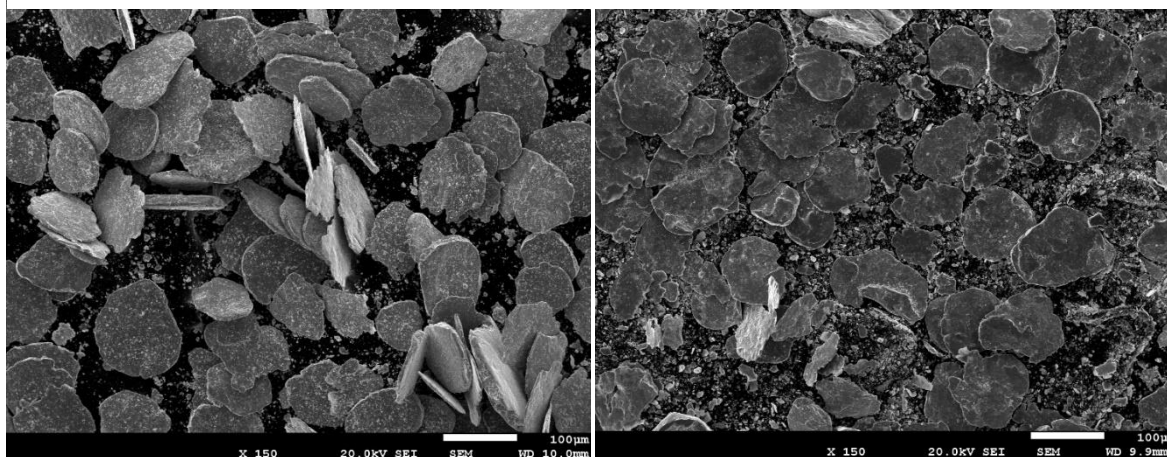


Ilustración 4-5 Polvo obtenido después de 35 horas de molienda, con 0,6% de cera a la izquierda (a) y con 0,8% de cera a la derecha (b)

En paralelo de los cambios morfológicos sufridos por el polvo, hay unos cambios de propiedades. Por causa de la deformación severa, se afina la microestructura y se observa un endurecimiento. El endurecimiento sufrido por causa del proceso de molienda se puede apreciar mediante medidas de durezas sobre el polvo.

Hemos medido la dureza de polvos molidos con diferentes tiempos de molienda y cantidad de cera y hemos dibujado los resultados en los gráficos siguientes. La diferencia entre los dos gráficos es la manera de medir las diagonales de las marcas asociadas al ensayo Vickers. En un caso utilizamos directamente el microscopio óptico integrado al durómetro. En el otro caso utilizamos un microscopio electrónico de barrido para medir las dimensiones de las marcas con una mejor precisión.

El tamaño de las partículas es tan reducido que debemos utilizar la carga mínima posible del durómetro para obtener una marca la más pequeña posible. En efecto, la marca debe ubicarse lejos de los bordes de una partícula y nunca sobrepasar la partícula para ser válida. De hecho, los valores obtenidos se deben analizar con cuidado, ya que es difícil asegurar que las medidas son válidas, lo que también explica la grande dispersión de nuestros datos.

Por causa de sus tamaños pequeñas, la medida de estas marcas con el propio durómetro no fue muy precisa entonces elegimos de usar un microscopio electrónico para la medición de tamaño de huellas. Sin embargo, los resultados obtenidos con cada método se acercan. A fin de trabajar con los datos lo más precisos, interpretamos en el párrafo siguiente solo los resultados obtenidos con el SEM.

El endurecimiento es más significativo con deformaciones más importantes, lo que se obtiene teóricamente con impactos de bolas más poderosos y/o más numerosas contra el material. En termino de parámetros de molienda, estas circunstancias se alcanzan con altos tiempos de molienda y con cantidad de cera reducida.

Se observa que para todos los polvos preparados la dureza medida es mayor que la dureza obtenida para el polvo inicial, lo que demuestra un endurecimiento. La dureza de los polvos aumenta con el tiempo de molienda y con una cantidad de cera inferior, con excepción de los polvos obtenidos después 35 horas de molienda.

Mirando los polvos que contienen un 0,8% de cera, se observa que la dureza no cambia entre 20 y 30 horas de molienda y aumenta a partir de 35 horas. Se trata seguramente del punto a partir de lo cual empieza una deformación significativa y una rotura de partículas, como se puede apreciar en la ilustración 4-5b.

Con el polvo que contiene 0,6%, la fragmentación ya ocurre a partir de 30 horas (cf. Ilustración 4-4a) y se observa que la dureza asociada aumenta significativamente con respecto a la de 20 horas. Sin embargo, la dureza medida para el polvo molido durante 35 horas es inferior a la dureza del polvo de

30 horas. Esta curiosidad se puede relacionar con las morfologías de los polvos considerados. En efecto vimos que el polvo de 30 horas presenta una fragmentación mucho más importante que el polvo de 35 horas.

Podemos suponer que el proceso de molienda y la deformación fueron deficientes en el polvo de 35 horas. Sería interesante preparar otro polvo de 35 horas, o intentar seguir la molienda con el propio polvo de 30 horas para ver la propia evolución.

En resumen, el aumento de dureza se observa significativamente con las condiciones de trabajo las más agresivas, es decir alto tiempo de molienda y cantidad de cera inferior. Sin embargo, observamos una fragmentación efectiva sólo con un tipo de polvo (30 horas de molienda con 0,6% de cera).

Podemos entonces suponer que el endurecimiento y la fragmentación se pueden mejorar con condiciones de molienda todavía más agresivas, aunque el riesgo de contaminación sería también más importante.

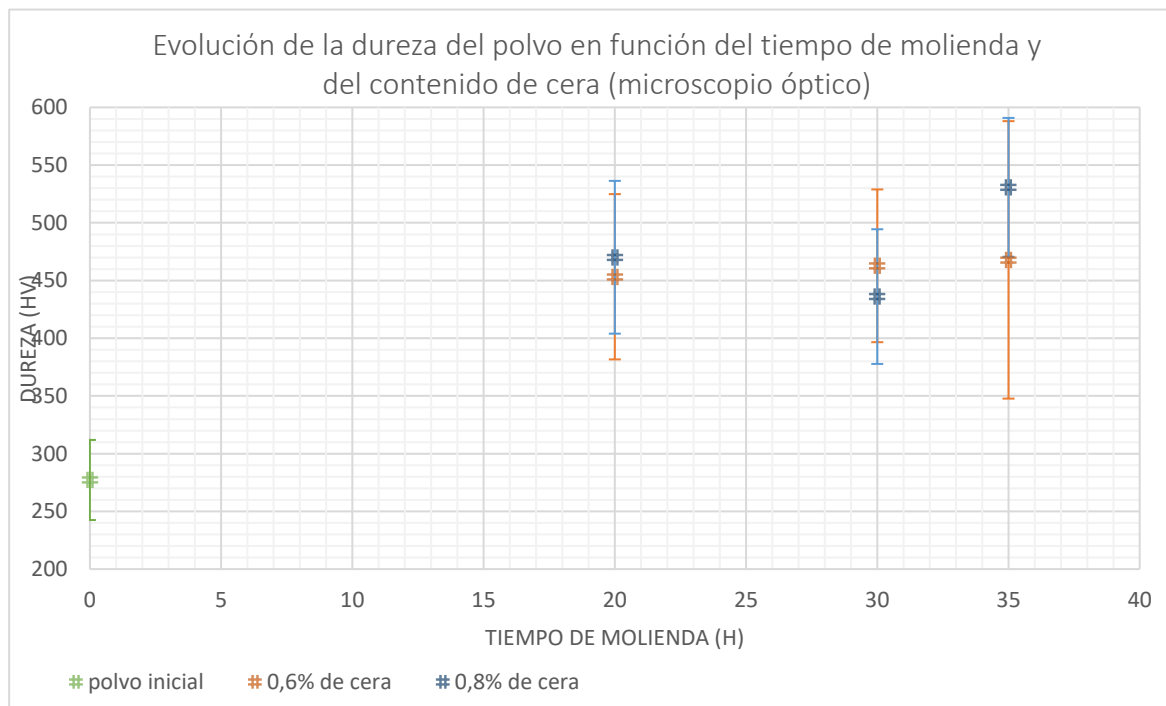
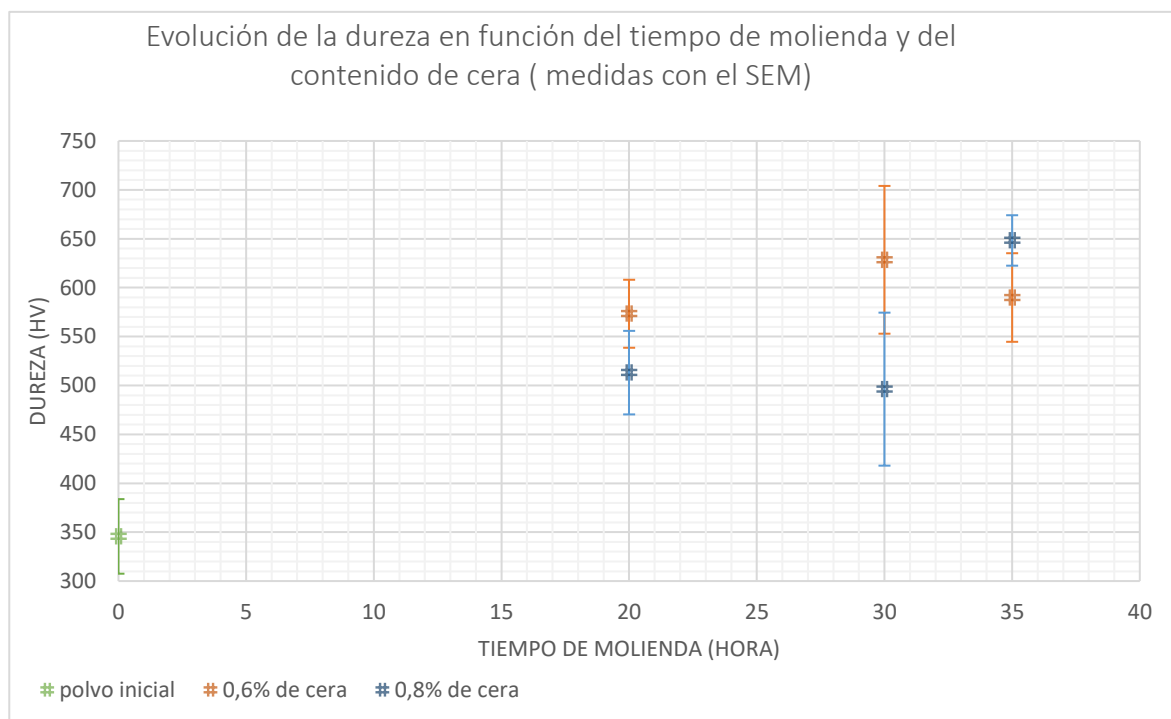


Ilustración 4-6: Gráfico de la evolución de dureza del polvo, medida de huellas hechas con microscopía óptica.



Il·lustració 4-7 Gráfico de la evolución de la dureza del polvo, medidas obtenidas con microscopio electrónico de barrido.

4.1.2. Consolidación, densidad relativa, dureza de compactos y tracción

En este capítulo se presenta los resultados de las medidas de dureza y de densidad relativa de los compactos y los resultados de los ensayos de tracción.

Densidad relativa

La densidad se estima midiendo con precisión las dimensiones de los compactos y sus masas. Da una idea del grado de consolidación obtenido con esta muestra. Hacemos esta medida después de la compactación en tibio, pero antes del tratamiento térmico, es decir sobre compactos realizados con alta presión y temperatura bajas. Aunque se intentó varias veces, el grado de consolidación fue pequeño para las pruebas realizadas con el material inicial, y se produjeron roturas, que han impedido calcular la densidad relativa inicial y poder hacer la comparación.

Por lo tanto, la densidad obtenida refleja más la capacidad de un polvo a moverse y compactarse para llenar los espacios vacíos que la capacidad a eliminar los poros por proceso de unión entre partículas. La densidad final, después de sinterización, se puede directamente relacionar con las propiedades mecánicas de una pieza (cf. Ilustración 1-15).

En el gráfico siguiente (cf. Ilustración 4-8) hemos dibujado la evolución de la densidad relativa con el tiempo de molienda y en función del contenido de cera. Se observa que la densidad relativa aumenta con tiempos de molienda altos, y con un contenido de cera inferior.

Parece entonces que los polvos los más deformando, es decir preparados con las condiciones las más agresivas, se compactan mejor. Sin embargo, hemos visto en el capítulo 4.1.1 que el polvo de 30 horas de molienda y 0,6% de cera fue el polvo el más fragmentado.

A hora de llenar los vacíos por movimientos y deformaciones de partículas, una distribución de partículas de diferentes tamaños puede ofrecer una mejora compresibilidad que un polvo compuesto únicamente de partículas finas, lo que puede explicar nuestros resultados.

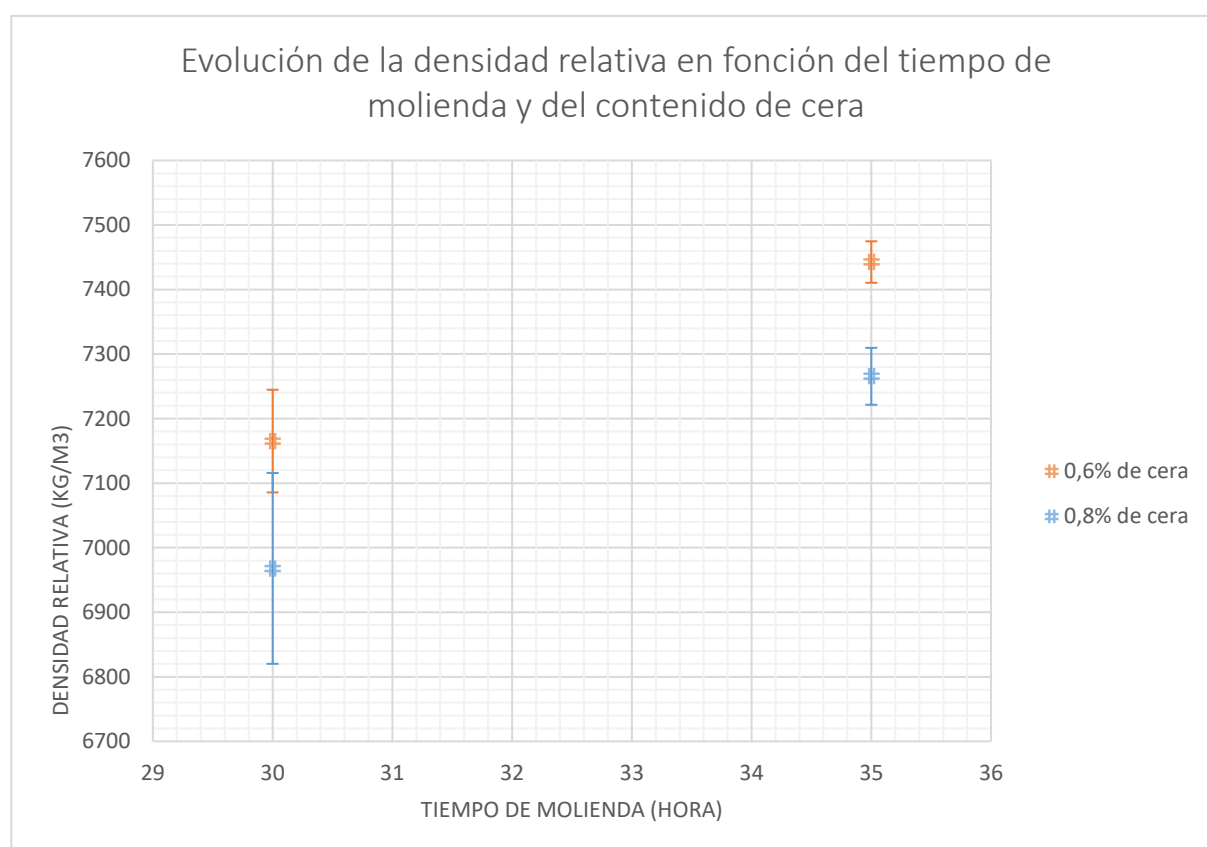


Ilustración 4-8: Gráfico de la densidad relativa de los compactos en función de los parámetros de molienda

Dureza de compactos

La medición de dureza de los compactos informa sobre sus propiedades mecánicas y sus microestructuras. En efecto, la dureza se puede relacionar con el tamaño de grano del material y

entonces igualmente con las propiedades mecánicas del dicho material. (cf. Ecuación 1-1 y Ecuación 1-3).

Hemos caracterizado el endurecimiento provocado por molienda mecánicas mediante medidas de dureza sobre el polvo. La medición de dureza de los compactos permite deducir el efecto de la compactación en tibio.

La distribución de durezas de los compactos se acerca a la obtenida por medición directa de los polvos. El compacto lo más duro proviene del polvo más fragmentado y más duro (30 horas de molienda y 0,6%), con una dureza media de 690HV.

No se observa una diferencia significativa de dureza entre los compactos de polvo molido durante 35 horas (dureza media cerca de 535HV). El compacto de polvo con 0,8% de cera y molido 30 horas tiene una dureza media ligeramente más alta (560HV) que estos dos últimos, pero la diferencia no es significativa dado la dispersión de las medidas.

Estos resultados significan entonces que se necesitan una fragmentación y un endurecimiento significativos del polvo para observar un cambio notable de propiedades después de la compactación.

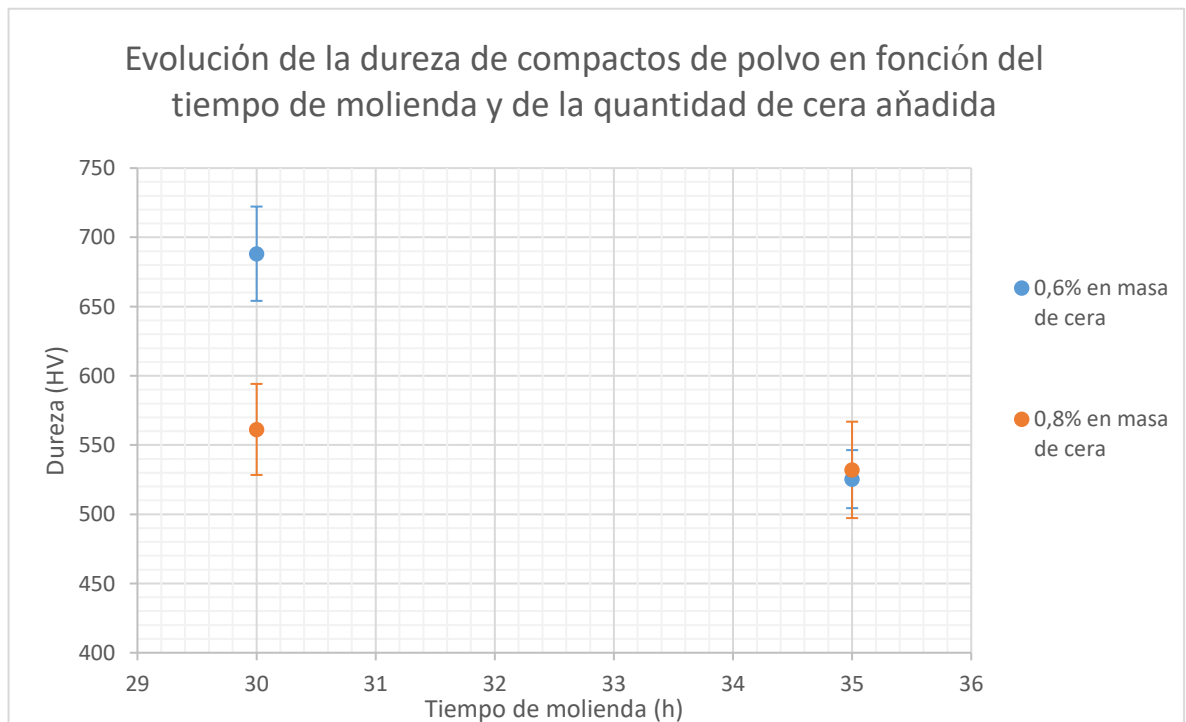


Ilustración 4-9: Grafico de la evolución de dureza de los compactos según los parámetros de molienda.

Ensayos de tracción

Se hace ensayos de tracción sobre las probetas después del tratamiento térmico posterior a la consolidación para caracterizar el comportamiento mecánico de la pieza final y así determinar el efecto de la temperatura de mantenimiento.

Sin embargo, los productos de la Pulvimetalurgia son susceptibles de presentar una fragilidad anormal por causa de mala densificación. Las piezas afectadas presentan un límite elástico y una ductilidad muy reducida en comparación con las propiedades de una pieza sana.

Lo mejor sería de producir varias probetas de cada tipo con fin de asegurar nuestros resultados, pero no se podía hacer por falta de tiempo. Otra posibilidad es de medir la dureza de las probetas, que se puede relacionar con el límite elástico (cf. Ecuación 1-3).

El límite elástico y la deformación a rotura observados son presentados en la tabla 4-1. También se dibujan las curvas tensión/deformación (cf. Ilustraciones 4-10, 4-11, 4-12 y 4-13) para cada tipo de probeta y según la temperatura de mantenimiento.

Tabla 4-1: Límites elásticos y ductilidad obtenidos mediante ensayo de tracción

Tiempo de molienda (h)	Contenido masico de cera	Temperatura de sinterización (°C)	Límite elástico (MPa)	Ductilidad (deformación a rotura)
30	0,60%	1100	386	0,40%
		1200	891	5,81%
	0,80%	1100	325	1,53%
		1200	693	3,71%
		1250	760	1,95%
	35	0,60%	1100	763
1200			458	0,88%
1250			770	4,98%
0,80%		1100	495	0,27%
		1200	723	4,60%
		1250	721	5,35%

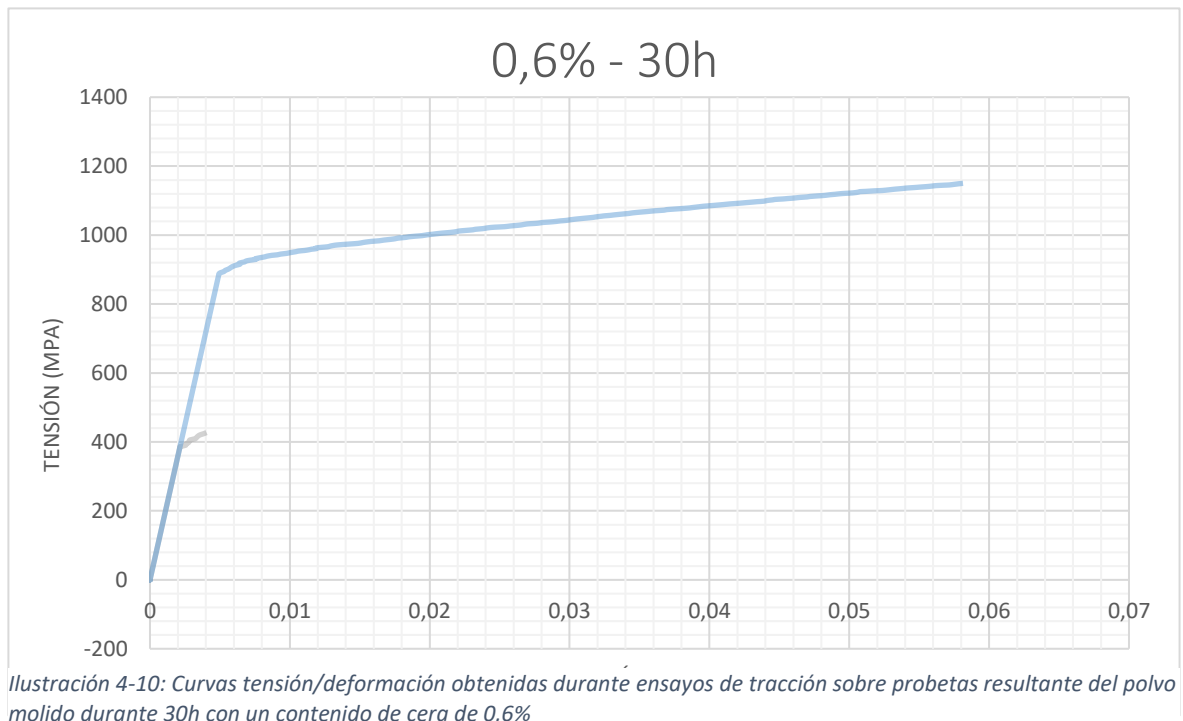
Se observa en la mayoría de los casos que se incrementa la ductilidad cuando se aumenta la temperatura de mantenimiento. En efecto, incrementar la temperatura (o el tiempo de mantenimiento) acelera los procesos de difusión que permiten la densificación y hemos visto que el grado de densificación se puede directamente relacionar con el comportamiento mecánico de una pieza (cf. Ilustración 1-15). Además, en el caso que las uniones interparticulares son demasiado débiles, la probeta presentaría una ductilidad muy reducida.

Todas las probetas tratadas a 1100°C presentan una ductilidad inferior a 2%. Se puede suponer que un mantenimiento de una hora a esta temperatura es insuficiente para acabar de unir todas las partículas. En comparación, las probetas tratadas a 1200°C o 1250°C tienen una ductilidad entre 3,7% y 5,8%.

Las probetas 0,6%-35h-1200°C y 0,80%-30h-1250°C tienen seguramente defectos de compactación porque presentan una fragilidad (deformaciones inferiores a 1%) no coherente con las ductilidades de otras probetas del mismo tipo tratadas a temperaturas inferiores. Los valores de límite elástico y ductilidad encontrados para estas probetas no reflejan entonces las verdaderas propiedades de un material realizado a partir de polvo con estas condiciones.

La probeta que presenta el límite elástico más elevado (890MPa) es la 0,6%-30h tratada a 1200°C. Se recuerda que el polvo constituyente de esta probeta estaba el único que presenta una morfología realmente fragmentada.

También se trata del polvo más duro, y el compacto resultante de este polvo también estaba el más duro. Además, esta probeta ofrece la ductilidad la más importante, 5,8%. Los límites elásticos encontrados para las otras probetas tratadas a 1200°C o 1250°C se acercan y son alrededor de 750MPa. Esto significa que estas condiciones de molienda no afectan mucho las propiedades de la pieza final después de la sinterización.



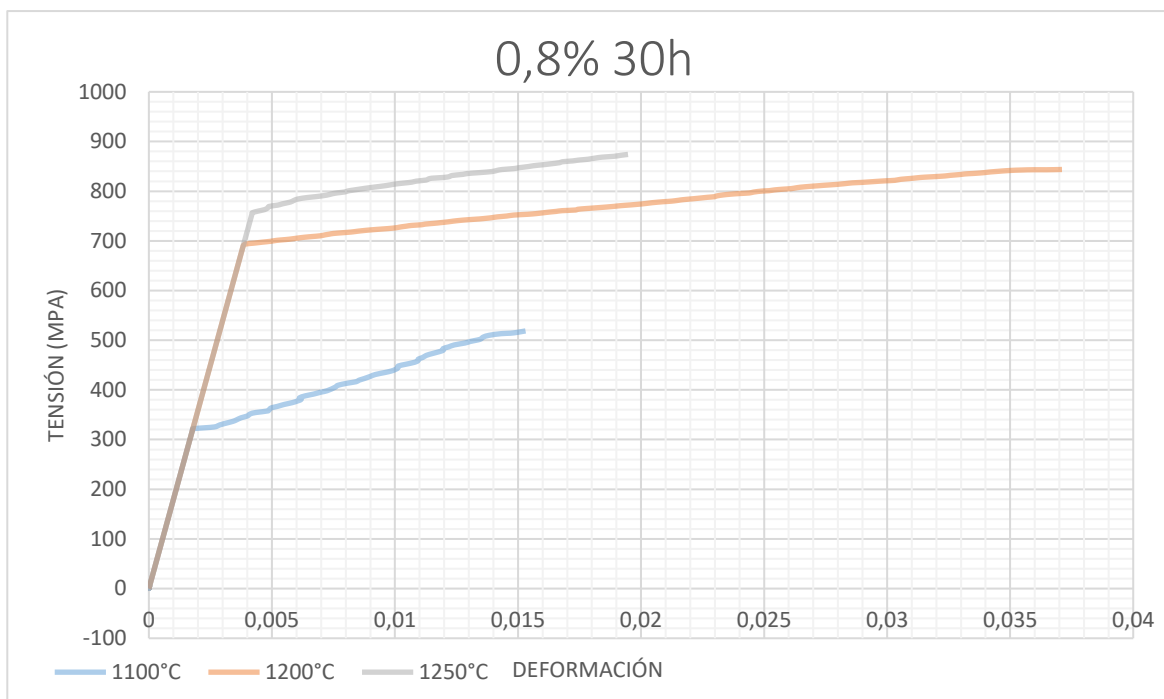


Ilustración 4-11: Curvas tensión/deformación obtenidas durante ensayos de tracción sobre probetas resultante del polvo molido durante 30h con un contenido de cera de 0,8%

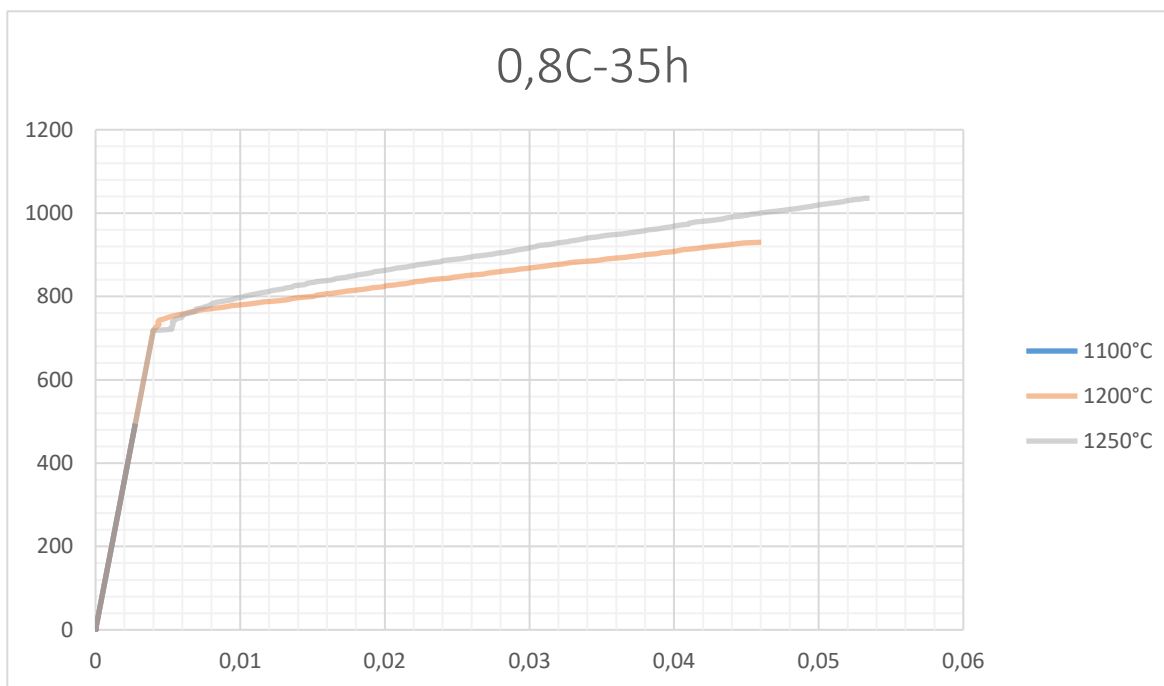


Ilustración 4-12: Curvas tensión/deformación obtenidas durante ensayos de tracción sobre probetas resultante del polvo molido durante 35h con un contenido de cera de 0,8%.

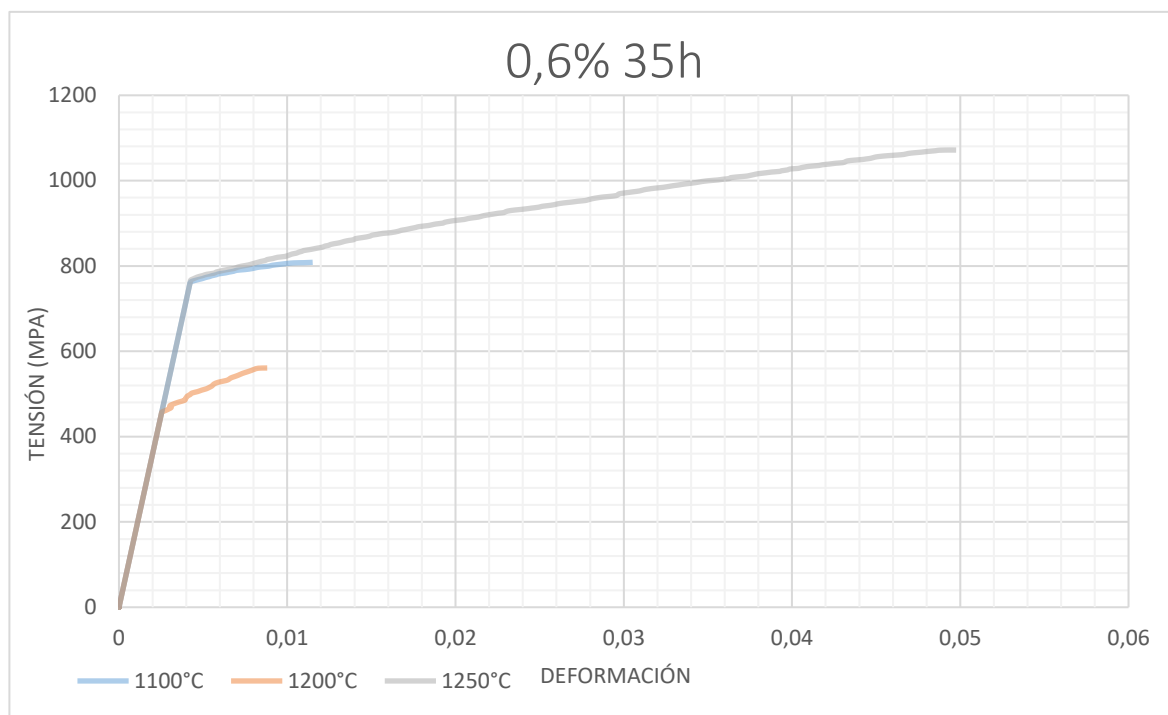


Ilustración 4-13: Curvas tensión/deformación obtenidas durante ensayos de tracción sobre probetas resultante del polvo molido durante 35h con un contenido de cera de 0,6%.

4.1.3. Microestructura

Hemos observado mediante medidas EBSD dos compactos tratados a dos temperaturas diferentes, 1100°C y 1200°C, para determinar la influencia de la temperatura sobre sus microestructuras. Se trata de compactos del polvo 0,6%-30h, es decir el polvo que presenta la fragmentación la más importante. No se realizó medidas sobre cada tipo de compacto porque esta técnica toma mucho tiempo y tiene un coste alto.

Los datos del ensayo se procesan mediante un programa llamando TANGO que permite obtener varias informaciones, como los tamaños de grano y su distribución. Se observa un crecimiento del tamaño medio de grano con un aumento de temperatura (cf. Tabla 4-2) de 0,86µm hasta 0,98µm.

Este resultado es lógico porque con temperaturas más elevadas los fenómenos de difusión son más potentes y así el crecimiento de grano es favorecido. Sin embargo, este crecimiento de grano es relativamente reducido (alrededor de $0,1\mu\text{m}$,) y así no se espera una disminución importante de propiedades mecánicas (cf. Ecuación 1-1).

El programa permite también dibujar varios mapas. Se muestra en las ilustraciones 4-14 y 4-17 las superficies de estudio. Se nota que hay algunos poros, y numerosas manchas negras. Estas manchas son suciedades residuales, que no se quitaban a pesar de la limpieza por ultrasonido.

En las ilustraciones 4-15 y 4-18 se dibuja sobre estas superficies los cambios de orientación cristalina detectados por el sistema. Cuando dos zonas tienen una orientación cristalina diferente, el programa las colorea en dos colores distintos. Las zonas en verde claro son zonas no indexadas, es decir puntos donde el programa no consigue a determinar la orientación cristalina. Puede ser por causa de un defecto superficial tal como un poro o una contaminación.

Tabla 4-2: Estadísticas de tamaño de grano de dos compactos del polvo 0,6-30h tratado a 1100°C y 1200°C respectivamente

Grain size statistic (μm)	0,6-30h-1100°C	0,6-30h-1200°C
Average, expectation(EX)	0,85627	0,98154
Variance, dispersion (D^2X)	0,40787	0,92657
Standard deviation (s)	0,63864	0,96259
Coefficient of variation (s/EX)	0,74584	0,98069
Minimum value (Xmin)	0,11284	0,11284
Maximum value (Xmax)	5,8914	8,4914
Size of the data set (N)	11513	3741

Según la diferencia de orientación entre dos puntos, se puede deducir si se trata de puntos que pertenecen al mismo grano o no. En nuestro caso, consideramos que se trata de granos diferentes cuando el cambio de orientación cristalina es superior a 15° .

Sin embargo, dentro de un grano, las orientaciones cristalinas pueden también cambiar ligeramente, por ejemplo, en el caso de maclas. En las ilustraciones 4-16 y 4-19 se observa las superficies de estudio con los límites de granos dibujados en rojo, y las maclas en amarillo.

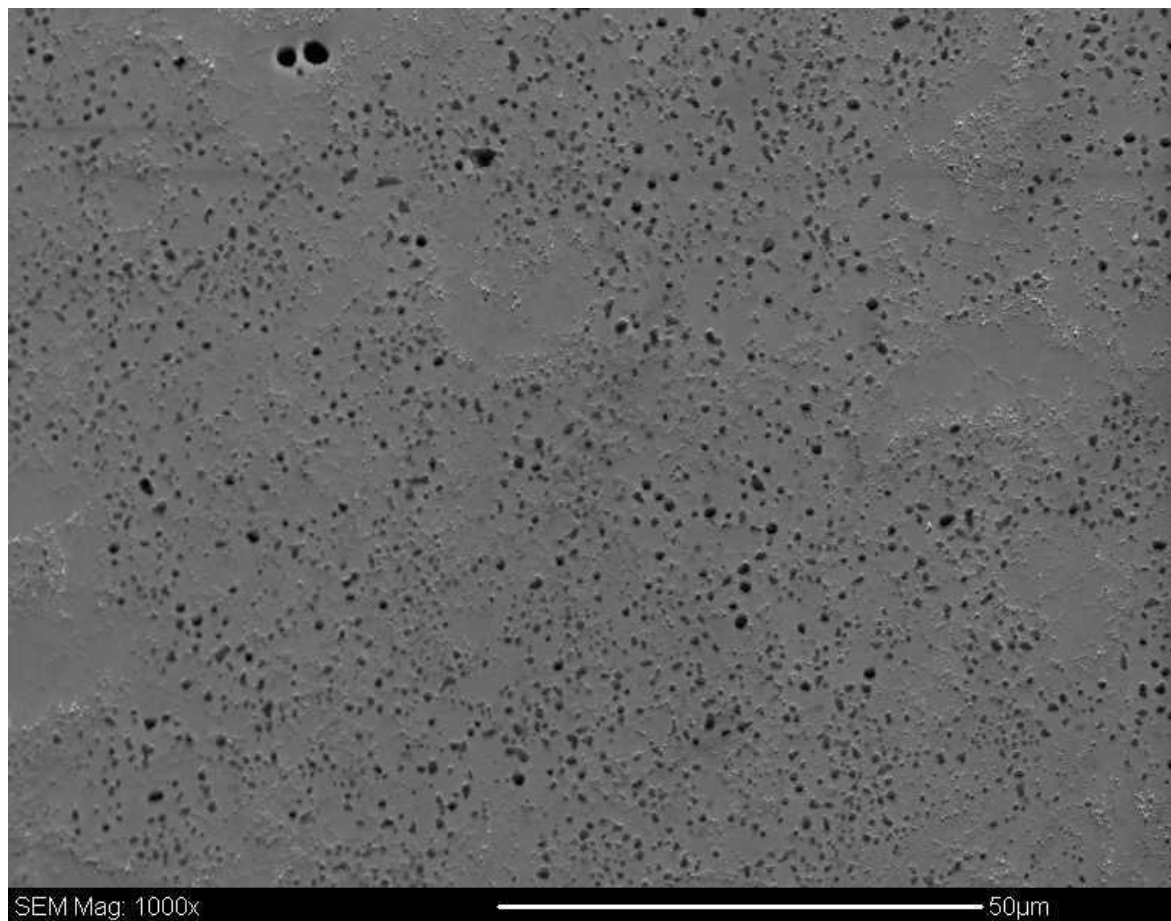
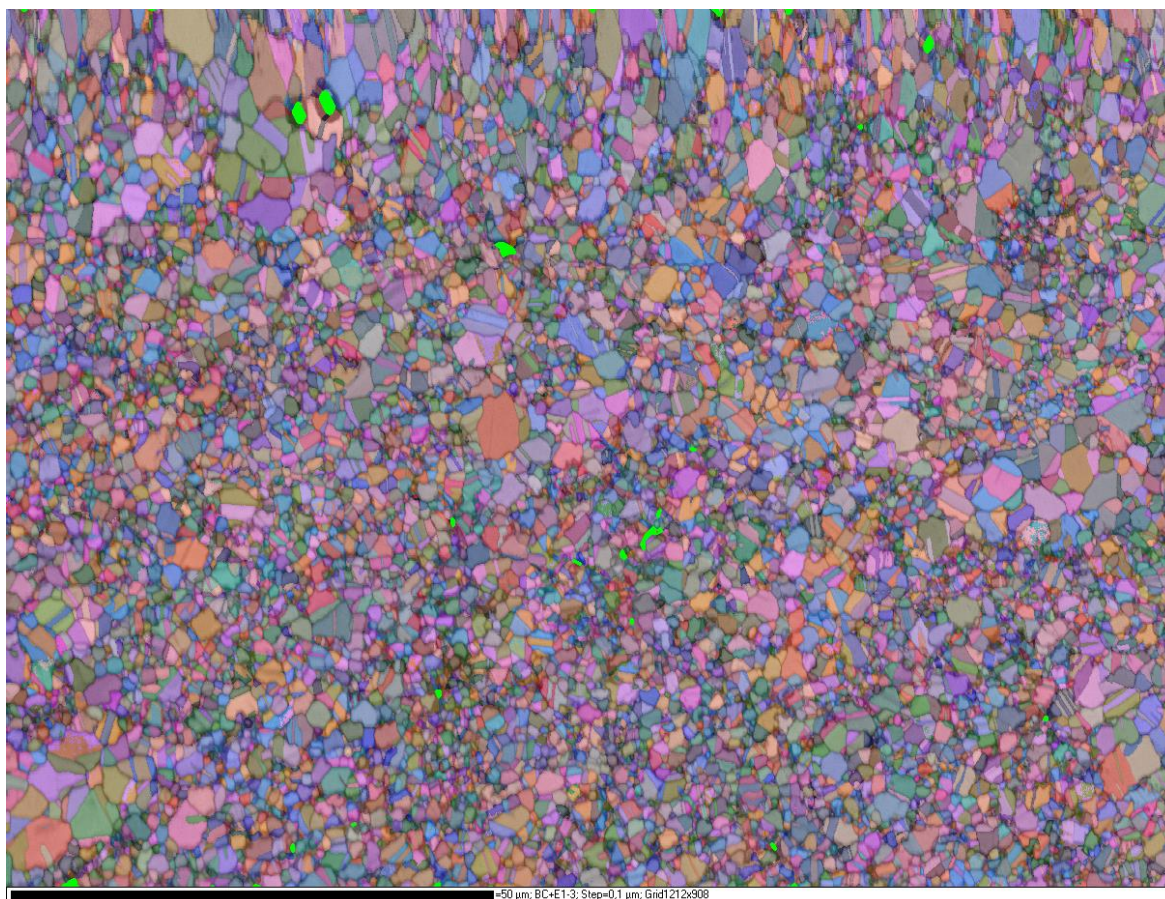


Ilustración 4-14: Superficie de estudio del compacto de polvo 0,6%-30h tratado a 1100°C



Il·lustració 4-15: Mapa de la superfície de estudi del compacte de polvo 0,6%-30h tractado a 1100°C con los cambios de orientación cristalina coloreados

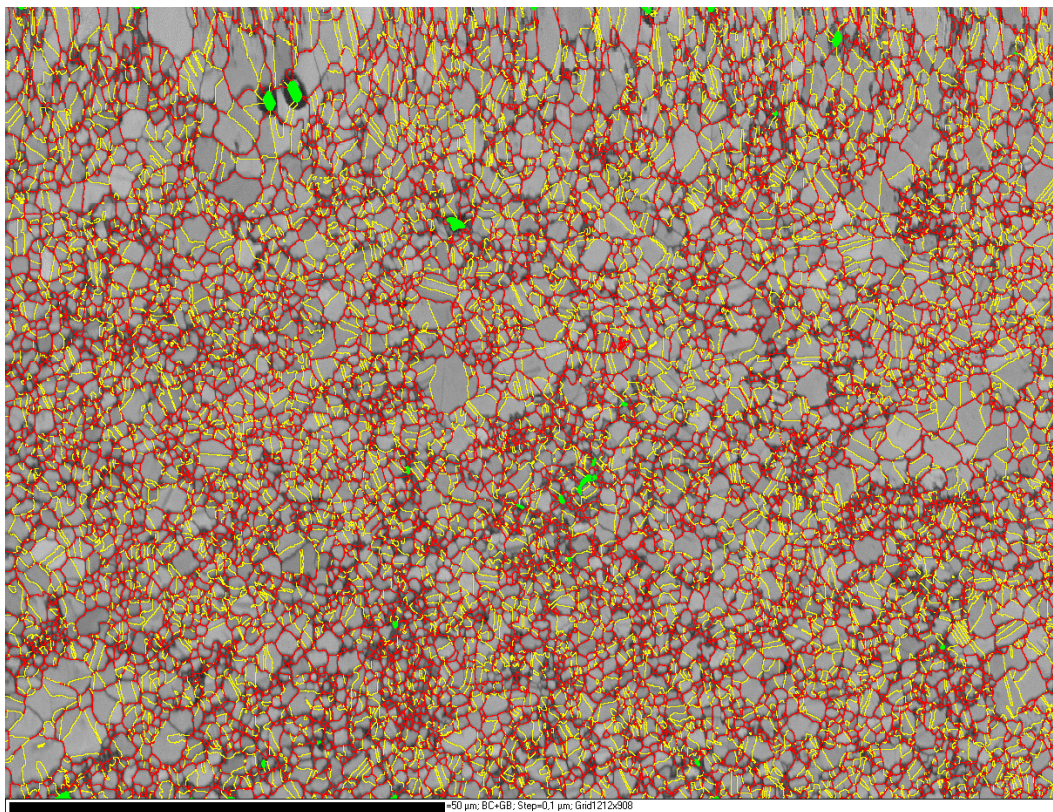


Ilustración 4-16: Mapa de la superficie de estudio del compacto de polvo 0,6%-30h tratado a 1100°C con los bordes de grano en rojo, y las maclas en amarillo

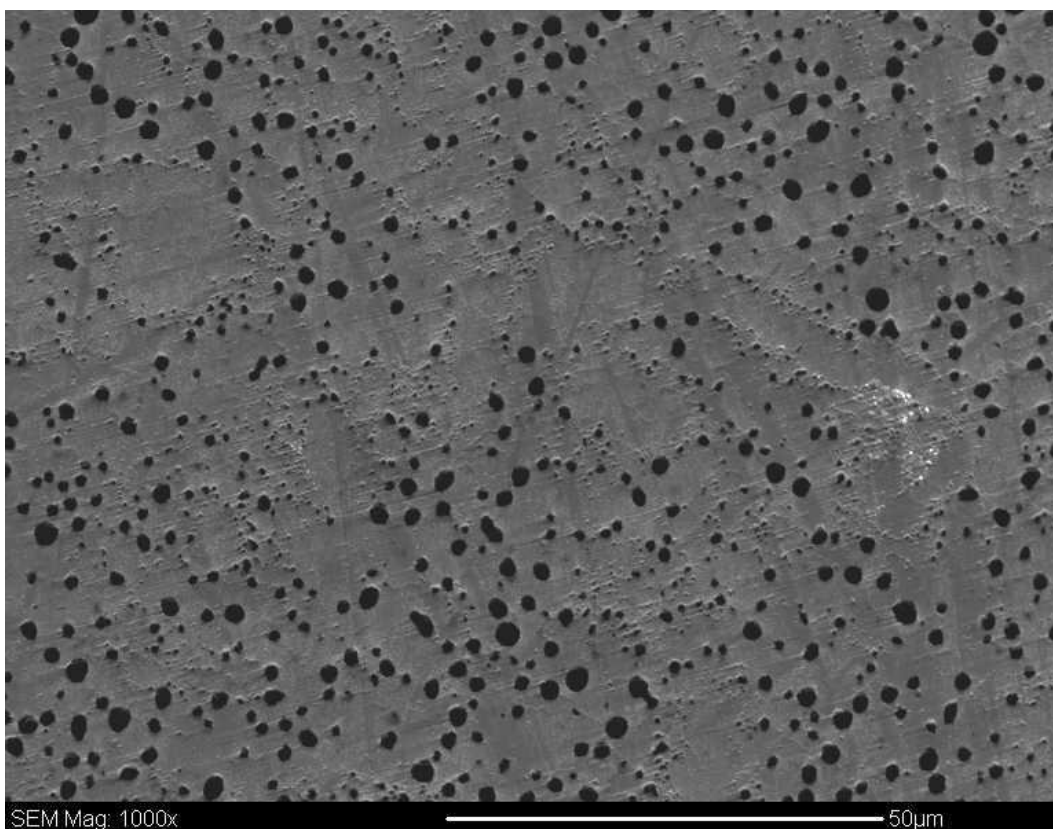
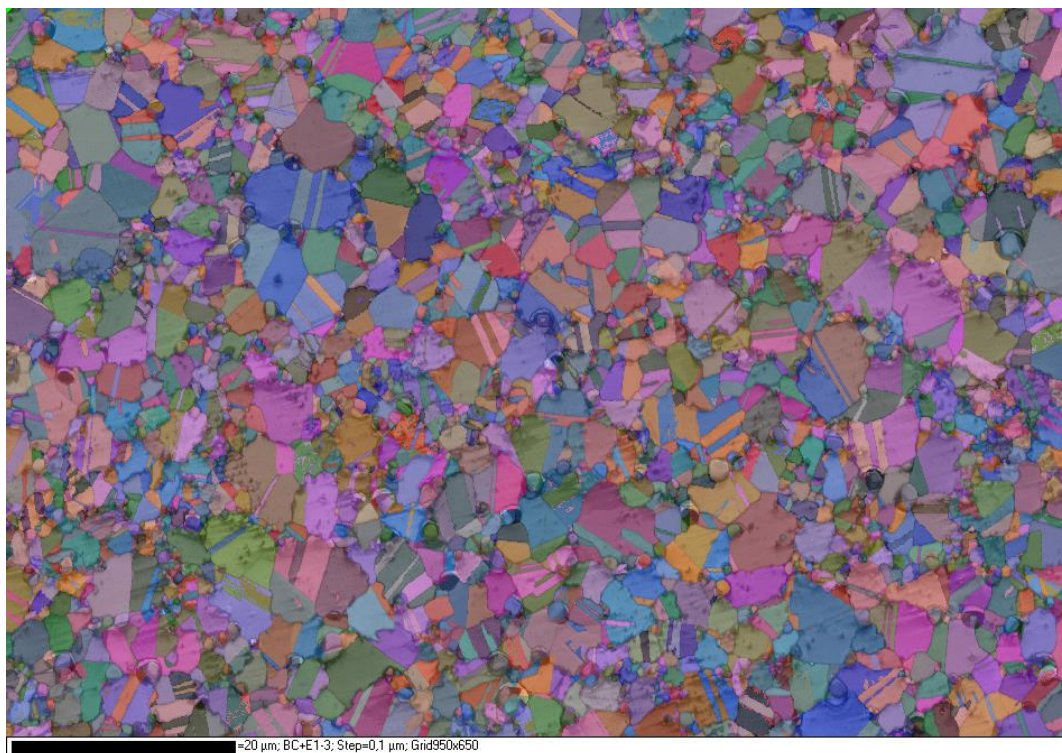
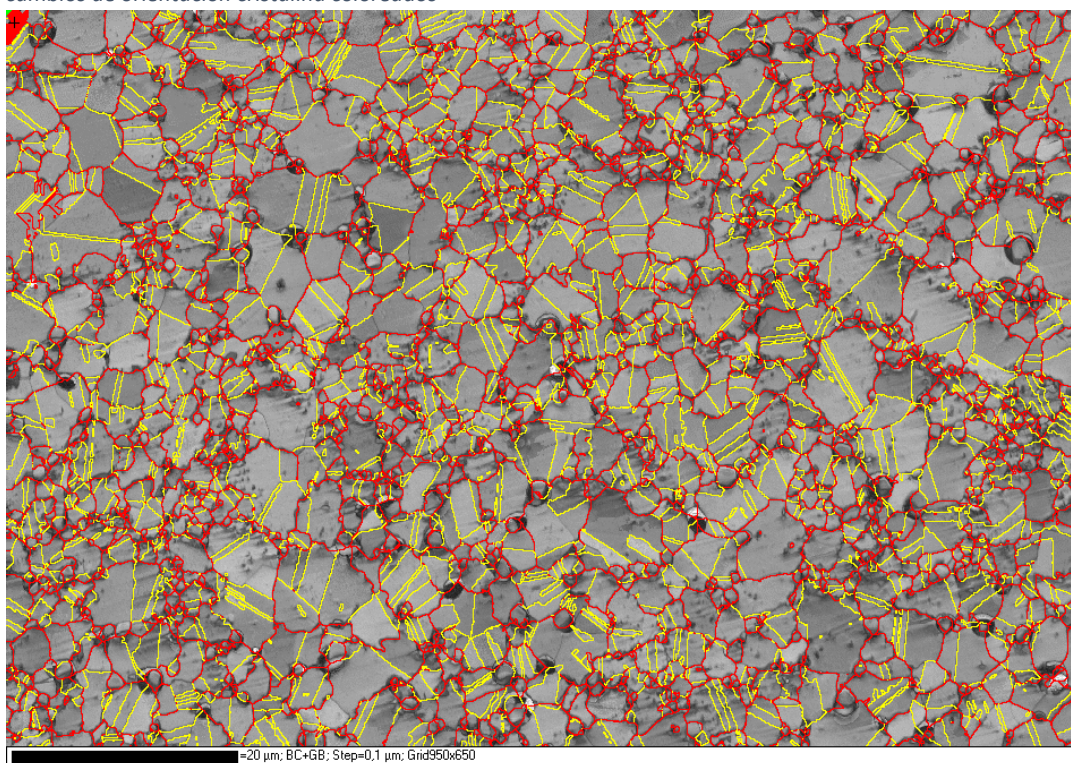


Ilustración 4-17: Superficie de estudio del compacto de polvo 0,6%-30h tratado a 1200°C



Il·lustració 4-18: Mapa de la superfície de estudi del compacte de polvo 0,6%-30h tractado a 1200°C con los cambios de orientación cristalina coloreados



Il·lustració 4-19: Mapa de la superfície de estudi del compacte de polvo 0,6%-30h tractado a 1200°C con los bordes de grano en rojo, y las maclas en amarillo

Conclusiones

En el marco de este proyecto se prepararon diferentes polvos por molienda mecánica variando dos parámetros, el tiempo de molienda y la cantidad de cera añadida. Se caracterizaron las propiedades mecánicas de estos polvos mediante medidas de microdureza y se observaron sus morfologías.

Resultó que solo el polvo molido durante 30 horas con una cantidad de cera de 0,6% presentó una fragmentación significativa respecto al polvo inicial. Extrañamente el polvo molido durante 35 horas y con el mismo contenido de cera no presentó una fragmentación similar y entonces sería interesante reproducir el proceso para pronunciarse sin dudas sobre la influencia del tiempo de molienda.

Se observó un endurecimiento de todos los polvos molidos (dureza media entre 500 y 650Hv mediante SEM) en comparación con el polvo inicial (350Hv mediante SEM). El endurecimiento es generalmente más pronunciado con tiempo de molienda altos y contenidos de cera reducidos, pero esta tendencia se debe matizar por causa de la dispersión importante de estas medidas. Se supone que se puede mejorar los procesos de fragmentación y de endurecimiento del polvo con condiciones de molienda más agresivas (velocidad de rotación y/o relación polvo-bolas más altas) aunque se aumente el riesgo de contaminación.

En un segundo lugar se compactaron los polvos de 30 y 35 horas de molienda en dos etapas, a temperatura ambiente y a 500°C. Se caracterizó el comportamiento mecánico de estas piezas mediante medidas de dureza. Resultó que solo el compacto del polvo de 30 horas de molienda y con un 0,6% de cera tiene una dureza significativamente superior a los otros tipos de compactos (670Hv frente a 550Hv).

Para acabar la densificación de las piezas compactadas se probó varias temperaturas de sinterización, 1100°C, 1200°C, y 1250°C. El comportamiento mecánico de las piezas se caracterizó por ensayos de tracción y se observaron sus microestructuras mediante una medida EBSD.

Un mantenimiento de una hora a 1100°C parece ser insuficiente para densificar completamente las piezas, ya que presentaron roturas frágiles caracterizadas por una ductilidad muy reducida (inferior a 2%). Con un tratamiento a 1200°C o 1250°C, las diferentes probetas presentaron una ductilidad alrededor de los 4%, y sus límites elásticos fueron cerca de 750MPa. La probeta resultante del polvo 30h-0,6% presentó el límite elástico más elevado (890MPa) para una ductilidad de unos 5,8%, lo que coincide con los resultados anteriores. Sin embargo, algunas probetas presentaron roturas frágiles no coherentes con el comportamiento de probetas similares. Se trata seguramente de probetas con defectos de compactación, y así sería interesante fabricar otras probetas para confirmar o infirmar estos resultados. En general, puede decirse que hay un significativo aumento de la resistencia, pero

una pérdida importante de ductilidad, lo que significa que se debe mejorar el proceso de consolidación del material, que aquí ha podido ser estudiado en un número reducido de casos.

El análisis de microestructura se efectuó sobre dos compactos del polvo 0,6-30h tratados a 1100°C y 1200°C. Los tamaños medios de grano encontrados fueron respectivamente de 0,86µm y 0,98µm. No se trataron entonces realmente de materiales nanoestructurados, aunque se obtiene un tamaño de grano muy reducido, lo que explica los límites elásticos bastante altos encontrados. El crecimiento de grano observado implica una pequeña disminución de propiedad mecánica, pero es inevitable para obtener piezas densas dúctiles.

5. Presupuestos

Concepto	Coste unitario	Cantidad	Total
Preparación del polvo			
Polvo inicial	12€/500g	1	12 €
Molino planetario	5€/carga	3 carga	15 €
Preparación de muestras			
Material de pulido	6€/muestra	6 muestras de polvo embutido + 16 compactos	132 €
Corte por electroerosión	60€/probeta	12 probetas	720€
Consolidación y sinterizado			
Prensa hidráulica	20€/compacto	16 compactos	320€
Compactación en tibio: Instron	300€/compacto	16 compactos	4800€
Horno tubular	10€/uso	16 compactos	160 €
Tubos de cuarzo	20 €/metro	3 tubos	60€
Análisis y caracterización			
SEM	34€/hora	2h	68€
EBSD	50€/muestra	2 muestra	100€
Coste Total			6387€

6. Estudio medioambiental

El impacto medioambiental de este proyecto comprende el consumo de material y de energía, los residuos generados y las posibles contaminaciones asociadas al proceso experimental. También se incluye los eventuales daños a personas como la exposición a sustancias peligrosas.

Las únicas sustancias químicas empleadas fueron acetona, etanol, y las suspensiones de diamantes y sílice. Para protegerse se manipuló estas sustancias con guantes, gafas y bajo una campana extractora de humo porque se trata de sustancias volátiles. Debido a la poca cantidad empleada y la ausencia de toxicidad de estos productos a concentraciones débiles, se pueden eliminar directamente en la red de agua municipal sin contaminar el medio ambiente.

También utilizamos Argón durante las etapas molienda mecánica y de compactación en tibio. Se trata de un gas inerte, no contaminante o peligroso. El único riesgo asociado es la asfixia, pero las manipulaciones se efectuaron siempre en laboratorios provistos de un sistema de ventilación.

A hora de trabajar con polvo y especialmente con polo fino, la inhalación es un riesgo importante, por eso la manipulación del polvo se efectuó con una mascarilla. Se uso también con guantes y gafas para prevenir la ingestión y protegerse los ojos.

Durante el pulido de los compactos y de los polvos, se genera partículas de material que son eliminado por un flujo de agua y evacuado en la red de agua municipal. Sin embargo, la cantidad de material eliminando es tan poca y al oxidarse con la atmosfera húmeda resulta en un residuo no contaminante o toxico para el medio ambiente.

El consumo de material se resume en el polvo, la cera, el vidrio empleado para las capsulas, todos los materiales de protección o de manipulación desechables, agua y las sustancias empleadas para pulir y limpiar el equipo. Las cantidades utilizadas fueron sin embargo reducidas, ya que trabajamos con pocas piezas y que estas últimas son muy pequeñas (masa de un compacto inferior a 1g). Además, la EEBE dispone de un sistema de gestión de residuos, y así todos los residuos convencionales son clasificados y reciclados cuando es posible.

La mayor parte del consumo energético proviene de las etapas de molienda mecánica, compactación en tibio, y sinterización. Las observaciones con el SEM y las medidas EBSD consumen también mucha electricidad. Estos consumos son resumidos en la tabla siguiente:

	Potencia	Horas de uso	Energía gastada
Molienda mecánica	700 W	85h	59,5kW
Compactación en tibio: Instron	2,2kW	32h	70,4kW
Sinterización: Horno tubular	3kW	16h	48kW
SEM	1,9kW	2h	3,8kW
EBSD	1,9kW	10h	19kW
Total			200,7kW

Bibliografía

1. P. C. ANGELO, R.S. *POWDER METALLURGY: SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*. 2009.
2. Milton , B. Vordahl, B. *POWDER METALLURGY PROCESSES AND PRODUCTS*. A: . 1962,
3. Robert E. Matt, Citrus Heights, A.V.L. United States Patent : Powder Metallurgy process. 1973.
4. Najjarlan, G.F.W. and H.K. *CONDENSATION OF METALLIC VAPORS*. A: . 1936,
5. Muntell, charles L. *PRODUCTION OF METAL POWDERS*. A: . 1936,
6. Wick, A.N., Jolla, L. i Murphy, P.J. *PRODUCTION OF METAL POWDERS*. 1954.
7. Arias, A. *PRODUCTION OF METAL POWDERS*. 1971.
8. Jones, R.S.P. *POWDER METAL ALLOY PROCESS*. A: . 1998, DOI 10.1016/j.physc.2003.07.006.T.
9. Lhoucine Azzi, Montreal (CA); Yannig Thomas, M. (CA). *BINDER-LUBRICANTS FOR FERROUS POWDER METALLURGY*. A: . 2006,
10. Cocks, A.C.F. Constitutive modelling of powder compaction and sintering. A: . 2001, Vol. 46, p. 201-229.
11. Mechanics, S. *ANALYSIS OF COLD AND HOT ISOSTATIC*. A: . 1996, Vol. 44, núm. 9, p. 3655-3666.
12. Laptiev, A. et al. Influence of the impact sintering temperature on the structure and properties of samples from the different iron powders. A: *Advanced Powder Technology* [en línia]. Society of Powder Technology Japan, 2017, Vol. 28, núm. 2, p. 363-374. ISSN 0921-8831. DOI 10.1016/j.appt.2016.10.007. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.10.007>.
13. José M.C. Azevedo, André Cabrera Serrenho, J.M. i Allwood. Energy and material efficiency of steel powder metallurgy, *Powder Technology*. A: . 2018, DOI 10.1016/j.powtec.2018.01.009.
14. Calero, J.A. A brief introduction of the *POWDER METALLURGY* technology. A: . 2017,
15. Taylor, G.I. The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical. A: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [en línia]. 1934, Vol. 145, núm. 855, p. 362-387. ISSN 1364-5021. DOI 10.1098/rspa.1934.0106. Disponible a: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1934.0106>.
16. BAUSCHINGER, J. Über die Veränderung der Elastizitätsgrenze und die Festigkeit des Eisens und Stahls durch Strecken und Quetschen, durch Erwärmen und Abkühlen und durch oftmals wiederholte Beanspruchungen. A: . 1886, Vol. 13.
17. Gu, J. et al. E ff ects of grain size on the microstructures and mechanical properties of 304 austenitic steel processed by torsional deformation. A: . 2018, Vol. 105, núm. December 2017, p. 93-97. DOI 10.1016/j.micron.2017.12.003.

18. Kurzydowski, K.J. Microstructural refinement and properties of metals processed by severe plastic deformation. A: *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* [en línea]. 2004, Vol. 52, núm. 4, p. 301-311. ISSN 02397528. Disponible a: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-17144415911&partnerID=40&md5=e01df85556e0a8a2ddd496fb805cf0ca>.
19. De Cooman, B.C., Kwon, O. i Chin, K.-G. State-of-the-knowledge on TWIP steel. A: *Materials Science and Technology* [en línea]. 2012, Vol. 28, núm. 5, p. 513-527. ISSN 0267-0836. DOI 10.1179/1743284711Y.0000000095. Disponible a: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000095>.
20. Dan, W.J. et al. The effect of strain-induced martensitic transformation on mechanical properties of TRIP steel. A: *Materials and Design*. 2008, Vol. 29, núm. 3, p. 604-612. ISSN 18734197. DOI 10.1016/j.matdes.2007.02.019.
21. International Iron & Steel Institute. Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines. A: [en línea]. 2006, núm. September, p. 131. Disponible a: [ww.worldautosteel.org](http://www.worldautosteel.org).
22. De Cooman, B.C., Chin, K. i Kim, J. High Mn TWIP Steels for Automotive Applications. A: *New Trends and Developments in Automotive System Engineering* [en línea]. 2011, ISSN 978-953-307-517-4. DOI 10.5772/14086. Disponible a: <http://www.intechopen.com/books/new-trends-and-developments-in-automotive-system-engineering/high-mn-twip-steels-for-automotive-applications>.
23. Angella, G. Strain hardening analysis of an austenitic stainless steel at high temperatures based on the one-parameter model. A: *Materials Science & Engineering A* [en línea]. Elsevier B.V., 2012, Vol. 532, p. 381-391. ISSN 0921-5093. DOI 10.1016/j.msea.2011.10.108. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.108>.
24. A. Blandin, J. Friedel, G.S. LES ENERGIES DE FAUTES D'EMPILEMENT ET DE MACLES DANS LES METAUX NORMAUX. A: . 1966,
25. Broseghini, M. et al. Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders. A: *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier Ltd, 2016, Vol. 36, núm. 9, p. 2205-2212. ISSN 1873619X. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.032.
26. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. A: *Progress in Materials Science*. 2001, Vol. 46, núm. 1-2, p. 1-184. ISSN 00796425. DOI 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
27. Kho, H.X. et al. Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy. A: *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* [en línea]. 2014, Vol. 21, núm. 2, p. 155-164. ISSN 1225-7591. DOI 10.4150/KPMI.2014.21.2.155. Disponible a: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=BMOGBP&py=2014&vnc=v21n2&sp=155>.
28. Ashrafizadeh, H. i Ashrafizaadeh, M. Influence of processing parameters on grinding mechanism in planetary mill by employing discrete element method. A: *Advanced Powder Technology* [en línea]. The Society of Powder Technology Japan, 2012, Vol. 23, núm. 6, p. 708-716. ISSN 09218831. DOI 10.1016/j.apt.2011.09.002. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2011.09.002>.
29. Gheisari, K. et al. The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders. A: *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, Vol. 472, núm. 1-2, p. 416-420. ISSN

09258388. DOI 10.1016/j.jallcom.2008.04.074.

30. De Cooman, B.C., Estrin, Y. i Kim, S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. A: *Acta Materialia* [en línia]. Elsevier Ltd, 2018, Vol. 142, p. 283-362. ISSN 13596454. DOI 10.1016/j.actamat.2017.06.046. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046>.

31. Hahn, E.N. i Meyers, M.A. Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals. A: *Materials Science and Engineering A* [en línia]. Elsevier, 2015, Vol. 646, p. 101-134. ISSN 09215093. DOI 10.1016/j.msea.2015.07.075. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.07.075>.

32. Lu, K. i Hansen, N. Structural refinement and deformation mechanisms in nanostructured metals. A: *Scripta Materialia* [en línia]. Acta Materialia Inc., 2009, Vol. 60, núm. 12, p. 1033-1038. ISSN 1359-6462. DOI 10.1016/j.scriptamat.2009.02.027. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.027>.

33. Meyers, M.A., Mishra, A. i Benson, D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. A: *Progress in Materials Science*. 2006, Vol. 51, núm. 4, p. 427-556. ISSN 00796425. DOI 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.

34. Zhang, P., Li, S.X. i Zhang, Z.F. General relationship between strength and hardness. A: *Materials Science and Engineering A*. 2011, Vol. 529, núm. 1, p. 62-73. ISSN 09215093. DOI 10.1016/j.msea.2011.08.061.

35. Pablo, S.P. *DESARROLLO DE ALEACIONES TWIP POR MOLIENDA MECANICA*. 2017.