

Resumen

Sabiendo que las propiedades mecánicas de un metal están gobernadas por su microestructura y más precisamente por su tamaño de grano, la industria busca desarrollar materiales con un tamaño de grano nanométrico que tengan comportamientos mecánicos interesantes: alto límite elástico y ductilidad aceptable.

Este proyecto trata de la influencia del oxígeno sobre un material nanoestructurado obtenido por compactación en caliente de polvo molido de hierro. Con este objetivo, se ha realizado dos polvo de hierro conteniendo cada uno una concentración en oxígeno diferente (0.238 y 0.634% másico). Se los han compactado a diferentes temperaturas (575, 600, 625y 650°C).

Se ha realizado diferentes pruebas sobre los consolidados: medición de la densidad, dureza, determinación del tamaño de grano, resistencia mecánica y ductilidad mediante ensayo de tracción.

Las piezas consolidadas con un porcentaje bajo de carbono muestran una buena resistencia con porcentajes de alargamiento bajos pero suficientes. Para las piezas con altos contenidos de oxígeno, se ha demostrado que el oxígeno fragiliza el material formando óxidos que ralentizan el crecimiento de grano a alta temperatura y que dificultan su consolidación. De esta manera, estas piezas tienen una resistencia teórica mucho mayor pero rompen por rotura frágil.





Índice

RESUMEN	1
ÍNDICE	3
1. INTRODUCCIÓN	7
1.2. Origen del proyecto	7
1.3. Motivación	7
1.4. Objetivo del proyecto.....	7
1.5. Estructura del documento	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Procesos de obtención de polvo metálico.....	9
2.1.1. Reducción al estado sólido	9
2.1.2. Electrolisis.....	9
2.1.3. Atomización	9
2.1.4. Trituración	9
2.2. Materiales nanoestructurados	10
2.2.1. Definición	10
2.2.2. Mecanismos de endurecimiento	11
2.2.3. Ley de Hall-Petch.....	12
2.2.4. Ampliación de la ecuación de Hall-Petch por efecto de las partículas.....	13
2.3. Métodos de fabricación de materiales nanoestructurados.....	14
2.3.1. Los diferentes métodos.....	14
2.3.2. Deformación plástica severa.....	14
2.3.3. Proceso de molienda mecánica (molino planetario).....	15
2.4. Proceso de consolidación.	17
2.5. Restauración y Crecimiento de grano	18
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
3.1. Esquema experimental.....	20
3.2. Moliendas	21
3.2.1. Composiciones	21
3.2.2. Molino planetario de bolas	21
3.2.3. Llenado y posicionamiento de los recipientes	23
3.2.4. Programación.....	24
3.3. Recuperación del polvo de la molienda	24
3.3.1. Cámara de recuperación en atmosfera inerte.....	24
3.3.2. Conservación del polvo.....	25



3.4.	Compactación en caliente.....	25
3.4.1.	El molde y los punzones	25
3.4.2.	Llenado del molde.....	26
3.4.3.	Compactación en caliente.....	27
3.4.4.	Extracción del compacto	28
3.5.	El pulido	29
3.6.	Caracterización de los compactos	30
3.6.1.	Densidad relativa	30
3.6.2.	Micro dureza	31
3.6.3.	Tamaño de grano.....	32
3.6.4.	Micro tracción.....	33
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
4.2.	Introducción	36
4.2.1.	Descriptivo de las series	36
4.2.2.	Características de los polvos y compactos pilotos	37
4.2.3.	Evolución de la microestructura	39
4.3.	Compacidad.....	41
4.4.	Dureza	42
4.5.	Tamaño de grano.....	44
4.5.1.	Evolución del diámetro de los granos	45
4.5.2.	Evolución de la estructura bimodal	46
4.5.3.	Observaciones	48
4.6.	Ensayo de tracción	49
4.6.1.	Serie 1: 0.238% másico de oxígeno.....	49
4.6.2.	Serie 2: 0.634% másico de oxígeno.....	51
4.7.	Discusiones sobre la ley de Hall-Petch.....	53
5.	ESTUDIO ECONÓMICO Y AMBIENTAL DEL PROYECTO	56
5.2.	Estudio económico.....	56
5.3.	Estudio ambiental	57
	CONCLUSIONS	58
	AGRADECIMIENTOS	59
6.	BIBLIOGRAFÍA	61





1. Introducción

1.2. Origen del proyecto

Desde hace muchos años intentamos desarrollar nuevos materiales o mejorarlos. Pero solo cuando hemos podido ver a la escala micrométrica y nanométrica se ha descubierto que el tamaño de grano era importante para las propiedades físicas del material.

Así se han desarrollado procesos de conformación y de deformación que permiten obtener la microestructura querida, como la molienda mecánica MM: un método simple y de bajo costo que permite obtener unas partículas con tamaño de grano nanométrico. Después se unen las partículas entre ellas gracias a un proceso de compactación o sinterización seguido por un tratamiento térmico para tener una pieza homogénea y masiva. Partir de un polvo para llegar a una pieza masiva es lo que llamamos pulvimetalurgia.

1.3. Motivación

Como los materiales nanocristalinos se han descubierto hace poco, hay investigaciones que todavía no han sido realizadas. Un tema importante es entender los efectos que pueden tener los elementos añadidos a la materia primaria como el oxígeno, el nitrógeno o el carbono... Es de esta idea que se ha montado este proyecto de investigación: fabricar y caracterizar el hierro obtenido por molienda mecánica con granos ultra finos con diferentes concentraciones de oxígeno.

1.4. Objetivo del proyecto

Este proyecto está basado sobre la metalurgia de los polvos o la pulvimetalurgia y tiene como objetivo principal estudiar la influencia del oxígeno sobre las propiedades mecánicas de consolidados de hierro de grano ultra fino para obtener un material con un alto límite elástico y una cierta ductilidad.

Para cumplir este objetivo, seguiremos estas etapas:

- ✓ Preparar dos composiciones de polvo de hierro por molienda mecánica (0.2 y 0.4% en peso de oxígeno)
- ✓ Consolidar el polvo por compactación en caliente haciendo variar la temperatura (575, 600, 625 y 650°C) para obtener microestructuras diferentes.
- ✓ Medir la densidad de los consolidados.



- ✓ Realizar ensayos de microdureza.
- ✓ Calcular el tamaño de grano de los compactos gracias a unas imágenes obtenidas por microscopio eléctrico de barrido.
- ✓ Realizar ensayos de microtracción.
- ✓ Determinar la composición química por cada polvo.

Estas actividades son necesarias para comprobar la ley de Hall-Petch y así identificar el papel que juega el oxígeno sobre las propiedades mecánicas del hierro de grano ultra fino. Los resultados obtenidos nos permitirán de predecir cuál será la composición en oxígeno adecuada para una aplicación dada.

1.5. Estructura del documento

Este informe tendrá tres capítulos principales:

- El primero será consagrado al estudio de las diferentes categorías de materiales nanoestructurados, de sus métodos de elaboración y de sus propiedades físicas. Este recordatorio es necesario para facilitar el análisis de los resultados y dar una visión general de la complejidad de la observación y de la naturaleza de los bordes de granos.
- En el segundo capítulo hablaremos del procedimiento experimental para obtener los compactos a partir del polvo comercial. Hablaremos también de las preparaciones necesarias para analizar los compactos.
- En el último capítulo añadiremos los resultados experimentales y discutiremos sobre su coherencia con las leyes ya establecidas.



2. Marco teórico

2.1. Procesos de obtención de polvo metálico

2.1.1. Reducción al estado sólido

Este proceso es uno de los más utilizados para la obtención de polvo de hierro. Una vez seleccionada la materia prima, esta es chafada, mezclada con carbón y se hace pasar por un horno continuo donde reacciona. Seguidamente se vuelve a chafar y se separan los materiales no metálicos y se tamiza. Con este proceso, la pureza del polvo es la de la materia prima así que debe ser complementado con una etapa de purificación.

2.1.2. Electrolisis

Se pueden convertir muchos metales en polvo gracias a la electrolisis si se escogen adecuadamente las condiciones como: composición y concentración de electrolito, densidad de corriente, temperatura, etc.

Para obtener las propiedades deseadas además de estos parámetros puede ser que se necesite realizar procesos complementarios, como son: secado, limpiado, etc. Las mejores cualidades que se obtienen con este proceso son alta densidad y pureza en el polvo producido. Pero está principalmente utilizado para fabricar polvo de cobre, manganeso y cromo.

2.1.3. Atomización

Este método consiste en someter gotas de metal fundido a un chorro de gas o de líquido. Este chorro permite que las gotas se solidifiquen rápidamente obteniendo así unas partículas esféricas. Utilizamos principalmente el aire, el nitrógeno, el argón y el agua por los líquidos.

2.1.4. Trituración

Consiste a desmenuzar un metal por medios mecánicos. Este método solo es apropiado para la fabricación de polvo de metales dúctiles: cobre, manganeso. Los trozos de metal se rompen gracias a unos martillos y los dientes de los trituradores.



2.2. Materiales nanoestructurados

2.2.1. Definición

Los nanomateriales son objeto de mucha investigación, están en pleno desarrollo y se espera encontrar múltiples aplicaciones. De hecho, el término “Nanomaterial” designa los materiales divididos al extremo y también los materiales que poseen una estructura a escala nanométrica. Las problemáticas en estos diversos tipos de materiales nanométricos no son la misma. En algunos casos, son de orden físico, químico o mecánico. Tratar a todos conduce a hacer una presentación poca centrada en el tema que nos interesa. Parece, pues, preferible limitarse al aspecto mecánico, para utilizar las propiedades de los nanomateriales en problemas mecánicas. Es por eso que vamos a revisar principalmente los materiales con nanoestructura. Pueden ser categorizados en cuatro clases según sus dimensionalidad:

- Dimensión 0 para los materiales que contienen agrupaciones nanométricos ;
- Dimensión 1 para aquellos que incorporan nanotubos o hilos nanoestructurados y multicapas de espesores nanométricos;
- Dimensión 2 para capas nanoestructuradas;
- Dimensión 3 para sólidos equiaxiales nanoestructurados, es decir, materiales que tienen un microestructura a la escala nanométrica.

En este proyecto, nos interesa solo la última clase de nanomaterial. En efecto, definimos que un material es nanoestructurado (MN) si su tamaño de grano es inferior a 500nm. Es un material con nanogranos si su tamaño de grano está situado entre 1 y 100 nm y a granos ultrafinos si está situado entre 100 y 500nm.

La propiedad importante de los MN es que son constituidos de dos fases según la Figura 2.2-1.: una fase cristalina (átomos negros) y de una fase donde la estructura es desordenada (átomos blancos); las llamamos grano y borde de grano (BG). Debido al pequeño tamaño de grano una parte grande de los átomos está localizada en el interface.

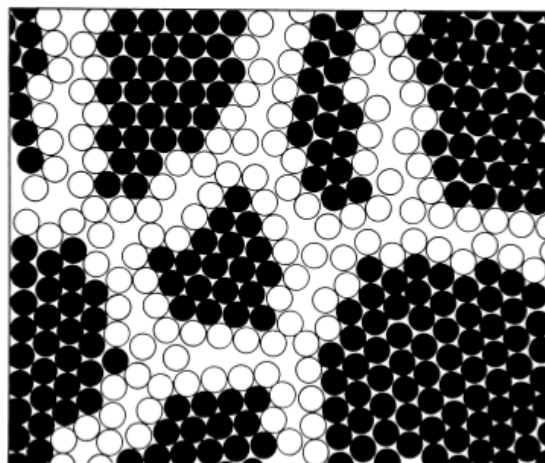


Figura 2.2-1 Esquema en 2D de un material nanoestructurado



Podemos estimar la fracción en volumen de esta interface con la relación $3\delta/d$, con δ estando el espesor del BG y d el tamaño de grano. Por ejemplo, suponiendo que $\delta = 1$ nm; la fracción en volumen valdría 0.6 con granos de 5 nm y 10^{-4} con granos de 30 μm . Tenemos que recordar que un material teniendo una fracción en volumen de átomos desordenados de 100% sería un vidrio (frágil) y uno teniendo la de 0% sería un monocristal (dúctil). [1]

2.2.2. Mecanismos de endurecimiento

Antes de nada hay que recordar que las dislocaciones son defectos de dimensión uno de la red cristalina del material. En efecto, una dislocación es la línea de un borde de plano que termina dentro de un cristal y está definida por un vector de Burgers perpendicular a este. La movimiento de dislocaciones permite el deslizamiento de planos gracias a una tensión aplicada menor. La deformación plástica aparece como resultado del movimiento de un gran número de estas dislocaciones. Así que la ductilidad que tiene un material depende de la capacidad de las dislocaciones para desplazarse. Existen 3 tipos de defectos que hacen difícil el desplazamiento de las dislocaciones: los precipitados y las soluciones solidas, encuentro con otras dislocaciones y llegada al borde de grano.

Así que se puede endurecer el material policristalinos de tres maneras:

- a) **Endurecimiento por solución sólida y precipitados.** Este método se basa en alear los materiales con átomos de impurezas que forman soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales.
- b) **Endurecimiento por deformación.** Se trata de un fenómeno por el cual un metal dúctil se hace más duro y resistente a medida que es deformado plásticamente (aumentación de la densidad de dislocaciones). Se denomina también acritud o endurecimiento por trabajo en frío.
- c) **Endurecimiento por reducción del tamaño de grano.** Este es el método utilizado para el hierro que se utilizará para realizar los compactos.

Este método se basa en el hecho que los granos contiguos poseen un límite de grano común y que las orientaciones cristalográficas de los mismos son distintas. Al llegar al límite de grano, la dislocación se detiene y para continuar se debe generar otra dislocación, lo que implica la aplicación de más energía y por tanto una mayor resistencia del material. El límite de grano actúa como una barrera al movimiento de las dislocaciones por dos razones:

- Dado que los granos tienen orientaciones distintas, una dislocación que pasara a otro grano tendría que cambiar la dirección de su movimiento.



Este efecto es más efectivo cuanto mayor sea la diferencia de orientación de los granos.

- El desorden atómico dentro del límite de grano producirá una discontinuidad de los planos de deslizamiento de un grano a otro.

El hecho de que se frenen las dislocaciones provoca que para llevar a cabo una deformación sea necesario aplicar una fuerza mayor. Por tanto un material con granos finos será más duro y más resistente que un material con granos más gruesos.

2.2.3. Ley de Hall-Petch

Ahora, sabiendo que el tamaño de grano juega un papel sobre las características físicas y particularmente sobre el límite elástico del MN. La ecuación de Hall-Petch, formulada hace 60 años, relaciona d (tamaño de grano) a σ_y (límite elástico) del material según la ecuación 2.2-1:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \quad \text{Eq. 2.2-1.}$$

Donde σ_0 es la tensión de fricción interna y k_y el factor de Petch. Sin embargo, esta versión está aproximada.

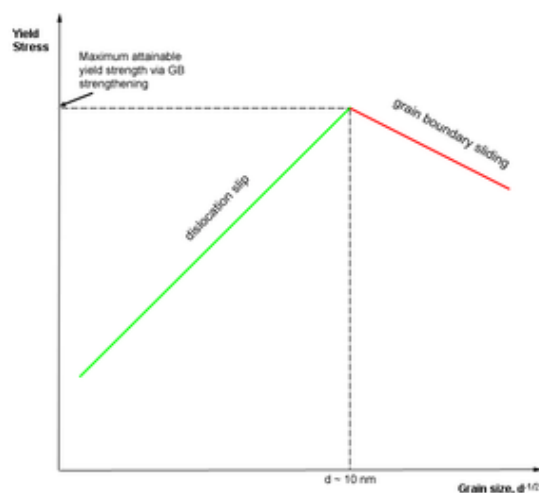


Figura 2.2-2 Representación de la variación entre el límite elástico y el tamaño de grano

En realidad, el exponente de d puede variar entre -0,3 y -0,7 según la orientación estructural entre los granos. En efecto, una dislocación podrá atravesar un borde de grano más fácilmente si las orientaciones cristalinas de los granos implicados tienen, entre ellas,



un ángulo pequeño. De esta manera, el exponente tendrá un valor cercano a -0,7 y el material empezará a deformarse plásticamente a un valor del límite elástico bajo. Y esta ecuación parece válida solo para los granos con tamaño superior a 10 nm (Figura 2.2-2.). El mecanismo de deformación plástica para un material de tamaño de grano inferior a 10nm consiste en un deslizamiento de los bordes de granos por difusión de átomos a temperatura ambiente, lo cual implica que cuanto mayor es la densidad de bordes de grano en el material, menor es el límite elástico, porque el mecanismo de deformación plástica empezará a más baja tensión.

2.2.4. Ampliación de la ecuación de Hall-Petch por efecto de las partículas

Por último señalar que recientemente se han desarrollado teorías en las cuales el endurecimiento de materiales nanoestructurados en materiales fabricados por molienda mecánica vendría dado por el efecto de tamaño de grano y el efecto de precipitados muy finos disueltos en la matriz. Según D. R. Lesuer *et al.* [2], se puede añadir un término a la ecuación de Hall-Petch que tiene en cuenta la los precipitados que endurecen el material. Esta ecuación modificada se escribiría:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} + \sigma_p \quad \text{Eq.2.2-2}$$

Donde,

$$\sigma_p = B \cdot [D_s^*]^{-1/2} \quad \text{Eq.2.2-3}$$

3

Con B una constante y D_s^* la distancia media entre dos precipitados.



2.3. Métodos de fabricación de materiales nanoestructurados

2.3.1. Los diferentes métodos

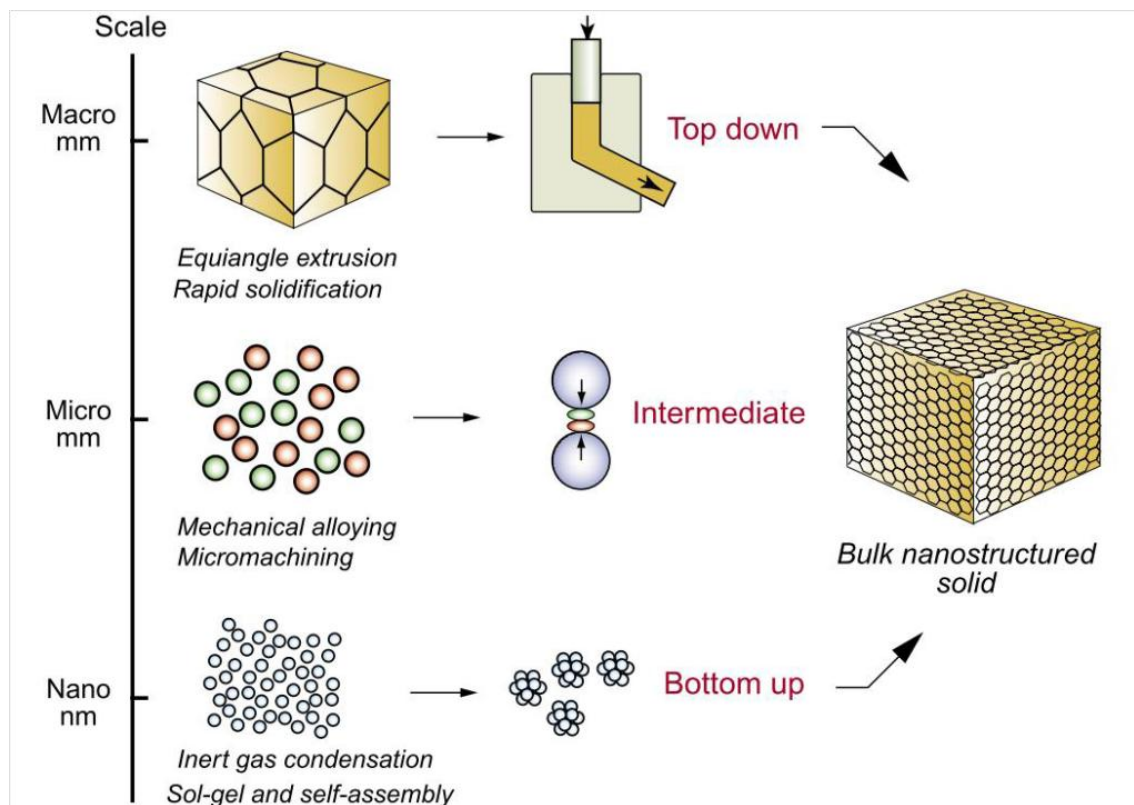


Figura 2.3-1 Representación esquemática de los métodos de fabricación de los materiales nanoestructurados

Dos vías de obtención de los MN son posibles (Figura 2.3-1.):

- Producirlos construyéndolos por deposición progresiva de átomos: métodos *bottom up*. Esta vía contiene los procesos siguientes: condensación en atmósfera inerte, depósitos electrolíticos...
- Producirlos transformando la estructura macroscópica: métodos *top down* incluyendo los métodos intermedarios. Esta vía contiene los procesos siguientes: trituración, cristalización de productos amorfos y los procesos que producen una deformación plástica severa del material.

2.3.2. Deformación plástica severa

En nuestro caso vamos a centrarnos en las técnicas de deformación plástica severa. Son las más utilizadas para producir materiales con grano ultra fino porque se puede



producirlos en mucha más cantidad y en relativamente poco tiempo. Además son los procesos más energéticos: transfieren mucha energía en el material deformándolo y reduciendo su tamaño de grano.

Existen unos procesos que deforman extremadamente:

- *Equal channel angular pressing (ECAP)*: este proceso consiste en hacer pasar una barra de metal por un canal acodado aplicando una presión.
- Trefilado: proceso utilizado para producir hilos estirándolos en frío.
- *Severe plastic torsion straining (SPTS)*: Consiste a someter un disco de material a una presión entre un punzón en rotación y la base fija.
- Molienda mecánica (MM): proceso de molienda de polvo para disminuir su tamaño de partículas gracias a unas bolas o cilindros. Existen muchos tipos de molinos, aunque en nuestro caso nos interesa el molino planetario. [1]

2.3.3. Proceso de molienda mecánica (molino planetario)

El molino planetario está formado por una serie de contenedores, en los cuales se introduce la carga de bolas y polvo, dispuestos sobre una plataforma giratoria. La base gira en un sentido, mientras los contenedores, rotando sobre su eje, lo hacen en sentido contrario. De este modo se traslada al polvo la combinación de las fuerzas centrífugas creadas por ambos movimientos. De esta manera, las bolas ejercen sobre el polvo unos esfuerzos que son los que deforman severamente las partículas de polvo (Figure 2.3-2.).

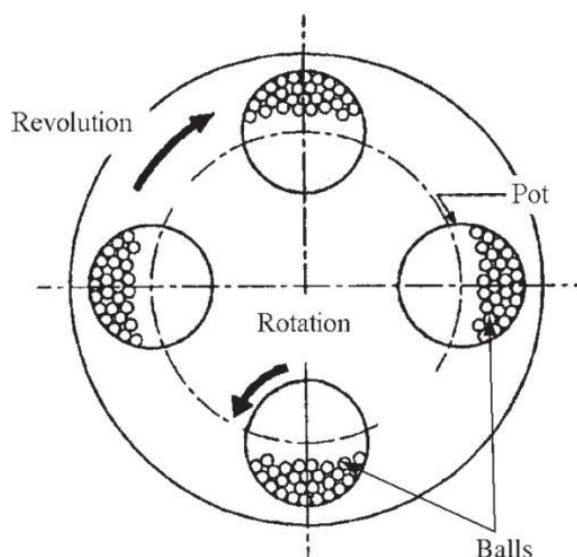


Figura 2.3-2 Esquema de un molino planetario en movimiento



Sin embargo, el proceso mediante el cual se produce la reducción del tamaño de grano hasta escala nanométrica de metales de una sola fase, es en la actualidad, un proceso en fase de estudio. Sabiendo eso, está claro que la severa deformación es la más importante y directa razón por la que se obtiene nanoestructura. Existen teorías que dicen que el proceso elemental para la nanocrystalización incluye:

- 1) Inicialmente, la deformación está localizada en las zonas de cizalla llevándose a cabo una formación muy densa de dislocaciones.
- 2) A un cierto nivel de tensión, las dislocaciones se eliminan y se recombinan para producir límites de grano de ángulo pequeño, formando así subgranos de tamaño nanométrico.
- 3) Finalmente, la orientación de los granos es completamente aleatoria.

Para obtener la reducción del tamaño de grano hasta dimensiones nanométricas es necesario someter al polvo a un proceso de deformación prolongado, sobre todo para que las propiedades sean homogéneas en todas las partículas. Además hay que vigilar que el material de los contenedores sea constituido de un metal más duro y de una composición cercana a la del polvo.

En la molienda se encuentran una serie de diferentes parámetros, que modificándolos, hacen posible cambiar las condiciones de la molienda y principalmente la energía transferida al polvo. Las variables de la molienda, son las siguientes:

- a) **Número de bolas:** Cuanto más bolas se introducen en el recipiente, mas el tiempo de molienda se reduce para un mismo objetivo.
- b) **Carga total del molino:** Sobre todo afecta a la velocidad de engrosamiento de las partículas durante la molienda, de modo que aumenta al hacerlo la carga total de polvo y bolas en el molino. Si el llenado de la vasija es excesivo, disminuye el camino medio que pueden recorrer las bolas sin chocar, y en consecuencia, se reduce la energía de impacto.
- c) **Relación de peso bolas / polvo:** Esta condición se modifica al introducir un peso u otro de material a moler. Si se aumenta la cantidad del polvo, se está reduciendo esta relación, y por tanto, la efectividad de la molienda queda reducida.
- d) **Velocidad de giro:** Al aumentar la velocidad de giro, se reduce el tiempo de molienda y se aumenta la obtención de polvo de fracción fina. Sin embargo, aumentando demasiado la velocidad de giro, se corre el riesgo de que los recipientes, las bolas y el material se calienten en exceso.



- e) **Tipo de ciclo:** El molino tiene tiempos de rotación y de refrigeración, en los que el molino permanece parado y se activa la ventilación del aparato. Un período de molienda y uno de refrigeración, forman un ciclo. Se puede variar el tiempo de cada uno, determinando así el tiempo neto de molienda dentro de cada ciclo.
- f) **Número de ciclos:** Es lógico que si se aumenta el número de ciclos, el tiempo total de molienda resulta incrementado y por tanto la deformación y la reducción del tamaño de grano.
- g) **Tamaño inicial del polvo:** Se puede variar el tamaño de la partícula de polvo introducida. Teóricamente, la reducción del tamaño de grano se produce desde el exterior del grano hasta el interior. Si se introduce en el molino, polvo de tamaño de partícula más pequeño, lo que se consigue es que esa transformación se realice más rápidamente y homogéneamente.
- h) **Atmósfera de molienda:** En función del efecto deseado, se puede optar por una atmósfera de molienda inerte, o por otra compuesta por gases que puedan reaccionar con el material durante la molienda.

2.4. Proceso de consolidación.

Hoy en día, la industria pulvimetalurgia sigue creciendo porque los avances tecnológicos en materiales y procesos de producción de piezas permiten la fabricación de componentes con gran complejidad. Sin embargo, los usuarios finales de piezas obtenidas por pulvimetalurgia piden altos niveles de propiedades mecánicas, alcanzables solo si la pieza es de alta densidad. Habitualmente, la industria utiliza un proceso combinado: compactación en frío y sinterizado a alta temperatura. Es decir que hacen una pieza verde compactando el polvo a alta presión (unas toneladas) y después, la ponen en un horno a muy alta temperatura para soldar las partículas entre ellas. El propósito del compactado, en este caso, es consolidar el polvo en la forma deseada teniendo en cuenta que durante el sinterizado la pieza va sufrir cambios dimensionales debido a la disminución de la porosidad.

El proceso de consolidación, en este trabajo, se realizó por compactación uniaxial en caliente. Efectivamente, este proceso consiste en aplicar presión y temperatura en el mismo tiempo. Así el polvo está compactado y sinterizado a la vez (Figura 2.4-1.). Se ha utilizado este proceso porque como se quiere obtener un material nanoestructurado, la temperatura del proceso tiene que ser baja para evitar un crecimiento de grano demasiado importante. Y aplicamos presión para suplir la falta de temperatura en el proceso y permitir una buena unión entre partículas. Es una técnica alternativa en la cual las piezas alcanzan una densidad cercana a las obtenidas por compactación en frío y sinterización. Con este



proceso, la densidad puede ser afectada por el tamaño de las partículas, la forma de la pieza, la presión empleada, la duración de compactación y la presencia o no de un lubricante. Sin embargo, la atmósfera debe ser rigurosamente controlada para evitar la oxidación del polvo.

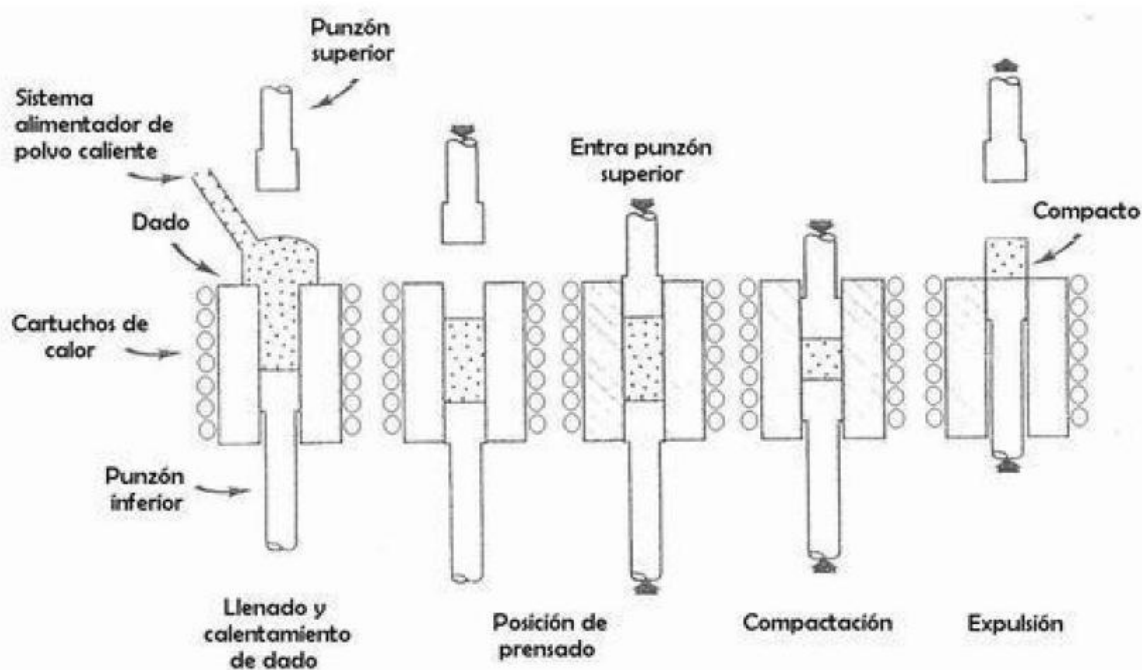


Figura 2.4-1 Esquema del proceso de compactación en caliente

Durante este proceso se sinteriza en fase sólida el polvo porque la temperatura del proceso no es bastante elevada para la sinterización en fase líquida. La sinterización en fase sólida consiste, en primera instancia, en un crecimiento del contacto entre partículas de polvo, formándose cuellos entre las partículas por difusión de átomos dentro de las partículas. Ocurre así el proceso de densificación: los cuellos entre partículas comienzan a crecer hasta que ya no es posible distinguir las partículas y se forma una red de poros. Y una vez se alcanza la densidad máxima aparece porosidad cerrada, y los poros tienen geometría esférica.

2.5. Restauración y Crecimiento de grano

Durante el proceso de compactación en caliente, el calor transmitido al polvo ayuda al movimiento de las dislocaciones. En efecto, el polvo, habiendo sufrido una deformación plástica severa, contiene muchas dislocaciones que pueden estar activadas si la



temperatura es suficiente elevada. De esta manera, pueden moverse y unirse para formar límites de subgranos. Es lo que llamamos restauración.

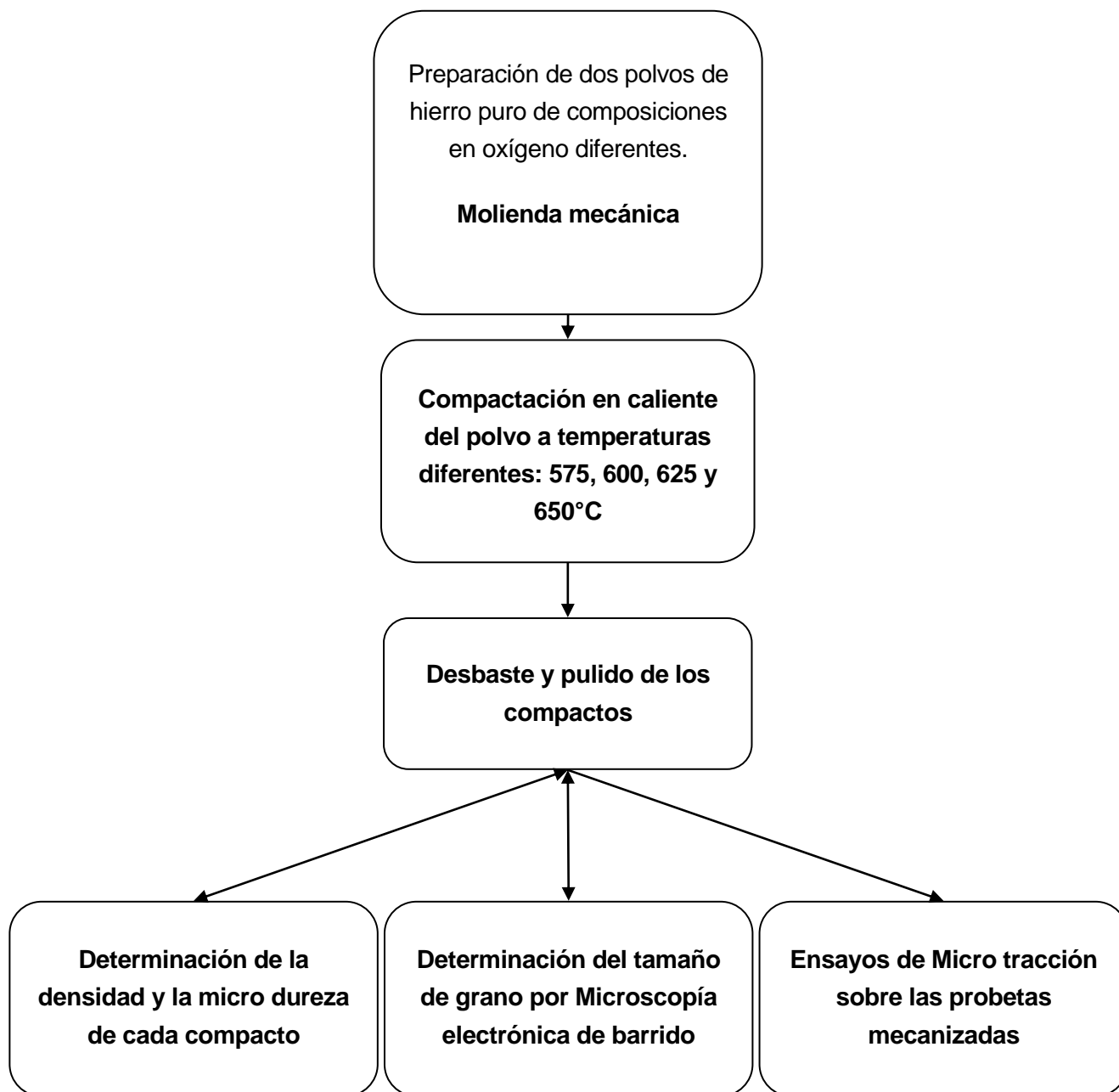
Ahora, con un tiempo de mantenimiento de la temperatura elevado, se produce el fenómeno de crecimiento de grano. Los bordes de grano permiten la difusión de átomos. Los granos pueden así crecer y otros desaparecer.

En el caso de piezas fabricadas por compactación en caliente a partir de polvo de hierro previamente molido existe experiencia previa del grupo de investigación de “procesos de conformado” del department de ciencia de materials i enginyeria metal·lúrgica de la UPC. Si la composición del polvo es baja en átomos intersticiales como oxígeno y carbono, es posible que se produzca un crecimiento heterogéneo de grano. Algunos grano crecen rápidamente hasta alcanzar tamaños de varias micras mientras que parte de la microestructura apenas se modifica. De esta manera podemos ser testimonios de la aparición de una estructura bimodal por crecimiento heterogéneo: los granos grandes crecen mucho más rápidamente que los pequeños.



3. Procedimiento experimental

3.1. Esquema experimental



3.2. Moliendas

3.2.1. Composiciones

El material de base utilizado para este proyecto es un polvo de hierro puro NC 100.24 de la empresa HOGANÁS. Las partículas que le componen miden entre 70 y 160 μm , estas medidas han sido obtenidas por otro grupo gracias a una tamización: hacer pasar el polvo a través diferentes redes superpuestas de diferentes grosores. Si la partícula está más gruesa que el agujero, se quedara en este piso, y podremos decir que su tamaño está entre el de la red de abajo y el de la de arriba.

Su composición estimada es la siguiente:

Componente químico	% peso
Si	0.1
O	0,11
Mn	0.1
S	0.015
C	0.01
P	0.01
H	0.25

Tabla 3.2-1 Composición inicial del polvo.

El objetivo de este proyecto es trabajar con un material nanoestructurado, para ello teníamos que moler estas partículas. Además, trabajando sobre la influencia del oxígeno, había que hacer al mínimo dos moliendas: una con 0.20% másico de oxígeno (simple molienda del polvo inicial) y otra con 0.40% másico. Sin embargo para introducir oxígeno en el polvo, no teníamos medios para dejarlo oxidarse y controlar su concentración, así que se ha introducido un polvo de Fe_2O_3 : el óxido III de Fe con un 0.965% en peso en el recipiente del molino.

3.2.2. Molino planetario de bolas

Las moliendas se han realizado con el molino planetario de bolas Pulverisette 5 de la marca Fritsch. Este molino tiene cuatro lugares donde podemos poner los recipientes conteniendo las bolas y el polvo como se ve en la Figura 3.2-1.





Figura 3.2-1 Molino planetario de bolas Pulverisette 5

Los botes llevan 40 bolas de 1cm de diámetro constituidas de un acero templado y revenido al cromo. Que los botes están hechos de un acero inoxidable AISI 304. Tienen una junta de caucho y unas válvulas que permiten el control de la atmosfera durante la molienda (Figura 3.2-2).



Figura 3.2-2 Recipiente del molino con sus bolas



3.2.3. Llenado y posicionamiento de los recipientes

Para cada molienda, introducimos en un botes las bolas y 6 gramos de polvo de hierro y en el caso de la composición de 0.40% másico de oxígeno añadimos 0.058g de Fe_2O_3 .

El llenado y el posicionamiento de los recipientes siempre deben seguir el orden descrito a continuación:

- a) Introducir las 40 bolas en el recipiente.
- b) Introducir el o los polvos sobre las bolas.
- c) Colocar el recipiente sobre su base inferior, a la que van roscados a los extremos dos tornillos.
- d) Colocar la junta tórica y la tapa superior del recipiente.
- e) Levantar los tornillos de la base y rosarlos fuertemente sobre la contra base superpuesta a la tapa, de manera que la tapa no pudiera moverse como en la Figura 3.2-3.
- f) Asegurarse que la tapa y la junta tórica siguen bien centradas. Inyectar el argón al interior de los recipientes por una válvula durante 10 segundos. Apretar sobre la otra válvula para deja salir el excedente de aire. Repetir esta etapa dos veces más dejando el argón a la última. Se cree así una atmosfera inerte.
- g) Colocar los recipientes en los lugares adecuados en el molino.
- h) Colocar el cierre sobre los recipientes
- i) Roscar el tornillo y bajar la palanca. Hacer esta etapa dos veces para asegurarse que el recipiente no se mueva durante el proceso.

Hay que poner argón en los recipientes porque la molienda es energética, es decir que produce calor durante su funcionamiento, el polvo se calienta y se puede oxidar rápidamente.



Figura 3.2-3 Recipiente cerrado y hermético



3.2.4. Programación

La programación del molino se realiza mediante el panel de control. Gracias a este, se puede controlar la velocidad de rotación, el número de repeticiones y el tiempo de trabajo y de pausa. En nuestro caso, el tiempo de molienda será de 17 horas a una velocidad de 160 revoluciones por minuto (rpm). Así que se programa un tiempo de trabajo y de pausa de 30 minutos y 33 repeticiones porque la primera no cuenta y los tiempos de pausa y de trabajo alternan.

3.3. Recuperación del polvo de la molienda

3.3.1. Cámara de recuperación en atmosfera inerte

La cámara utilizada, denominada Glove Box, es una cámara con forma piramidal, de plástico y que tiene dos orificios con guantes para poder manipular el interior (Figura 3.3-1). Tiene una válvula de entrada para poder extraer el aire y poder introducir el gas que se desee; en este caso será argón.



Figura 3.3-1 Imagen de una Glove Box

La manipulación para extraer el polvo es la misma que al ponerlo, solo que hay que hacer el vacío dentro de la Glove Box con todo el material dentro, y una vez hecho, insuflar el argón para proteger el polvo.



3.3.2. Conservación del polvo

El polvo se tiene que conservar en un bote de vidrio seco y limpio (Figura 3.3-2) que se pondrá en un secador conteniendo un gel de silicio (Figura 3.3-3) esperando su uso para la consolidación.



Figura 3.4-3 Secador con el gel de silicio



Figura 3.3-1 Bote de vidrio conteniendo el polvo recién molido

3.4. Compactación en caliente

3.4.1. El molde y los punzones

Para la fabricación de los compactos se ha utilizado unos moldes que están compuestos básicamente de tres partes: La matriz propiamente dicha, el punzón y el contrapunzón o contraparte. Estos elementos están fabricados en TZM: una aleación de molibdeno (elemento refractario) teniendo buenas propiedades mecánicas a alta temperatura (temperatura máxima de servicio está situada entre 867 y 1310°C cf. software CES-EduPack 2013). Además de estas partes, hay contrapartes que transmiten el esfuerzo a los punzones.

Para determinar la presión de compactación, había que mirar la evolución del límite elástico de la aleación de molibdeno en función de la temperatura (Figura 3.4-1).

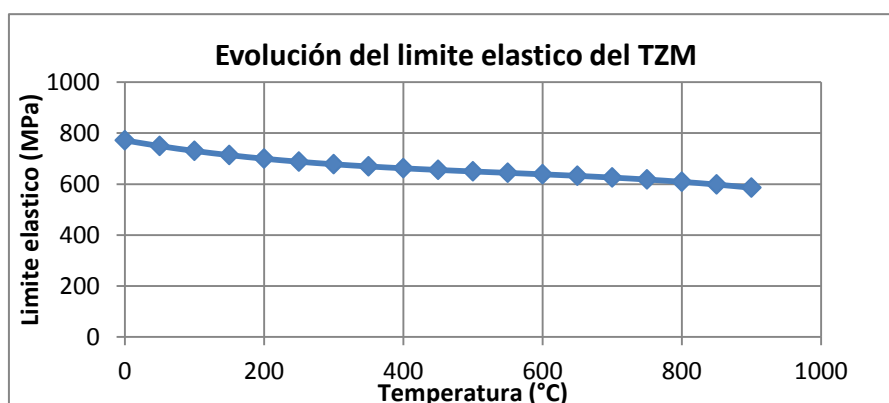


Figure 3.4-2 Evolución del límite elástico en función de la temperatura del TZM



De esta manera se puede determinar el límite de la presión a compactar. En efecto, sabiendo que la vamos a consolidar entre 575 y 650°C; el valor más seguro para el molde y los punzones es compactar aplicando 510MPa.

3.4.2. Llenado del molde

Este proceso es simple: hay que introducir el contrapunzón en la matriz, echar el polvo sobre y encerrar el polvo con el punzón.

Suponiendo que obtendremos un compacto con una compacidad de 100%, lo cual es solo una aproximación, calculamos que para tener un disco de un espesor de 1 mm con el molde de 10 mm se necesita aproximadamente 0,6g de polvo de hierro.

A esto le añadimos, o no (dependiendo de los parámetros experimentales), 1% en peso de cera EBS (para facilitar el movimiento entre las partículas al aplicar la fuerza).

Medimos estas pequeñas cantidades gracias a una balanza de precisión (Figura 3.4-2).



Figura 3.4-3 Balanza de precisión

Y para evitar el fenómeno de soldadura entre el pistón y la contraparte o a las paredes del molde, utilizamos un lubricante (disulfuro de Molibdeno) que aplicamos a las caras en contacto.



3.4.3. Compactación en caliente

Se utilizó para esta etapa la máquina de ensayos universal Instron 4507 (Figura 3.4-3), con una capacidad máxima de carga de 10 toneladas. El mando está asegurado por una consola que nos permite programar la secuencia de aplicación de una fuerza en diferentes bloques.



Figura 3.4-4 Imagen de la máquina de ensayo universal Instron 4507

En primer lugar se procede a introducir el molde en el horno y ponerlo en contacto con las mordazas sin aplicar aun ninguna carga. Hay que averiguar que el termopar esté en contacto con el molde para que la temperatura sea correcta. El sistema está protegido por un tubo cilíndrico de vidrio Pyrex®, para evitar al máximo la oxidación, en el cual se hace circular un flujo de argón. Antes de poner en marcha el proceso, se sella las extremidades de este tubo con lana de vidrio para evitar que el oxígeno se introduzca. Una vez este dispositivo está listo, se procede a calentar el horno de radiación hasta llegar a la temperatura de compactación deseada. El horno está en permanencia refrigerado por un



circuito de agua, circulando gracias a una bomba para evitar que sobrecaliente las piezas. Una vez alcanzada dicha temperatura, se espera media hora con el fin de estar seguro que la temperatura esté repartida homogéneamente. Durante este tiempo los punzones y el molde se dilatan a medida que la temperatura sube, así que hay que vigilar que la presión resultante no supere 10000N.

Una vez la temperatura del sistema estable, se procede a la compactación. La etapa 1 consiste en aumentar la carga desde 0N hasta 40000N (fuerza necesaria para aplicar 510MPa sobre un disco de 10mm de diámetro) a una velocidad constante de 5000N/min. Después se mantiene la carga constante durante una hora (etapa 2). Una vez terminada, se apaga el horno de radiación y a quitar la carga. Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se extrae el molde del dispositivo (Figura 3.4-4).

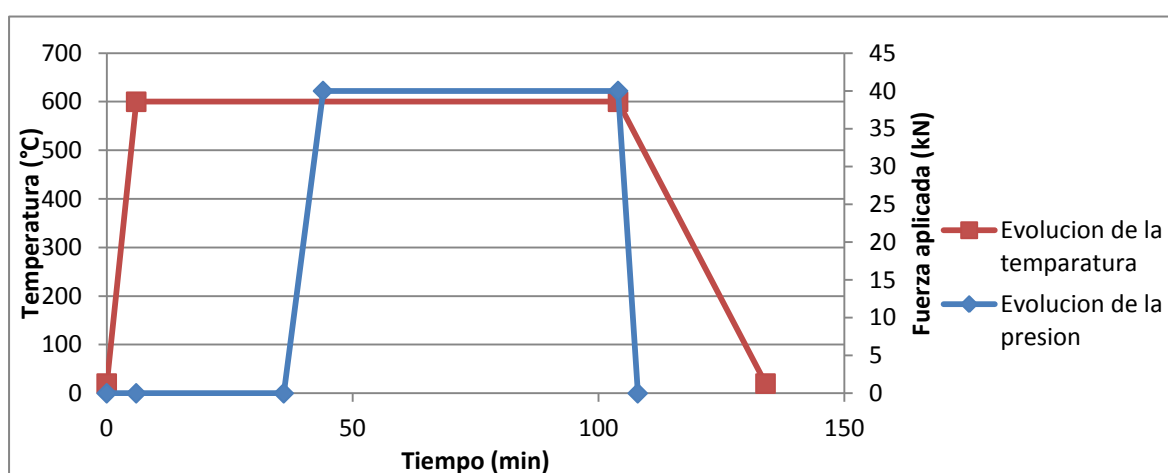


Figura 3.4-5 Representación de la evolución de la temperatura y de la presión en función del tiempo

3.4.4. Extracción del compacto

Una vez que el conjunto se encuentra a una temperatura suficientemente baja para ser manipulado, se procede a la extracción del compacto. Para eso, utilizamos la prensa hidráulica manual.

En esta operación, la matriz se apoya sobre un cilindro hueco, lo que permite la salida de la contraparte y el consolidado. La matriz se coloca con el punzón sobresaliendo por la parte superior de forma que el consolidado sale por abajo, puesto que el recorrido dentro de la matriz es menor.

El procedimiento para la extracción es el siguiente:



- Se presiona mediante el propio punzón, hasta que éste queda completamente introducido en la matriz.
- Con la ayuda de un juego de punzones extractores, teniendo un diámetro un poco inferior al de la matriz y longitudes que aumentan progresivamente, seguimos empujando el punzón por abajo empezando siempre por el más pequeño y terminando por el más grande.

Así pues sacamos todos los punzones y el compacto. El compacto será guardado en un sobre plástico que llevara escrito las condiciones del proceso que habrá sufrido.

3.5. El pulido

A la extracción el consolidado está ligeramente oxidado superficialmente y sus caras no son perfectamente planas. El primer paso es desbastar la superficie, hasta que desaparezca completamente este óxido superficial y las dos caras queden completamente planas. Se realiza en máquinas de disco rotatorio para pulir y desbastar (Figura 3.5-1), pero hay que ir con cuidado porque la velocidad de rotación de esta maquinaria esta elevada y es difícil de sujetar los compactos.



Figure 3.5-1 Pulidora con disco rotatorio

El desbaste y el pulido se hacen, primero mediante un papel esmeril de 600. Se retira todo el óxido superficial y se dejan las dos caras planas. Posteriormente mediante un papel de 800, de 1200 y de 2500 se procede a reducir la profundidad de las rayas creadas con el papel anterior. Una vez desbastadas, las dos caras planas del consolidado están listas para el pulido. Se pule gracias a paños habilitados con la ayuda



de una pasta de diamante de 6µm y posteriormente de 3µm y de 1µm y un lubricante. El último pulido (1µm) tiene que hacerse durante 30 min girando a menudo la muestra de 90°. Se debe limpiar y cambiar de paño a cada cambio de pasta. En este trabajo se ha pulido las muestras hasta 6µm para medir la dureza y hacer ensayos de micro tracción y hasta 1µm para medir el tamaño de grano.

Una vez desbastado y pulido el consolidado se limpia con agua y jabón para retirar los restos del espray empleado en el pulido. Para poder observar la superficie correctamente a través del microscopio o al realizar las huellas de dureza, se desplaza la humedad mediante etanol y acetona y se seca con la ayuda de un secador dispuesto a tal efecto.

3.6. Caracterización de los compactos

3.6.1. Densidad relativa

Las dimensiones y la masa de un consolidado son tan pequeñas que no se puede medir con las herramientas habituales. Se miden gracias a un pie de rey digital y una balanza de precisión (Figura 3.6-1).



Figura 3.6-1 Pie de rey digital

Los compactos estando discos la densidad valdrá:

$$d = \frac{m_{compacto}}{\pi r^2 \times e} \quad \text{Eq. 3.6-1.}$$

Donde d es la densidad del compacto, $m_{compacto}$ su masa, r es su radio y e su espesor.

Se puede también calcular la compacidad del compacto dividiendo su densidad por la del hierro $d_{Fe} = 7,86 \text{ g/cm}^3$ y multiplicando por 100 para obtener un resultado en por ciento.



3.6.2. Micro dureza

Para determinar la dureza superficial de los consolidados se realiza 10 microindentaciones en cada cara de un compacto a lo largo de un diámetro.

La punta utilizada es de tipo Vickers, con un peso aplicado de 0,2kg y durante un tiempo de 15s. Con estas 10 mediciones por cara, se podrán determinar la dureza media superficial y la desviación de los resultados.

El microdurómetro utilizado es un Akashi (Figura 3.6-2). Se necesita medir la longitud de las diagonales con el aparato para calcular después la dureza. Es importante que las caras sean lo más planas posibles y estén bien pulidas para facilitar la medición de la huella.



Figura 3.6-2 Microdurómetro Akashi



3.6.3. Tamaño de grano

3.6.3.1. Microscopio electrónico de barrido

La microestructura de los consolidados es tan fina que se puede ver solo usando la microscopia electrónica. La microscopia óptica no permite de ver a una escala por debajo del micrómetro.

Las muestras han sido pulidas hasta $1\ \mu\text{m}$ y atacadas por NITAL 2% (2% de ácido nítrico y 98% de etanol). Las muestras atacadas permiten revelar la microestructura al mostrar los bordes de grano entre los granos de ferrita. Después se han colocado las muestras en el microscopio gracias a un soporte metálico y una cinta adhesiva al grafito que sirve como puente electrónico entre las muestras y el soporte. Sin ésta, la energía llevada por los electrones chocando la superficie quemaría la microestructura.

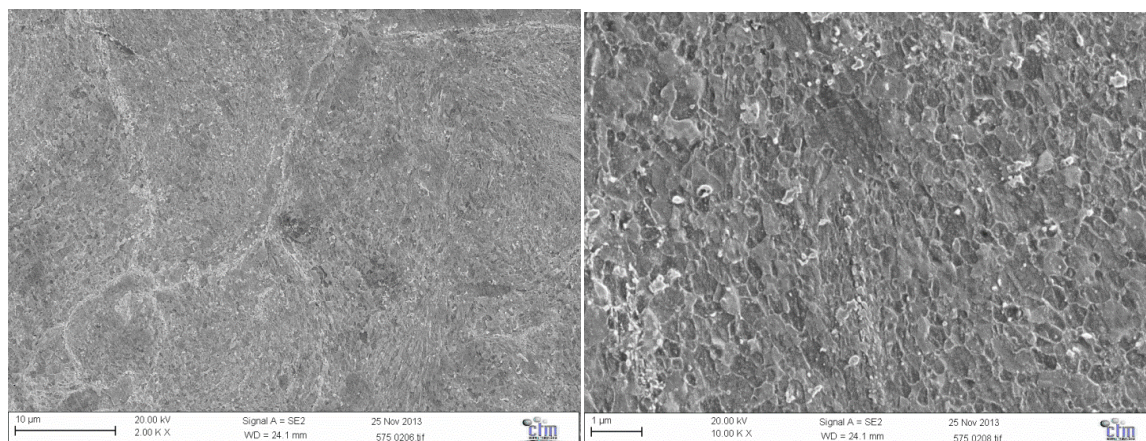


Figura 3.6-3 Microfotografía a diferentes aumentos
(a la izquierda x2000 y a la derecha x10000)

De esta manera se ha tomado una decenas de imágenes de cada muestras a diferentes aumentos: x 2000, x 5000, x 10000 (Figura 3.6-3). Estas diferentes imágenes nos permitirán de determinar el tamaño de grano y el porcentaje de granos grandes (superior a 500nm) respecto de los pequeños.



3.6.3.2. Tratamiento de las imágenes

Una vez las imágenes imprimadas, se debe repasar los bordes de grano sobre un papel transparente. Efectivamente, no se puede tratar directamente las imágenes porque el programa de tratamiento de imágenes no es suficientemente eficiente. Sobre las microfotografía de poco aumentos se dibujan sólo los granos grandes ($>1\mu\text{m}$) y se debe repasar sobre los contornos de la imagen y oscurecer la zona de granos pequeños para calcular la proporción de granos grandes. Y sobre las otras se revela todos los granos sin olvidar la escala (Figura 3.6-4).

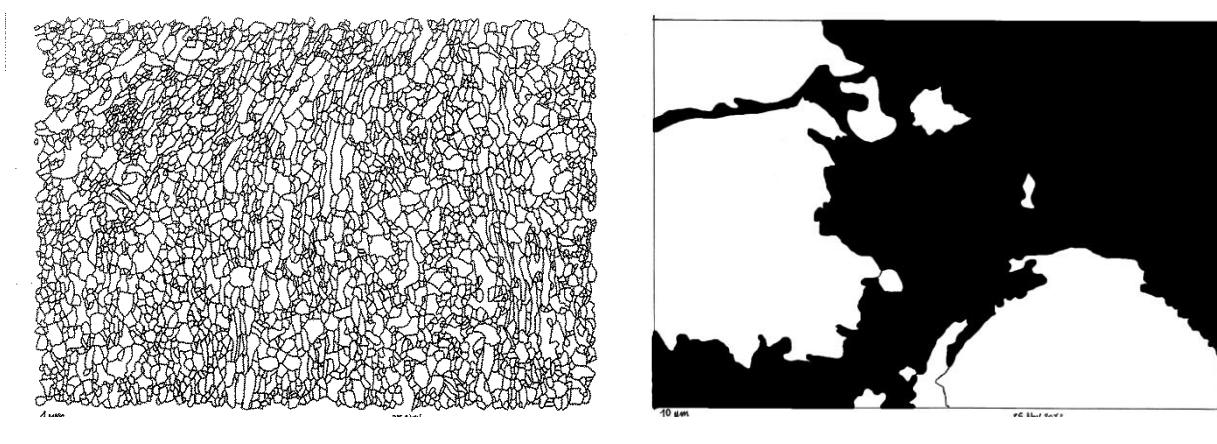


Figura 3.6-4 Respectivamente, pequeños y grandes granos repasados manualmente

En un segundo tiempo, se escanea las imágenes y se las pasa al software de tratamiento de imágenes que, gracias a unas rutinas, nos mide el tamaño de los granos y nos calcula el porcentaje de granos grande en relación con los pequeños.

3.6.4. Micro tracción

El ensayo de micro tracción es similar al de tracción normal, solo que la máquina es más pequeña y tiene sensores más precisos.

Las probetas han sido mandadas al Centro tecnológico de Manresa para mecanizarlas. Gracias a la técnica del corte por hilo, las probetas tienen, así, una zona más delgada donde se supondrá que las tensiones estarán concentradas. La zona tiene dimensiones calibradas: 3 mm de longitud, 1 mm de anchura, y el espesor que tenía después del pulido, alrededor de 0.75mm. Al final la probeta tendrá la forma de un "H"; las barras verticales sirviendo de tomadas a las mordazas (Figura 3.6-5).





Figura 3.6-5 Probeta mecanizada

Antes de ensayar las probetas, estas necesitan un pulido a $6\mu\text{m}$ en el sentido del esfuerzo para evitar una fractura anticipada.

La máquina de microtracción utilizada para esta ensayo es de la marca Deben (Figura 3.6-6) está acompañada de un software Deberen microtest V5.5.14 que nos permite de elegir la velocidad de desplazamiento y el tiempo entre cada medición. Puede aplicar una fuerza máxima de 5000N. Al final del ensayo, el programa nos da un fichero Excel conteniendo la fuerza aplicada y la elongación recordada.

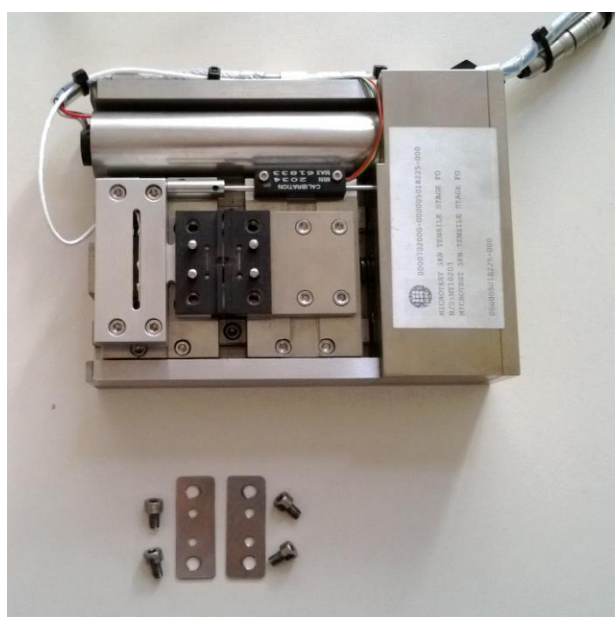


Figura 3.6-6 Máquina de microtracción DEBEN
Microtest V5.5.14



Por los ensayos hemos elegido una velocidad de desplazamiento de 0.2mm/s y un tiempo entre cada medición de 500ms. Después de los ensayos, recuperamos los ficheros y corregimos los valores para poder representar la tensión real en función de la deformación real.

Cambio de elongación a deformación real:

$$\varepsilon_{real} = \ln(1 + \varepsilon_{ingenieril}) = \ln \left(1 + \left(\frac{l+l_0}{l_0} \right) \right) \quad \text{Eq 3.6-1}$$

Cambio de fuerza a tensión real:

$$\sigma_{real} = \sigma_{ingenieril} (1 + \varepsilon_{ingenieril}) = \frac{F}{S_{tension}} (1 + \varepsilon_{ingenieril}) \quad \text{Eq 3.6-2}$$

Y finalmente se escoge un modulo de Young de referencia (200 GPa) para corregir la parte elástica.



4. Resultados y discusiones

Durante este proyecto, se ha seguido los procedimientos de estudios anteriores del grupo de investigación de pulvimetalurgia. Por eso, suponemos que el proceso de molienda es óptimo. Sin embargo, el proceso de compactación ha sido cambiado para llegar a más alta temperatura y no hemos mezclado de la cera EBS al polvo antes de compactar pero hemos mantenido el tiempo de compactación. Además no se ha hecho ningún tratamiento térmico después de compactar.

4.2. Introducción

4.2.1. Descriptivo de las series

Se fabrico en este trabajo 24 compactos. 12 con cada tipo de polvo. Según la Tabla 4.2-1 podemos ver la repartición de los consolidados:

Parámetros de compactación	Serie 1	Serie 2
500°C y 1145MPa Con cera EBS	2 Consolidados	2 Consolidados
575°C y 510MPa	2 Consolidados	2 Consolidados
600°C y 510MPa	2 Consolidados	2 Consolidados
625°C y 510MPa	2 Consolidados	2 Consolidados
625°C y 510MPa Con cera EBS	2 Consolidados	2 Consolidados
650°C y 510MPa	2 Consolidados	2 Consolidados

Tabla 4.2-1 Repartición de los consolidados

Se ha preferido realizar 2 compactos por cada condición para poder ver la repetitividad del experimento. Los 4 consolidados de 500°C son los pilotos.

Serie 1: Denominamos esta serie como la del polvo molido sin añadido de oxígeno.

Serie 2: Esta serie es la del polvo con un añadido de 0.058g de Fe_2O_3 .



4.2.2. Características de los polvos y compactos pilotos

4.2.2.1. Forma del polvo

Inicialmente el polvo de hierro ha sido obtenido por reducción en fase sólida, así que su forma es esponjosa y de forma irregular (Figura 4.2-1) [3].

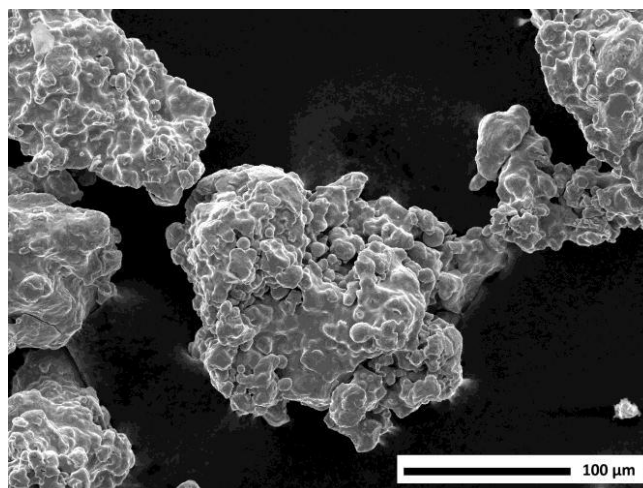


Figura 4.2-1 Polvo inicial

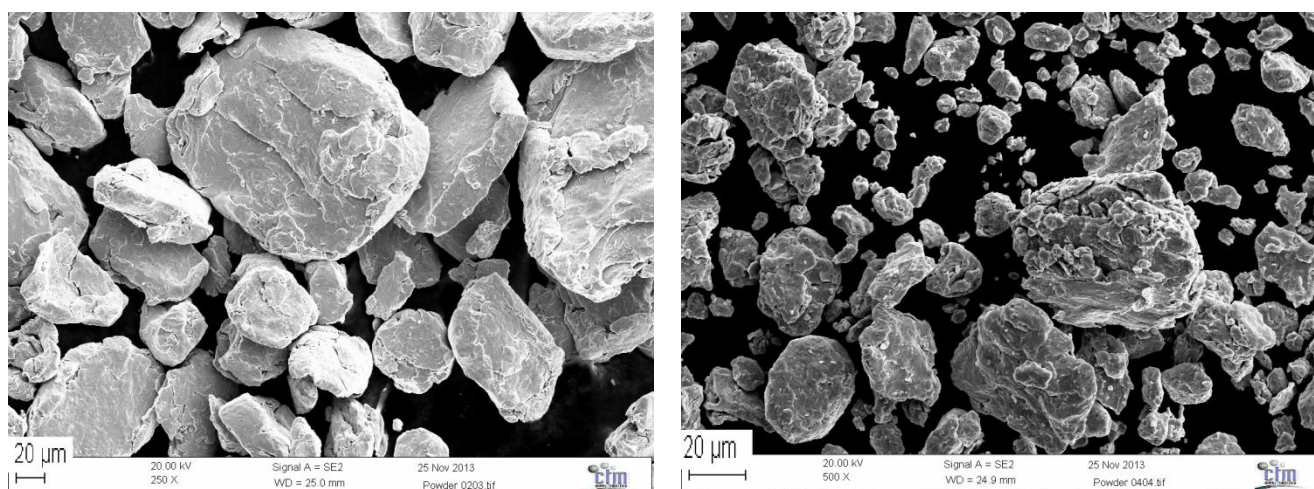


Figura 4.2-2 Respectivamente polvo de la serie 1 y de la serie 2 molidos 17h

Como se ve en la Figura 4.2-1, el polvo de la serie 1 está compuesto de partículas planas y con poca rugosidad. Esto es debido a los impactos entre las partículas y las bolas que hacen soldarse las partículas entre ellas y las forjan para darlas esta forma. Eso significa que el proceso ha endurecido el material deformándolo gracias a su bajo contenido en oxígeno que hace que el polvo sea dúctil. En el polvo de la serie 2, la gran cantidad de óxidos genera un endurecimiento mayor; el material no puede absorber mucha deformación y rompe antes que el polvo de la serie 1. Es por eso que el polvo está más fino y tiene una forma más redonda con asperidades.



4.2.2.2. Composiciones

Para entender el comportamiento mecánico de los compactos, se ha realizado una determinación de la composición de los polvos por ICP (*Inductively coupled plasma*).

Elementos químicos (%másico)	Polvo inicial	Polvo de la serie 1	Polvo de la serie 2
Oxígeno	0,11	0.238	0.634
Carbono	0.01	0.026	0.087
Nitrógeno	-	0.018	0.028
Azufre	<0.015	0.020	0.020
Cromo *	-	0.95	0.95
Silicio *	<0.1	0.0283	0.0283
Manganeso *	<0.1	0.22	0.22
Níquel*	-	0.503	0.503
Hierro	balance	balance	balance

Tabla 4.2-2 Composición química de los polvos

(*: Datos obtenidos a partir de un compacto piloto de la serie 1 y conteniendo cera EBS)

Como se puede ver en la Tabla 4.2-2, durante la molienda ha habido contaminación del polvo de hierro. Efectivamente la concentración del cromo, manganeso, silicio y el níquel ha aumentado fuertemente en comparación con el polvo inicial. Estos elementos forman precipitados muy duros o pasan a solución sólida que endurecen en mayor o menor medida el material y que vuelven su deformación difícil. La contaminación del polvo está debido al hecho que durante la molienda, la dureza del polvo aumenta por deformación y con la fuerza del impacto entre las bolas y las partículas, aquellas pueden dañar el recipiente o las bolas. Así, algunas partículas pueden desprenderse del bote o de las bolas contaminando el polvo.

El contenido en carbono es también importante. Se puede alear con el hierro para formar la cementita (Fe_3C) que endurece la estructura. El carbono puede también saturar los límites de grano a partir de una concentración de 60ppm, o sea 0.006% másico. Esta saturación hace que cuesta más a las dislocaciones atravesar los bordes de granos pero no influencia la emisión de dislocación desde el borde de grano. [4] [5]

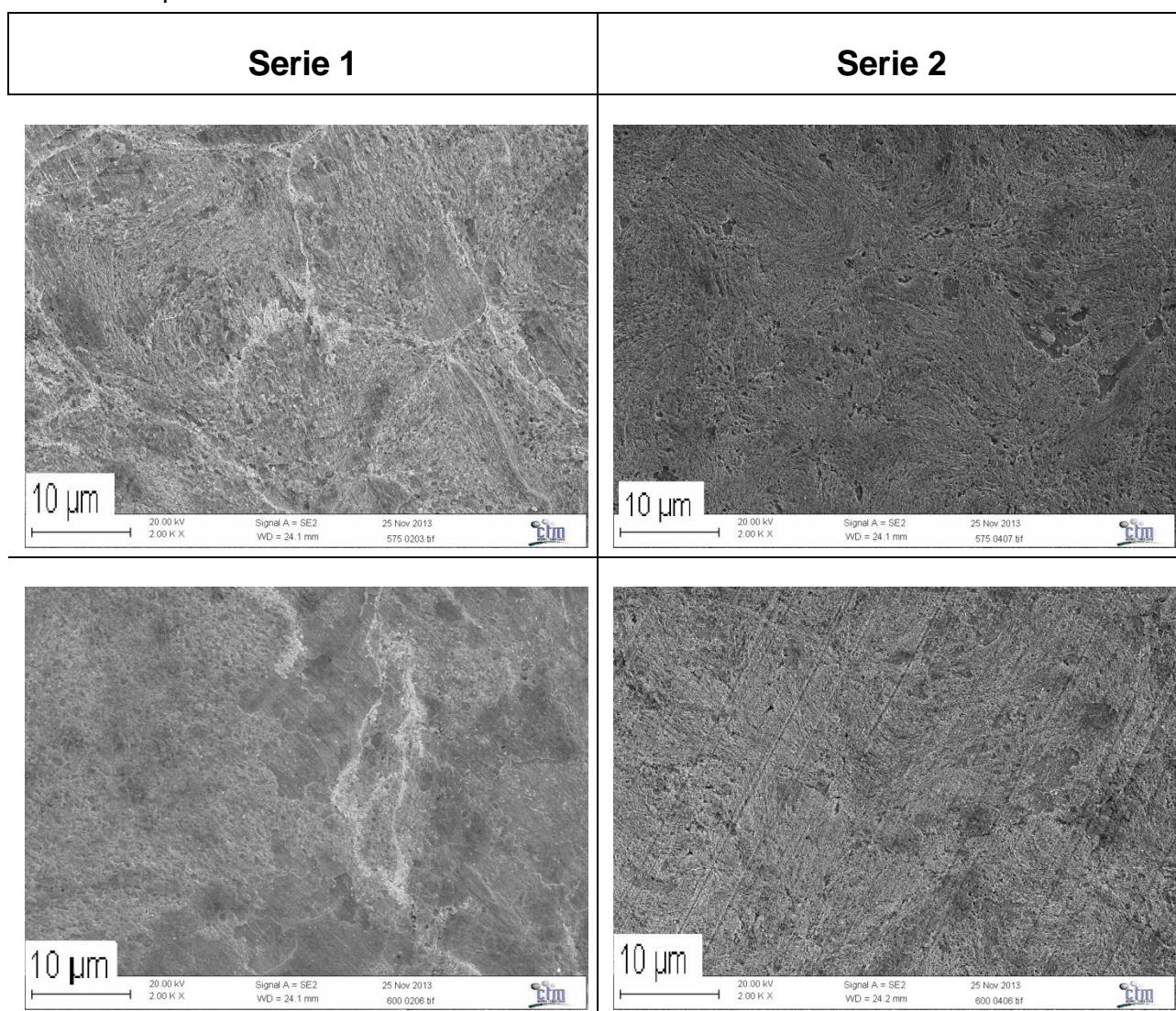
Las previsiones sobre el contenido en oxígeno para la serie 2 han sido falsas; los resultados estarán afectados. Aquí, el polvo está mucho más contaminado, eso es

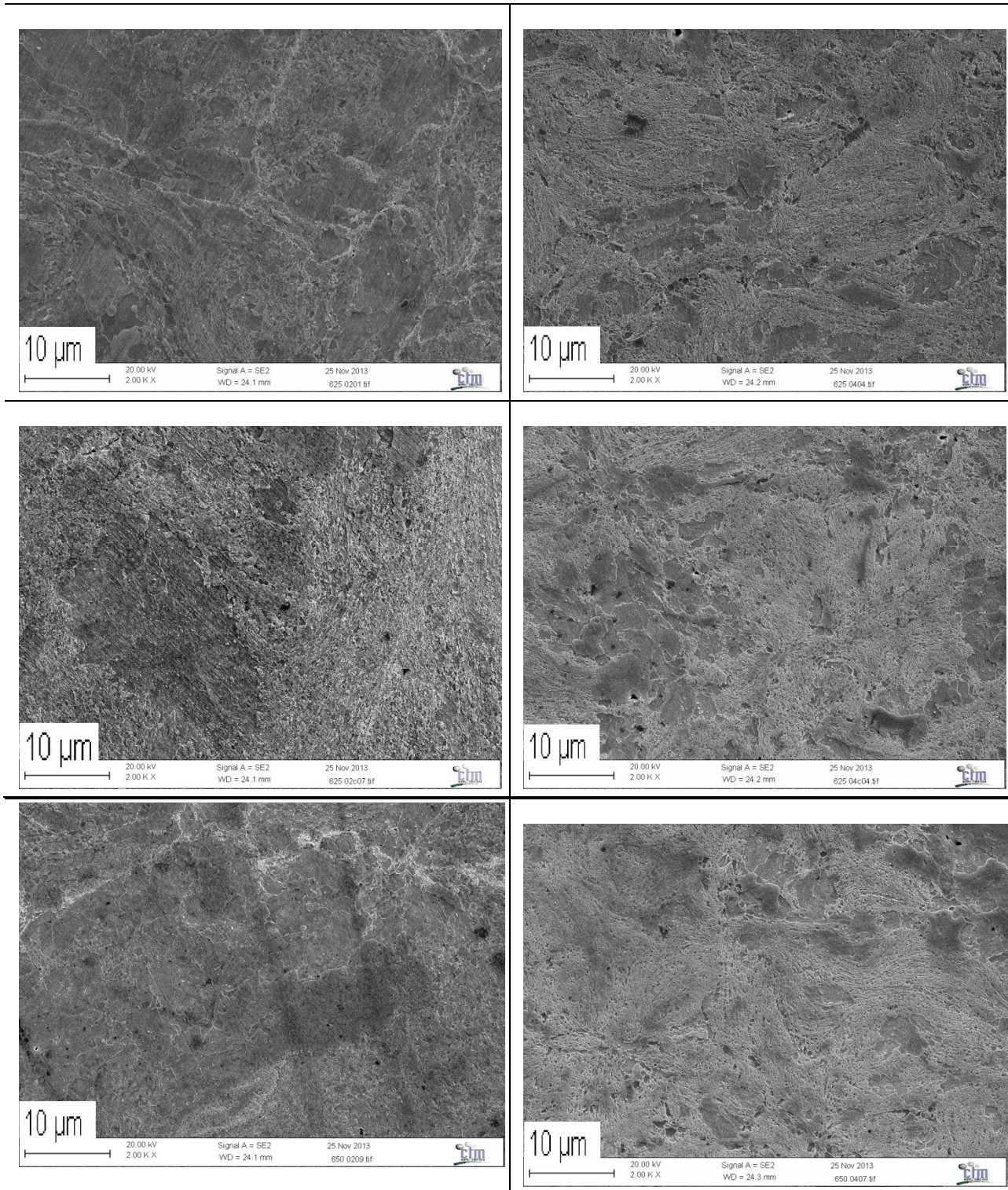


probablemente debido al polvo de óxido que hemos añadido al polvo de hierro. En efecto, era más fino y seguramente más duro, lo que ha generado un mayor desgaste de los materiales de molienda que para la serie 1. En otros trabajos la concentración en oxígeno apropiada para tener un límite elástico elevado (alrededor de 1000MPa) y con “ductilidad” es de 0.4% másico, pero con las condiciones de medición de la masa de óxido a añadir y las de la molienda no han podido permitir de asegurarnos que no tendremos oxidación del polvo. No ha sido posible de obtener esta concentración en oxígeno.

4.2.3. Evolución de la microestructura

Esta parte está basada sobre las imágenes (tomadas gracias a un microscopio electrónico a barrido) de la microestructura de los consolidados de cada serie y cada temperatura de compactación.





Figuras 4.2-1 Evolución de la microestructura de cada serie para cada temperatura de compactación (Cada línea corresponde a una temperatura, respectivamente: 575, 600, 625, 625 con cera y 650°C)



Gracias a las Figuras 4.2-1, podemos apreciar la evolución de la microestructura en función de la temperatura. Se puede ver que la temperatura ayuda a que los granos crecen de manera heterogénea, es decir que se produce un gran crecimiento de unos granos determinados mientras que en otros apenas se produce crecimiento. La estructura de grano es denominada como bimodal: tenemos dos poblaciones de tamaño de grano. Como es esperable, a medida que aumenta la temperatura de consolidación, el porcentaje de fase de grano grande va aumentando.

Se puede remarcar principalmente en la serie 1 que las partículas a unirse, forman una frontera (línea blanca). Esta línea es mucho más acusada en los materiales con menor contenido en oxígeno (serie 1). Esta línea marca la zona de unión entre las superficies iniciales del polvo, y es donde se concentra un gran porcentaje de oxígeno. Con el tratamiento térmico se forman óxidos en la zona de unión entre las superficies. Para las piezas con un contenido mayor de oxígeno (serie 2), las partículas son más pequeñas y la superficie de las partículas de polvo es mucho mayor. En este contexto, el oxígeno se disuelve de una manera más homogénea en el interior de las partículas de polvo. De esta manera, se produce una menor concentración de impurezas en la superficie y se marcan menos las uniones entre partículas.

Se ve, también, claramente en la serie 1 que a 575°C la microestructura bimodal ya se ha desarrollado que para la serie 2 hay que subir la temperatura hasta los 600°C para verla correctamente.

4.3. Compacidad

Se ha medido las compacidades de cada compacto y se ha calculado el valor medio de cada grupo de 2 consolidados.

Parámetros de consolidación	Compacidad	Compacidad
	Serie 1	Serie 2
575°C	97.2	97.6
600°C	98.3	98.5
625°C	98.9	98.8
625°C con cera EBS	99.3	99.6
650°C	99.8	99.6

Tabla 4.3-1 Promedio de las compacidades de cada serie para cada parámetro

Según la Tabla 4.3-1, la densidad relativa de los compactos está contenida entre 97.2 y 99.8%, lo cual significa que poseen poca porosidad y que la unión entre partículas está



bien hecha (Figura 4.3-1). Se puede, también, remarcar que la compactación de los consolidados aumenta globalmente en función de la temperatura. Efectivamente, cuanto más la temperatura esta elevada, más la difusión de elementos esta importante, por lo tanto más las partículas se unirán sin dejar poros. Además, de esta tabla se puede ver también que a 625°C, la presencia de cera hace que la densidad relativa se acerca a la de 650°C. Eso esta debido a que las partículas se mueven más fácilmente, cuando aplicamos una tensión, con la cera. Así, pueden colocarse óptimamente.

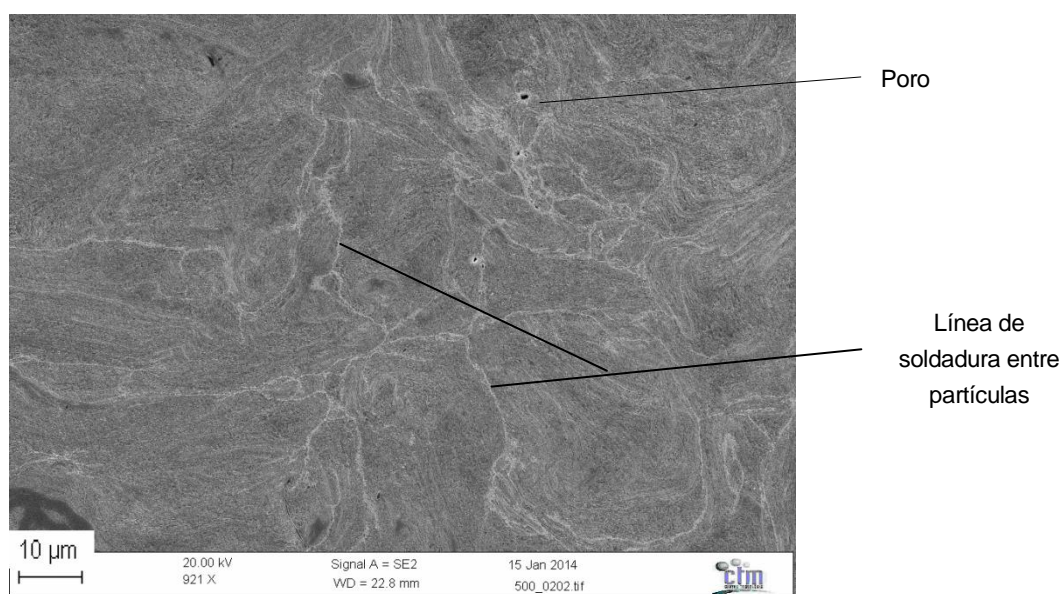


Figure 4.3-1 Micrografía permitiendo de ver la unión y la porosidad entre las partículas después consolidación a 500°C

4.4. Dureza

Se ha medido las durezas en cada cara de los compactos con una masa de 200 gramos y un tiempo de mantenimiento de carga de 15 segundos. No se ha observado diferencias entre las durezas medidas de las dos caras y tampoco según la posición de la indentación sobre el diámetro. Por consecuencia, se ha utilizado todas las mediciones para calcular un valor medio y de desviación para los 2 compactos de la misma serie.



Parámetros de consolidación	Dureza Vickers (HV) Serie 1	Dureza Vickers (HV) Serie 2
500°C *	491 ± 20	675 ± 23
575°C	363 ± 21	549 ± 20
600°C	342 ± 16	507 ± 28
625°C	316 ± 19	481 ± 26
625°C con cera EBS	358 ± 21	490 ± 27
650°C	295 ± 20	426 ± 31

Tabla 4.4-1 Promedios de las durezas de los consolidados de la serie 1 y 2

Se puede remarcar en le Tabla 4.4-1 que la dureza del material disminuye según que la temperatura de consolidación es más baja. Sería interesante presentar la evolución de la dureza en función de la temperatura.

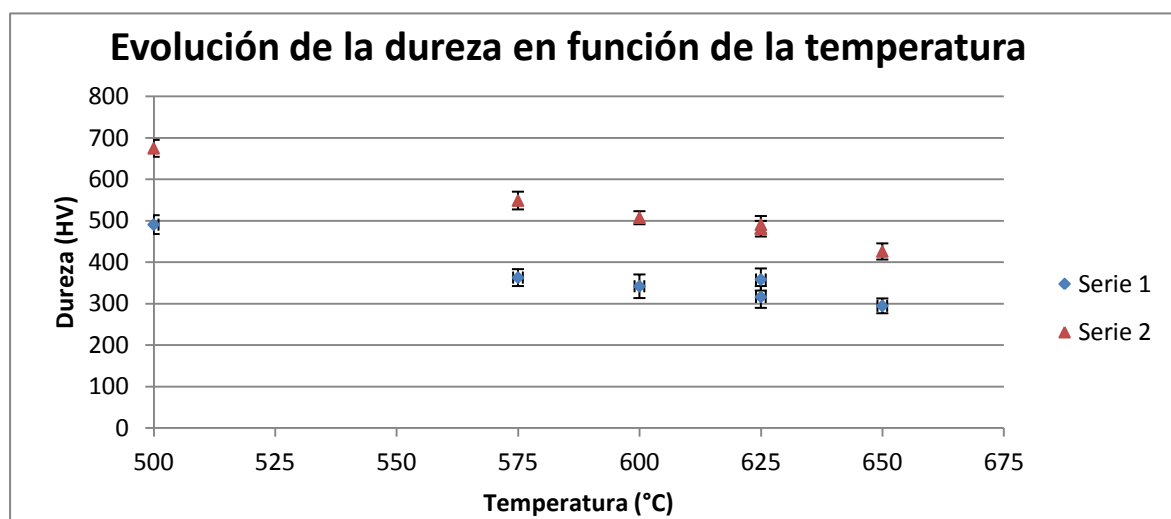


Figura 4.4-1 Evolución de la dureza en función de la temperatura de consolidación

Se puede ver en la Figura 4.4-1 que la temperatura ablanda la estructura del material. En efecto, el aumento de temperatura acelera el desplazamiento de las dislocaciones, así, la recristalización y el crecimiento de grano se verá afectado. Parece que el tamaño de grano esta mas grande cuando la temperatura de consolidación esta mayor.

Además, A 625°C, tenemos dos valores, porque hemos fabricado dos compactos con cera y dos sin. Los valores de dureza mayores son las del consolidado con cera; se puede



interpretar como el hecho que la cera está constituida principalmente de átomos de carbono, y que, durante la compactación, la temperatura hace quemarla. Una parte del carbono pasa en el aire y otra debe difundir en la estructura del material. Efectivamente la concentración del polvo en carbono es de 0.087% másico que en un compacto con cera es de 0.1053% másico (Valor determinado por ICP sobre un consolidado compactado a 500°C con cera). Eso implica una dureza mayor debida a los átomos de carbonos en los lugares intersticiales de la estructura del hierro y en los bordes de granos.

Considerando ahora el contenido en oxígeno de cada serie, se ve que cuanto más oxígeno hay, más duro es el material. Hay cerca de 140HV de diferencia entre cada serie. Efectivamente, el oxígeno se combina con los metales para formar óxidos que son frágiles pero muy duros.

4.5. Tamaño de grano

El tamaño de grano es muy importante para las propiedades mecánicas de un material. Con la ayuda de un microscopio electrónico a barrido hemos podido ver la microestructura y calcular el tamaño de grano. Sin embargo, la precisión de los resultados no es tan precisa que se puede esperar. Eso está debido al número de granos analizado. Había dos tipos de granos: los que tenían un diámetro de menos de 500nm (granos pequeños) y los que lo tenían superior a 500nm (granos grandes). Esta regla de escoger un límite de 500nm entre los granos pequeños y los grandes es arbitraria. No se pudo medir los dos tipos sobre la misma imagen porque el aumento era diferente para ver una cantidad significativa de grano de cada especie.

Temperatura (°C)	Serie 1					Serie 2				
	Granos pequeños		Granos grandes		Diámetro medio	Granos pequeños		Granos grandes		Diámetro medio
	Diámetro (µm)	Porcentaje (%)	Diámetro (µm)	Porcentaje (%)		Diámetro (µm)	Porcentaje (%)	Diámetro (µm)	Porcentaje (%)	
500	0.16±0.08	100	-	-	0.16	0.09±0.04	100	-	-	0.09
575	0.23±0.11	62	1.38±0.37	38	0.67	0.15±0.07	98	1.04±0.36	2	0.16
600	0.24±0.10	66	1.77±1.54	34	0.76	0.18±0.08	94	1.20±0.51	6	0.24
625	0.25±0.11	54	1.75±1.38	46	1.00	0.16±0.08	79	1.44±0.96	21	0.43
625 con cera	0.23±0.10	72	1.76±1.53	28	0.66	0.19±0.09	76	1.44±0.92	24	0.49
650	0.28±0.11	46	1.79±1.63	54	1.09	0.20±0.09	83	1.35±0.91	17	0.39

Tabla 4.5-1 Determinación del diámetro de los granos pequeños (<500nm), de los granos grandes (>500nm) y del diámetro medio de cada serie para cada condición de consolidación



4.5.1. Evolución del diámetro de los granos

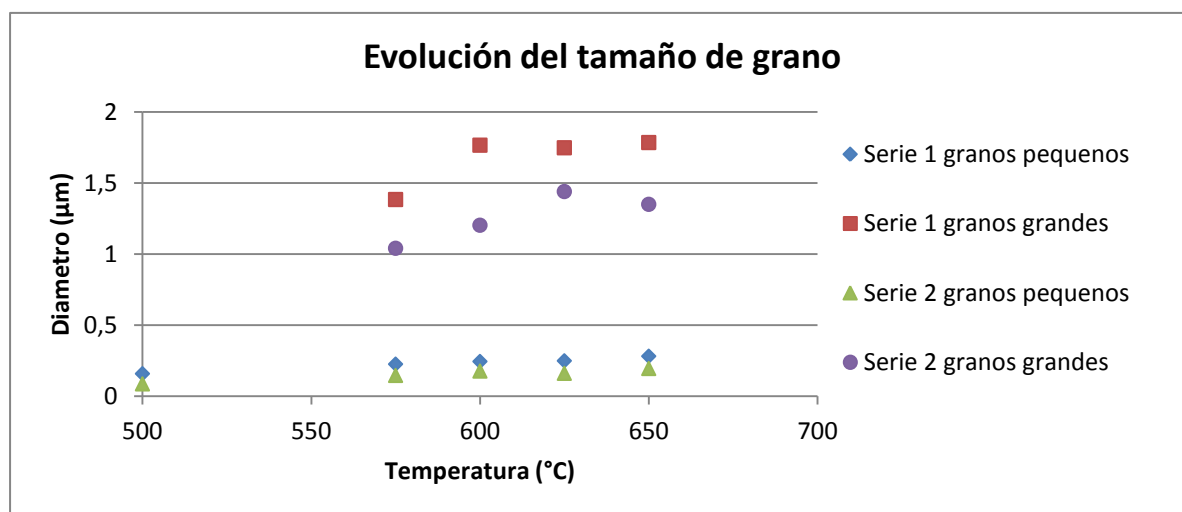


Figura 4.5-1 Evolución del tamaño de los grano pequeños y grandes de la Serie1 y 2 en función de la temperatura

Según la Tabla 4.5-1 y la Figura 4.5-1, se puede afirmar que un crecimiento de los granos y recristalización han tenido lugar. En la serie 1, el diámetro de los granos pequeños ha aumentado de 160nm a 280nm entre la consolidación de 500°C y la de 650°C. Los granos grandes también crecen: pasan de 1,38µm para 575°C a 1.79µm para 650°C.

Concerniendo, ahora, la Serie 2 (Figura 4.5-1) que contiene más oxígeno, se ve que su tamaño de grano ha también aumentado en función de la temperatura. Pasa de 90nm para una temperatura de 500°C a 200nm para 650°C (granos pequeños) y pasa de 1.04µm para 575°C a 1.35µm para 650°C (granos grandes).

Ahora, si comparamos el tamaño de los granos pequeños de la serie 1 a la 2, vemos que crecen de la misma manera en función de la temperatura. Efectivamente la diferencia entre los diámetros de granos de cada serie sigue igual para cada temperatura. Cuanto a los grandes, se podría esperar que sus tamaños concuerden al tamaño de los de la serie 1 a partir de una cierta temperatura, pero no es el caso. Así que, el oxígeno añadido hace que el crecimiento de grano sea más lento.

En conclusión, se puede afirmar que la temperatura activa el desplazamiento de las dislocaciones y, así, ayuda al crecimiento de los grano y a la recristalización pero los óxidos formados por el añadido de Fe_2O_3 hacen que el crecimiento heterogéneo de los granos sea más lento.



4.5.2. Evolución de la estructura bimodal

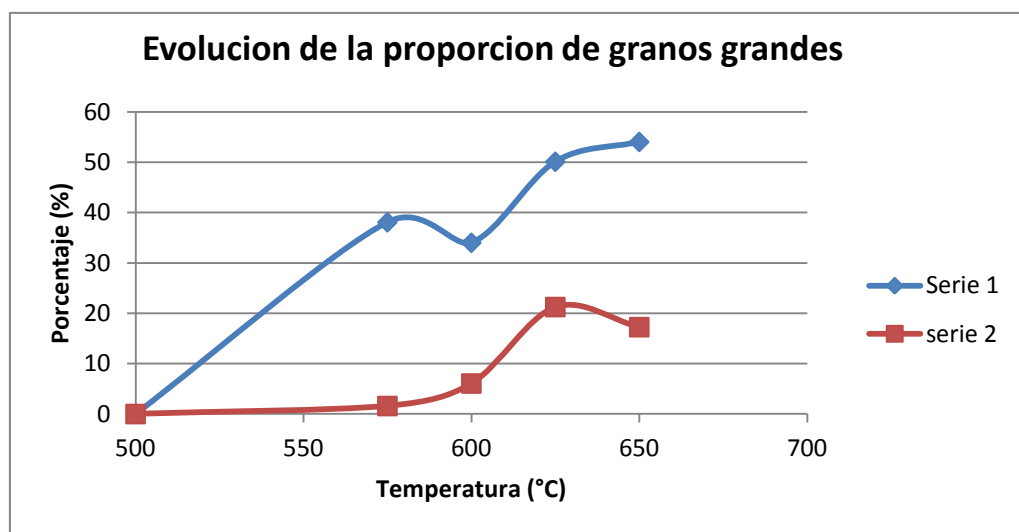


Figure 4.5-2 Evolución del porcentaje de granos grandes de cada serie en función de la temperatura

También se ha desarrollado una estructura bimodal: unos granos han crecido de manera mucho más rápida que otros, al final tienen un diámetro mucho mayor; en términos estadísticos se dice que hay dos poblaciones en el lote. El porcentaje de los granos pequeños disminuye a medida que la temperatura es más alta y al inverso para los granos grandes: el porcentaje de granos teniendo un diámetro inferior a 500nm pasa de 100% para 500°C a 46% para 650°C, eso para la Serie 1. Y para la Serie 2, el porcentaje de granos pequeños pasa de 100% a 83% para las mismas temperaturas.

El aumento de la proporción de granos grandes en función de la temperatura es más bajo para la serie 2 (Figura 4.5-3), aunque los diámetros iniciales de los granos de cada serie sean diferentes. Eso significa que los óxidos en solución sólida en la microestructura juegan un papel importante sobre crecimiento de grano. Parece que ralentizan el crecimiento; la temperatura que inicia el crecimiento heterogéneo de los granos está situada entre 500 y 575°C para la serie 1 y concerniendo la serie 2 está entre 575 y 600°C. Así, podemos decir que los óxidos inhiben el crecimiento de grano o que disminuyen el número de lugares de germinación para el crecimiento heterogéneo. Según B. Srinivasarao et al, [6] existen en nuestro material principalmente dos óxidos: Fe_3O_4 y $FeCr_2O_4$. Estos están repartidos en la microestructura de manera especial. En efecto, están localizados en los bordes de grano y en los puntos triples de unión entre granos. Actúan de manera simple a entender, molestan el movimiento de los bordes de grano para impedir el crecimiento de grano.



A continuación, se ha calculado el diámetro medio de cada composición y para cada temperatura:

$$D_{medio} = f_{gp} \cdot D_{gp} + f_{gg} \cdot D_{gg} \quad \text{Ec. 4.5-1}$$

Con D_{medio} que es el diámetro medio, f_{gp} y f_{gg} son respetivamente las fracciones superficiales de cada tipo de grano y D_{gp} D_{gg} son los diámetros correspondientes.

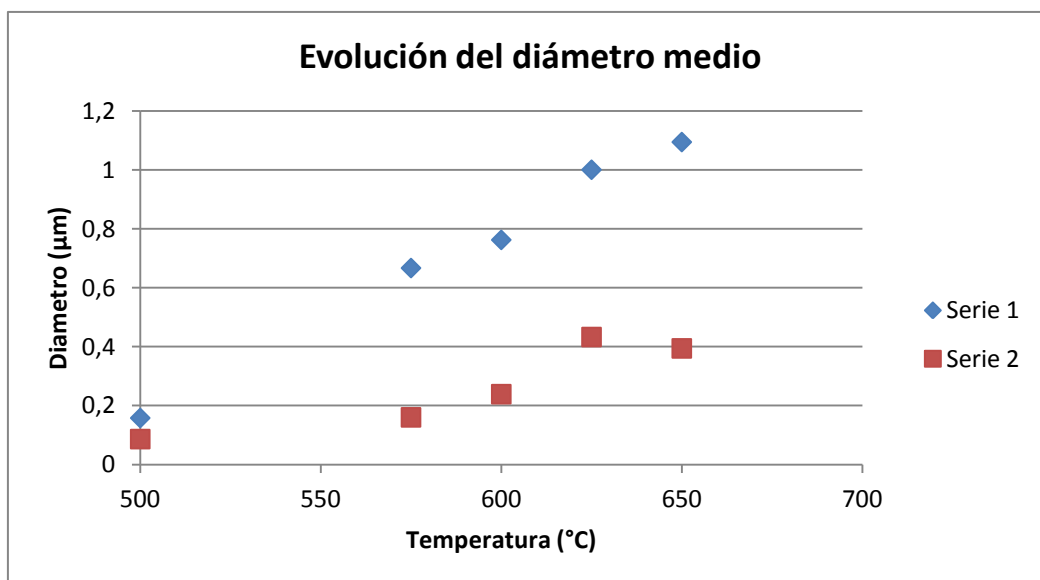


Figure 4.5-3 Evolución del diámetro medio de los granos para cada serie en función de la temperatura

En la Figura 4.5-4 podemos ver que partiendo casi del mismo tamaño de grano a 500°C, los diámetros medios correspondientes a la composición débil en oxígeno están más sensibles a la temperatura de compactación que los de la serie 2. Esto refuerza la idea que tenemos sobre el acción que tiene el oxígeno sobre el crecimiento de grano.

Concerniendo ahora la presencia de cera durante la consolidación, es complicado de dar una buena interpretación de su influencia sobre el tamaño de grano teniendo solamente dos consolidados para cada composición. Además los resultados no son bastante precisos. Es por eso que no se ha representado los valores en las figuras anteriores.

Es verdad que las condiciones de compactación a 500°C no eran las mismas que a las otras temperaturas pero se ha utilizado los valores de tamaño de grano a esta temperatura suponiendo que la presión aplicada durante el proceso no influenciaba.



4.5.3. Observaciones

Durante la medición del porcentaje de cada fase de la estructura bimodal se ha observado en las probetas de la serie 1 un cambio de morfología de la fase a granos grandes. Como se ve en las Figuras 4.5-5 y 4.5-6, a 625°C los granos grandes han crecido de manera aleatoria: hay granos pequeños encerrados entre los grandes. Que a 650°C los granos grandes son aglomerados y los pequeños alrededor.

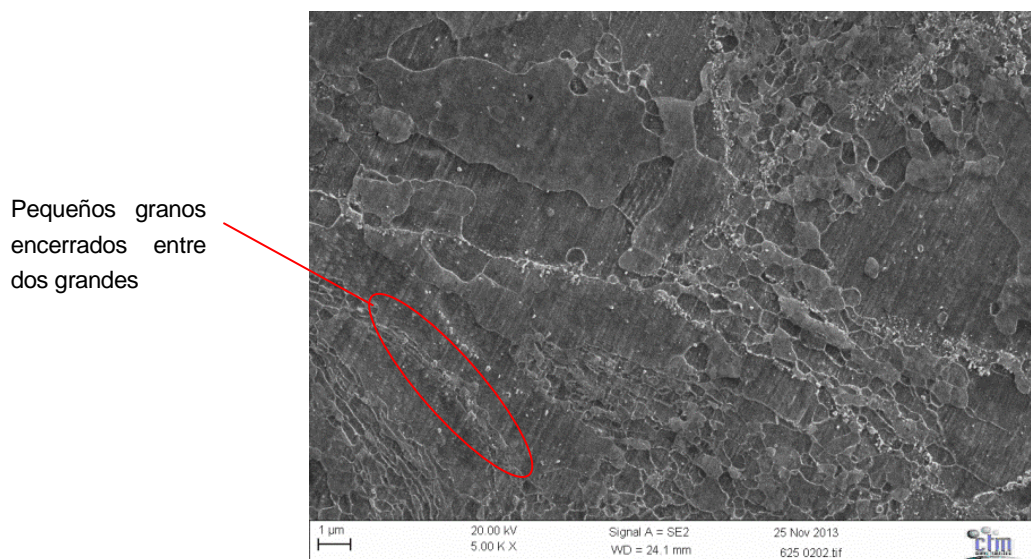


Figure 4.5-5 Micrografía SEM de la estructura bimodal de una muestra consolidado a 625°C

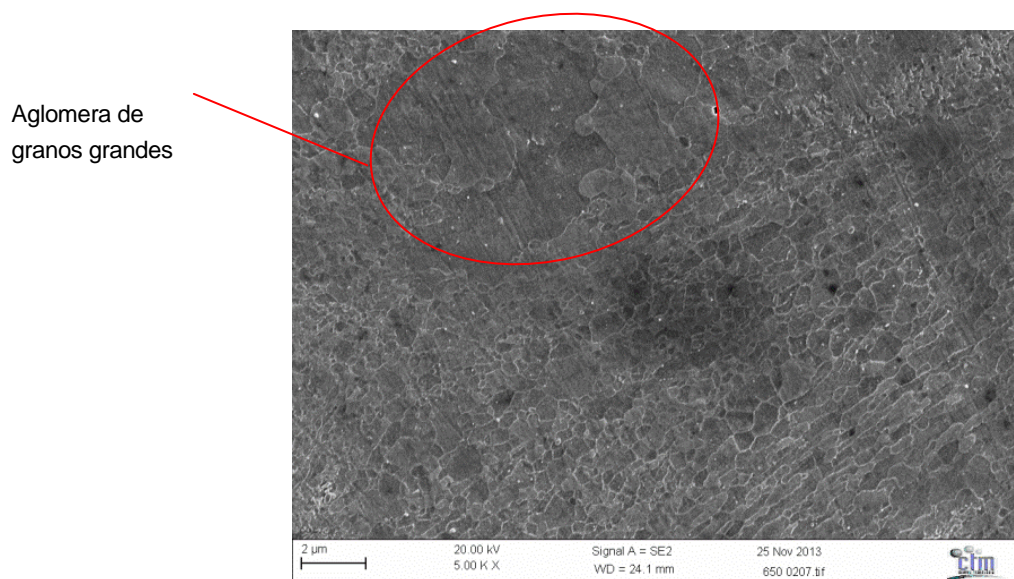


Figure 4.5-6 Micrografía SEM de la estructura bimodal de una muestra consolidado a 650°C



4.6. Ensayo de tracción

En la siguiente parte, se presenta las graficas de los ensayos de microtracción realizados sobre todos los consolidados mecanizados. Se enseña también la evolución de la resistencia máxima, del límite elástico y del alargamiento en función de la temperatura de consolidación.

4.6.1. Serie 1: 0.238% másico de oxígeno

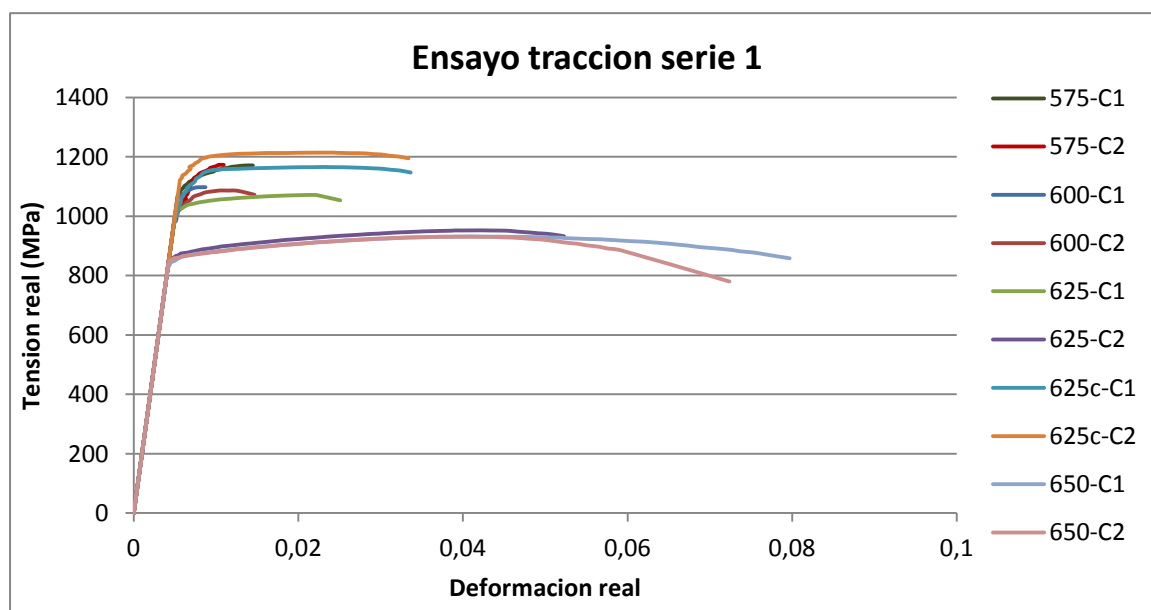


Figura 4.6-1 Grafica de la serie 1 representando la tensión real en función de la deformación real durante los ensayos de tracción

Temperatura (°C)	Resistencia max (MPa)	Límite elástico 0,2% (MPa)	HV/3 (MPa)	Alargamiento max
575	1170	1131	1183	1,44%
	1172	1129	1190	1,09%
600	1097	1095	1106	0,87%
	1087	1064	1130	1,46%
625	1072	1039	1063	2,51%
	952	874	1004	5,23%
625 con cera	1166	1126	1151	3,36%
	1214	1184	1192	3,34%
650	932	864	952	7,97%
	931	864	975	7,24%

Tabla 4.6-1 Resumen de los resultados de los ensayos de tracción de la serie 1 (Resistencia máxima, límite elástico, HV/3, alargamiento máximo)



En la Figura 4.6-1, se puede ver que las probetas compactadas a baja temperatura (las de 575°C y de 600°C) rompen sin deformarse mucho plásticamente. El máximo alargamiento de estas probetas es de 1.46%. Pero a 625°C, el material empieza a tener una microestructura que le permite tener un comportamiento dúctil y con un alto límite elástico.

Mirando la Figura 4.6-1, se ve que las curvas de 625°C sin cera no son parecidas: una se deforma dos veces más y la otra tiene un límite elástico mayor de 165MPa. En general no se podría admitir una diferencia de comportamiento tan diferente, pero en este caso se puede interpretar como que en la microestructura, teniendo un crecimiento heterogeneo y una sección de probeta de menos de 1mm², los granos grandes podrían estar más numerosos en la sección de deformación en una probeta que en la otra. Así, los resultados pueden variar de una probeta a la otra. Además, el crecimiento de grano en estas temperaturas tan críticas no es tan repetitivo como a temperaturas superiores.

Respecto a la presencia de cera, vemos en la Figura 4.6-1 y en la Tabla 4.6-1 que las propiedades mecánicas de estos compactos son homogéneas: las curvas son similares. Eso puede estar debido a una mejora unión entre partículas gracias al deslizamiento ayudado por la cera. Así, los poros son más redondos y la rotura ocurrirá a más alta deformación. Otra cosa que juega a favor de este argumento es que el límite elástico medido está solo 20 MPa por debajo del calculado (HV/3); con los otros compactos hay una diferencia de aproximadamente 70MPa. Eso implica un comportamiento igual que por una pieza masiva. En cuanto al límite elástico de estos compactos, esta alrededor de los 1150MPa. Sin cera llegamos a, aproximadamente, 950MPa. Está claro que el papel que juega el carbono añadido con la cera es de aumentar el límite elástico del material formando cementita o carburos que endurecen la estructura.

A 650°C, las probetas se deforman de manera dúctil. Llegan a un alargamiento máximo de 8% con un límite elástico de 864MPa. Estos cambios sobre las propiedades mecánicas de las probetas de 650°C en comparación con las de 625°C pueden estar debidos al aumento de porcentaje de granos grandes en la estructura bimodal y su morfología. Así que durante el ensayo de tracción, los aglomerados de granos grandes se han comportado como un grano muy grande; las dislocaciones han podido efectuar un trayecto más grande. La deformación del material está, así, facilitada. Este fenómeno da esta ductilidad y baja ligeramente el límite elástico.



4.6.2. Serie 2: 0.634% másico de oxígeno

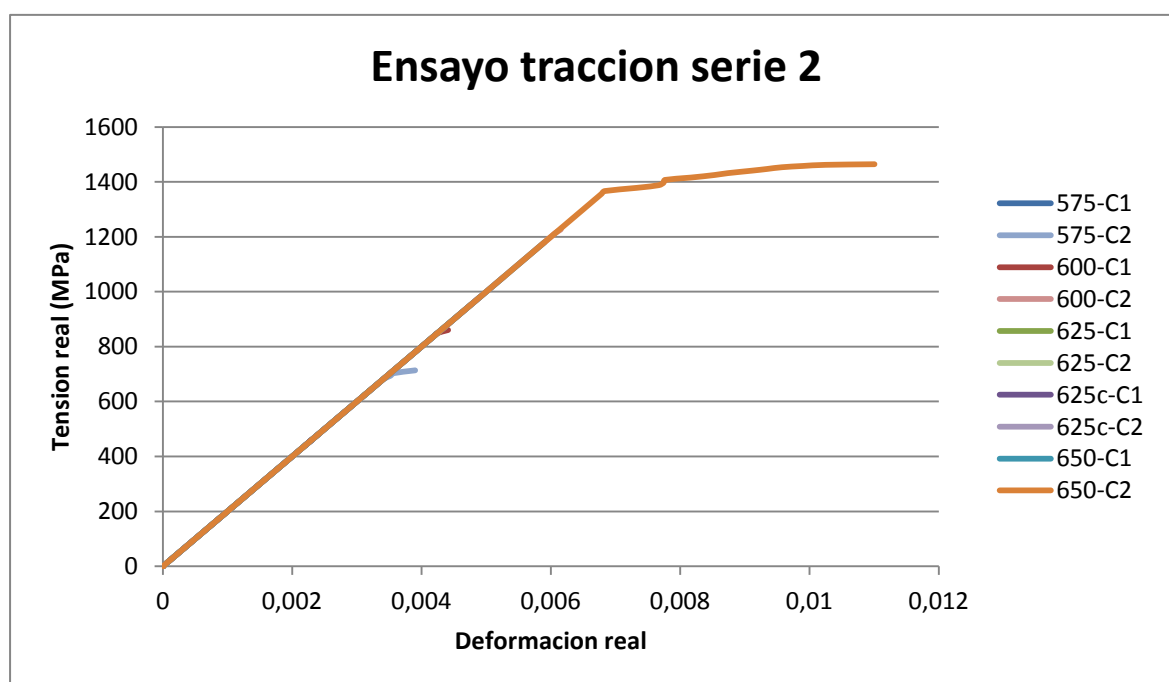


Figure 4.6-2 Grafica de la serie 1 representando la tensión real en función de la deformación real durante los ensayos de tracción

Temperatura (°C)	Resistencia max (MPa)	Limite elástico 0,2% (MPa)	HV/3 (MPa)	Alargamiento max
575	633	-	1756	0,28%
	714	-	1832	0,39%
600	871	-	1678	0,44%
	1226	-	1639	0,62%
625	954	-	1565	0,48%
	926	-	1579	0,46%
625 con cera	979	-	1631	0,49%
	1054	-	1576	0,53%
650	1180	-	1399	0,52%
	1464	1432	1386	1,10%

Tabla 4.6-2 Resumen de los resultados de los ensayos de tracción de la serie 1 (Resistencia máxima, limite elástico, HV/3, alargamiento máximo)



En la Figura 4.6-2, solo se ve claramente una curva porque hay superposición entre ellas; tienen todas el mismo módulo de Young. En efecto, solo una muestra se ha deformado plásticamente y ha tenido un alargamiento máximo de 1.10%. Así, podemos decir que estas probetas tienen un comportamiento frágil.

Como explicación a este comportamiento, se puede ver en la Tabla 4.6-2 los valores del límite elástico teórico calculados a partir de la dureza de las probetas. Estos límites elásticos están muy elevados (entre 1832 y 1386MPa). No es posible que un material obtenido por compactación en caliente llegue a estos límites porque este proceso introduce defecto en el material (poros, soldaduras entre partículas...) y, en este caso, no ensayamos las propiedades de la estructura del material sino su resistencia a la propagación de una grieta iniciada por un defecto. Se puede remarcar, también, que la diferencia entre las resistencias máximas de dos muestras consolidadas a la misma temperatura pueden llegar a 350MPa, lo que implica que el experimento no es reproducible. Sin embargo, globalmente, la resistencia máxima en el ensayo aumenta en función de la temperatura (Figura 4.6-3). Eso está debido a la disminución del tamaño de los defectos y la mejora de la unión metalúrgica entre las superficies del polvo inicial cuanto más elevada es la temperatura (como lo hemos comentado en la parte de la compactación).

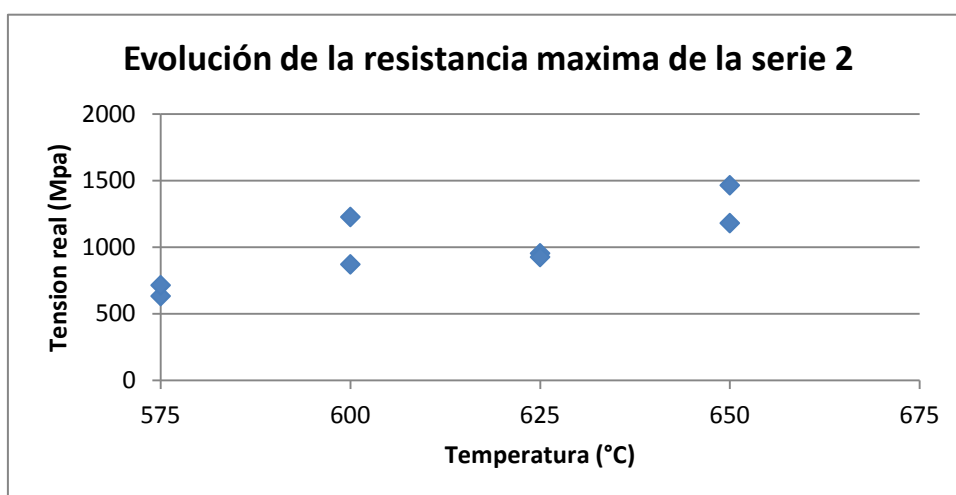


Figure 4.6-3 Representación de la evolución de la resistencia máxima de la serie 2 en función de la temperatura

El añadido de oxígeno para esta serie le ha hecho volverse frágil. Puede ser que la estructura bimodal no ha sido lo bastante desarrollada para permitir al material deformarse plásticamente. Además, el polvo antes de la compactación era más frágil que el polvo de la serie 1 (como lo hemos visto en la parte de las características del polvo) y su compactación ha seguramente creado más defectos que en la serie 1. Los óxidos presentes en los



bordes de grano juegan un papel importante también: con un experimento hecho por B. Srinivasarao et al [6], han descubierto que los óxidos aumentan el límite elástico de su material de 1200MPa (para parámetros experimentales diferentes de los nuestros) y estaría debido a la presencia de Fe_3O_4 y $FeCr_2O_4$ en los bordes de grano. En conclusión, se puede afirmar que los óxidos presentes en el material de la serie 2 hacen aumentar el límite elástico del material.

4.7. Discusiones sobre la ley de Hall-Petch

La ley de Hall-Petch (Eq. 2.2-1) ha sido descubierta empíricamente. Así que se intenta utilizar los parámetros que se conocen de un material (tamaño de grano, composición química...) para predecir su comportamiento mecánico. Hoy en día existen muchas propuestas. En este trabajo solo vamos a interesarnos a la propuesta de S. TAKAKI y de D. R. LESUER. Takaki pretende que lo que influye sobre el límite elástico es el tamaño de grano. Y para un material de hierro como el de este trabajo, ha propuesto una tensión de fricción interna (σ_0) de 100MPa y un factor de Petch de $600 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$. Estos valores han estado establecidos sobre materiales teniendo un tamaño de grano inferior a $0.2 \mu\text{m}$ [4]. Obteniendo, así:

$$\sigma_y = 100 + 600 \cdot d^{-1/2} \quad \text{Eq. 4.7-1}$$

Estos valores han sido comprobados para un material conteniendo más de 60ppm en carbono.

Según Lesuer, las partículas presentes en el material actúan más que el tamaño de grano sobre el límite elástico. El dice que se debe añadir un término a la ecuación de Hall-Petch para explicar la influencia de las partículas:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} + B \cdot [D_s^*]^{-1/2} \quad \text{Eq. 4.7-2}$$

Dice que la tensión de fricción interna vale 28MPa, el factor de Petch vale $260 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$, la constante B vale 395MPa y la distancia entre partículas (D_s^*) se calcula gracias a esta ecuación:

$$D_s^* = (3/2)^{0,5} \times \{[\pi/(4 \cdot f_v)]^{0,5} - 1\} \cdot d_{oxidos} \quad \text{Eq. 4.7-3}$$

Donde f_v es la fracción en volumen de los óxidos en el material y d_{oxidos} es el diámetro de los óxidos.

En nuestro caso, no es posible de calcular esta distancia porque no se ha podido ver los óxidos para medir sus tamaños. Y cuanto a la fracción en volumen de los precipitados, esta depende de donde se sitúan los óxidos. Si están en las uniones de partículas, no va a



actuar de la misma manera que si están dentro de un grano. Así que se tendrá que calcular D_s^* gracias a la ecuación [2]:

$$D_s^* = 0,4 \times d \quad \text{Eq. 4.7-4}$$

Suponemos que el añadido de cera antes de la compactación no influye sobre los resultados de Takaki y Lesuer. Obtenemos estos resultados:

	T (°C)	Diametro medio (µm)	HV/3 (MPa)	Limite elástico según Takaki (MPa)	Limite elástico según Lesuer (MPa)
Serie 1	500	0,16	1606	1607	2250
	575	0,67	1181	834	1111
	600	0,76	1105	787	1041
	625	1,00	1062	700	912
	625 c	0,66	1171	839	1118
	650	1,09	951	673	873
Serie 2	500	0,09	2207	2137	3030
	575	0,16	1755	1597	2235
	600	0,24	1677	1327	1836
	625	0,43	1563	1012	1372
	625 c	0,49	1563	960	1296
	650	0,39	1466	1055	1436

Tabla 4.7-1 Valores del diámetro medio de los granos de cada muestras, del límite elástico teórico, del límite elástico según Takaki y según Lesuer



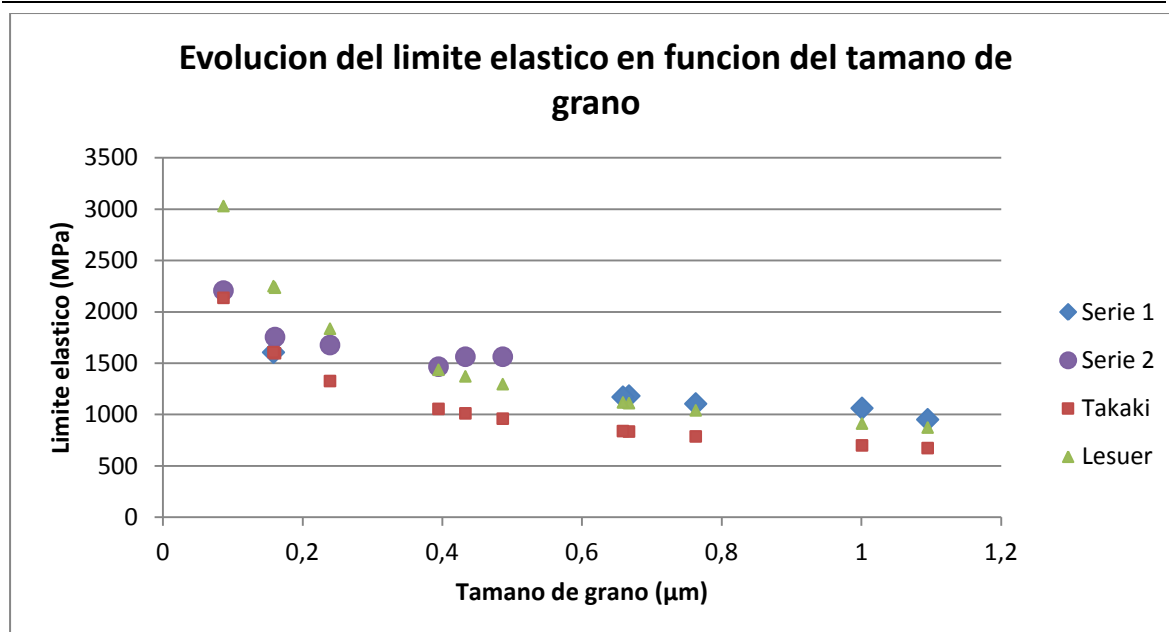


Figura 4.7-1 Evolución del límite elástico en función del tamaño de grano medio y comparación con el límite elástico calculado según Takaki y según Lesuer.

En la Figura 4.7-1, podemos ver que el modelo de Lesuer se aproxima bien a los datos experimentales cuando el tamaño de grano es superior a $0,2 \mu\text{m}$. Para los tamaños más pequeños, el modelo de Takaki concuerda mejor. Esto quiere decir que las partículas tienen un efecto importante cuando están dentro de los granos. En el material de grano nanométrico, de la serie 1 y consolidado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y los de la serie 2 consolidados a baja temperatura. Es de esperar y algunos trabajos parecen confirmarlo (Oshaki et al, 2005 [7], Srinivasararo et al, 2009 [6]), que los óxidos y otros compuestos formados por intersticiales se colocan principalmente en el límite de grano. Aquí su efecto queda absorbido por el del tamaño de grano y por lo tanto, la ecuación de Takaki se adapta mejor. Sin embargo, tenemos un diámetro medio superior a $0,2 \mu\text{m}$ y el material ha sufrido de un crecimiento heterogéneo de sus granos. Los óxidos quedan retenidos en el interior de los nuevos granos que han crecido. Ese efecto sí parece ser aditivo al del tamaño de grano y por lo tanto los resultados de Lesuer contando el endurecimiento de las partículas se adaptan mejor al comportamiento observado.



5. Estudio económico y ambiental del proyecto

5.2. Estudio económico

Concepto	Coste unitario	Cantidad	Total
Preparación de polvo			
Polvo de hierro inicial	12€/500g	1	12€
Utilización de la maquina	5€/ carga	2	10€
Técnico	30€/h	2moliendasx2h	120€
Compactación			
Utilización de la Instron (incluyendo el horno a radiación, el argón)	15€/ensayo	24 compactos	360€
Técnico	30€/h	24 comp. x 4h	2880€
Preparación de muestra			
Corte por hilo	40€/h	8h	320€
Material de pulido	6€/probeta	24 probeta	144€
Técnico	30€/h	2h/probeta x24probetas	1440€
Análisis de las muestras			
Imágenes SEM	315€/h	10h	3150€
Ensayos de microtracción	30€/probeta	20 probetas	600€
Ensayos de microdureza	25€/probeta	24 probetas	600€
Medición del tamaño de grano	10€/imagen	50 imagenes	500€
Ingeniería			
Ingeniero	2500€/mes	6 meses	15000€
Redacción del informe	60€/h	50h	3000€
Coste total del proyecto			28136€



5.3. Impacto ambiental

El impacto ambiental está fuertemente ligado a la cantidad de energía utilizada tanto en la fabricación de los materiales como en la energía usada, producto de la utilización de dicho material. Así mismo está en relación con la producción de materias contaminantes o tóxicas. Como está bien sabido, la investigación en los materiales dichos “avanzados” busca en mejorar las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, con el fin de utilizar menos material y así hacer estructuras más ligeras y eficientes. Dependiendo de la utilización del material, este ahorro en material podría llegar a ahorrar mucha energía y por lo tanto ser positivo para el medio ambiente. Por otro lado, también hay que tomar en cuenta los recursos necesarios a la fabricación de estos materiales. En nuestro caso, la fabricación de estos materiales pasa por procesos donde se necesitan altas temperaturas (para la consolidación) y largos tiempos de molienda (para la obtención del polvo de hierro). Esto se traduce por un consumo de energía considerable (Tabla 5.3). Sin embargo estos consumos siguen siendo inferiores a los que son necesarios a la fabricación de otros tipos de acero, en donde se debe llegar a temperaturas cercanas a las de fusión del material. Además el proceso no produce ninguna contaminación de materias o gases contaminantes. Por lo tanto podemos concluir que estos materiales son relativamente respetuosos del medio ambiente.

	Potencia	Horas	Energía
Moliendas	1.1kW	34h x 2moliendas	74,8kWh
Instron + horno	2 kW	4h x 24 compactos	192 kWh
Total			266,8 kWh

Tabla 5.3 Energía gastada durante el proyecto



Conclusions

Con la fabricación de dos polvos de composiciones diferentes en oxígeno, se ha podido realizar un barrido del efecto del oxígeno en los compactos consolidados. De esta manera hemos podido hacer las siguientes observaciones:

El añadido de Fe_2O_3 al polvo de hierro antes de molerle hace que el polvo obtenido sea más fino y menos dúctil. El aumento de dureza del polvo durante la molienda mecánica produce un desgaste de los recipientes y de las bolas. Esto contamina el polvo molido.

Haciendo una compactación en caliente a temperaturas diferentes, se ha logrado ver la evolución de la estructura. Una estructura bimodal se ha desarrollado con las dos composiciones. El oxígeno forma partículas de óxido que retrasa el crecimiento de grano. Así, el material con mayor contenido de oxígeno tiene siempre un tamaño claramente menor en tratamientos realizados a la misma temperatura.

Se ha observado que el comportamiento mecánico de los compactos es fuertemente influenciado por el oxígeno. El límite elástico aumenta y el alargamiento máximo disminuye a medida que la concentración en oxígeno aumenta.

Las partículas de óxido no actúan de la misma manera sobre las propiedades físicas del material según que estén en los bordes de grano o dentro de los granos. Para materiales nanométricos, su presencia en borde de grano no endurece más de lo predicho por la ecuación Hall-Petch. En materiales con estructura bimodal, su presencia en el interior de los grandes granos ferríticos sí genera un endurecimiento adicional.

Una de las recomendaciones para los estudios futuros sería de estudiar más precisamente el papel que juega la cera sobre las propiedades mecánicas de los compactos. Se podría también hacer una determinación precisa de la localización de los óxidos dentro del material en función de la temperatura de compactación.

Otra sería de cambiar de sistema de consolidación por una más eficiente, como por ejemplo el *spark plasma sintering*. Eso nos permitiría de disminuir el la importancia de los defectos en el material sobre las propiedades de los compactos.



Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a José María Cabrera que me ha permitido de realizar este proyecto en el grupo de investigación de Tecnología Metalúrgica.

También quisiera agradecer a José Antonio Benito por sus consejos, su ayuda y su implicación en mi proyecto. Tengo que agradecer especialmente Casimir Casas, que me enseñó a usar de las cosas más fáciles como de usar una pulidora, a usar los aparatos más complejos como la Instron, y también por su amistad y los buenos momentos pasados juntos.

Como no agradecer todos los técnicos que me ayudaron a tener los mejores resultados y a hacer tareas que no podía hacer: Kim, Pablo, Isaac...

Y por último, mis agradecimientos van a mi familia y a mis amigos que me han siempre apoyado en los momentos difíciles como en los felices. Les dedico este trabajo.



6. Bibliografía

- [1] D. François, «Propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés,» Techniques de l'ingénieur, Paris, 2010.
- [2] C. K. S. y O. D. S. Donald R. Lesuer, «Influence of oxide particles on strength of ball-milled iron,» *Materials Transactions*, vol. 47, nº 6, pp. 1508-1517, 2006.
- [3] L. Montoliu, «Estudi d'un nou mètode de consolidació ultra-ràpid de pols de metall nanocristal·lina,» Barcelona, 2012.
- [4] N. N. T. T. y S. T. Kengo TAKEDA, «Effect of interstitial elements on Hall-Petch coefficient of ferritic iron,» *ISIJ International*, vol. 48, nº 8, pp. 1122-1125, 2008.
- [5] D. A. N. N. y T. T. Setsuo Takaki, «Effect of grain boundary segregation of interstitial elements on Hall-Petch coefficient in steels,» *Materials Transactions*, vol. 55, nº 1, pp. 28-34, 2014.
- [6] K. O.-i. T. O. K. H. B. Srinivasarao, «Bimodally grained high-strength Fe fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering,» *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 3277-3286, 2009.
- [7] K. H. H. H. S. T. S. Ohsaki, «Characterization of nanocrystalline ferrite produced by mechanical milling of pearlitic steel,» *Scripta Materialia*, vol. 52, pp. 271-276, 2005.

