UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
DE
MINAS Y ENERGÍA**

TESIS DOCTORAL

**DISEÑO Y PROCESADO DE ACEROS
SINTERIZADOS AL M_o CON
GRADIENTE FUNCIONAL**

MANUEL CISNEROS BELMONTE

INGENIERO DE MINAS
MÁSTER EN INVESTIGACIÓN, MODELIZACIÓN Y ANALISIS DE RIESGOS
EN EL MEDIO AMBIENTE

2017

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
DE
MINAS Y ENERGÍA**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA GEOLÓGICA Y MINERA

TESIS DOCTORAL

**DISEÑO Y PROCESADO DE ACEROS
SINTERIZADOS AL Mo CON
GRADIENTE FUNCIONAL**

Autor:

Director:

Manuel Cisneros Belmonte
Ingeniero de Minas y
Máster en Investigación,
Modelización y Análisis de Riesgos
en el Medio Ambiente

José Manuel Ruiz Román
Doctor Ingeniero de Minas

Tesis incluida en el programa de doctorado del Máster de Investigación,
Modelización y Análisis del Riesgo en el Medio Ambiente (RD 1393/2007)

2017

ACTA DE DEFENSA Y LECTURA DE TESIS DOCTORAL

Título:

DISEÑO Y PROCESADO DE ACEROS SINTERIZADOS AL MO
CON GRADIENTE FUNCIONAL

Autor:

MANUEL CISNEROS BELMONTE

Tribunal

Presidente		
Secretario		
Vocal		
Vocal		
Vocal		
Suplente		
Suplente		

Realizado el acto de defensa y lectura de tesis el día __ de _____ de _____, en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Minas y Energía, acuerdan otorgar la calificación de:

Agradecimientos

"Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes" puede ser una frase manida sobre la grandeza y potencia de la cultura científica y del conocimiento de todos los investigadores en los que esta cultura se soporta. Sin embargo, expresa muy bien el valor del equipo.

Y también gigantes son mi padre y mi madre por su trabajo, coraje, valentía e ilusión, por formar una familia luchadora con cinco hijos y por los valores entregados, permanentes en la ausencia.

Este trabajo de investigación no hubiese sido posible sin el apoyo, la confianza y la dirección de D. José Manuel Ruiz Prieto, que siempre me cuidó con cariño, y a la vez y seguido D. José Manuel Ruiz Román; catedráticos del área de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica de la Escuela de Ingenieros de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid, exponentes y protagonistas del estado del arte de la tecnología de metalurgia de polvos.

A Luis Enrique García Cambroner, catedrático del área y responsable del laboratorio de investigaciones metalotécnicas y de materiales en la Escuela de Ingenieros de Minas porque su colaboración y consejos durante estos años han hecho que ésta investigación merezca la pena. A José Luis Enríquez Berciano porque no he conocido profesor más generoso. A María Jesús García Martínez y a Miguel Sánchez Fernández, por su experiencia y su dedicación en mejorar esta investigación y su revisión. Tengo una especial mención para el personal técnico del laboratorio y de los equipos de ensayo, para la intervención de la profesora María Vega Aguirre Cebrián, por su ayuda en el laboratorio de materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio y a la Universidad Politécnica de Madrid por mantener los recursos disponibles a la investigación y la docencia imprescindibles.

Gracias a todos los que habéis hecho que este viaje haya sido tan enriquecedor.

Y sobre todo,

Gracias a Laura, a Julia y a Diego, porque titánicos y delicados son los hombros en los que se apoya este hombre; por su tiempo, su escucha, su paciencia, su entrega y, en definitiva, sus vidas, las cuales hacen que renazca, día a día, la ilusión por mejorar y crecer.

Índice de contenido

Agradecimientos	IV
Índice de contenido	V
Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tablas.....	XII
1 RESUMEN Y ABSTRACT	1
2 OBJETIVOS Y ALCANCE	2
2.1 Objetivos	2
2.2 Alcance	2
3 INTRODUCCIÓN.....	3
3.1 Motivación	5
3.1.1 Acero calzado de Toledo	5
3.1.2 Sueños de orden y control.....	6
3.1.3 Innovación y Ecodiseño.- Optimización del ciclo de vida de los materiales.	7
4 ANTECEDENTES.....	8
4.1 Aumento de población y demanda de recursos y residuos	8
4.2 Sostenibilidad del sistema.....	10
4.2.1 El Principio “quien contamina paga”	11
4.2.2 El principio de prevención	12
4.2.3 El principio de precaución	13
4.2.4 Perspectivas en Europa	14
4.3 Economía Circular	17
4.4 Ecodiseño.....	18
4.5 Análisis de ciclo de vida y Ecodiseño	20
4.5.1 Antecedentes históricos	20
4.5.2 Normalización y metodología: herramientas ambientales	21
4.5.3 Definición y etapas del Análisis del Ciclo de Vida	22
4.6 Estrategia útil.....	24
4.7 Materiales con Gradiente Funcional	26
4.7.1 Compactación en Matriz de FGM.....	27
4.8 Aceros	28

4.8.1	Familias de aceros	28
4.8.2	Aceros de baja aleación	30
4.8.3	Aleación hierro-molibdeno.....	32
4.9	Pulvimetalurgia. La metalurgia más sostenible	34
4.9.1	La Pulvimetalurgia como ruta de procesamiento	35
4.9.2	Ventajas y limitaciones de la pulvimetalurgia	37
4.9.3	Porosidad.....	38
4.9.4	Aplicaciones industriales	38
4.9.5	Tendencias del mercado	39
4.9.6	Etapas del proceso pulvimetalúrgico.....	40
4.10	Aceros sinterizados de baja aleación	54
4.11	Aceros Sinterizados al molibdeno	55
4.11.1	Homogeneización mediante sinterización con fase líquida en aceros aleados al molibdeno.....	56
4.11.2	Estudios dilatométricos.....	58
4.11.3	Densificación de aceros aleados al molibdeno	61
5	MATERIALES Y MÉTODOS	62
5.1	Materiales.....	63
5.2	Procedimiento Experimental.....	65
5.2.1	Mezcla y compactación en matriz	65
5.2.2	Sinterización	67
5.3	Técnicas de Caracterización	67
5.3.1	Análisis químico	67
5.3.2	Propiedades Físicas.....	68
5.3.3	Propiedades Mecánicas: Dureza, Resistencia a Tracción y Alargamiento	68
5.3.4	Estudio metalográfico.....	70
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
6.1	Gradiente de Composición química	72
6.2	Propiedades Físicas y Mecánicas	73
6.2.1	Densidad.....	73
6.2.2	Variación dimensional	78
6.2.3	Dureza	81

6.2.4	Resistencia a Tracción	87
6.2.5	Alargamiento.....	92
6.3	Análisis Metalográfico	97
6.3.1	Materias primas: los polvos metálicos.....	97
6.3.2	Porosidad.....	98
6.3.3	Microestructuras.....	103
6.3.4	Fractografía	109
6.4	Resultados del Ecodiseño de acero FG2S.....	111
6.4.1	Auditoría Ecológica	111
6.4.2	Impacto Económico del Acero con Gradiente de Composición.....	113
7	CONCLUSIONES	115
8	PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN.....	117
9	PUBLICACIONES.....	117
10	BIBLIOGRAFÍA	118
	ANEXOS	125
	Sinterización en Metalurgia de Polvos	126
	Hojas de datos CES-Edupack.....	156

Índice de Figuras

Figura 3.1. Concepto de gradiente y concentración de molibdeno en superficie. Elaboración propia.....	6
Figura 4.1. Extracción mundial de recursos, por grandes grupos y regiones. Fuente: http://www.worldresourcesforum.org/issue	8
Figura 4.2.- Producción Mundial de Metales, 1950-2008.....	9
Figura 4.3. Intervenciones y otros mecanismos que influyen en los flujos en el ciclo de vida material (Ashby 2012).....	17
Figura 4.4. Crecimiento porcentual anual de los principales metales entre 1980 y 2013 (ISSF 2014).....	18
Figura 4.5 Relación de la norma ISO 14006 sobre ecodiseño con otras normas internacionales de gestión (Imagen sacada de la propia normativa).....	19
Figura 4.6 Límites de sistemas de ACV con flujos de emisiones y recursos (Ashby 2012).	20
Figura 4.7. Desglose de energía asociada a cada fase de vida (Ashby 2012).....	25
Figura 4.8. Evolución producción mundial de acero (en millones de toneladas).....	28
Figura 4.9. Influencia de los ciertos elementos en la dureza.	30
Figura 4.10. Diagrama de equilibrio del sistema hierro-molibdeno.....	33
Figura 4.11. Carácter alfégeno del molibdeno.....	33
Figura 4.12. Diagrama de equilibrio del sistema hierro-molibdeno-carbono.....	33
Figura 4.13 Ventajas económicas de la pulvimetalurgia. Fuente: European Powder Metallurgy Association, http://www.epma.com/New_non_members/economic_advantages.htm	34
Figura 4.14. Esquema de proceso pulvimetalúrgico.	36
Figura 4.15. Comportamiento del límite elástico de materiales fabricados con diferentes técnicas. (Bris Cabrera 2006)	37
Figura 4.16. Influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados (Höganäs 1997).....	38
Figura 4.17 Propiedades mecánicas y tolerancias de la metalurgia de polvos (Tengzelius 2005a).....	39

Figura 4.18. Previsiones de producción de automóviles por regiones en 2014 y 2020.	40
Figura 4.19. Etapas del proceso de prensado en matriz (Bris Cabrera 2006)	46
Figura 4.20. Relación Densidad-Proceso de compactación. (Bris Cabrera 2006).....	48
Figura 4.21. Esquema de unión de partículas durante la sinterización (Bris Cabrera 2006).....	49
Figura 4.22. Formación de fase líquido durante la sinterización (Bris Cabrera 2006).....	50
Figura 4.23. Curvas dilatométricas de aceros aleados al molibdeno (Fernández Elizalde 1992).....	60
Figura 5.1. Esquema de sección de probeta acero sinterizado en capas.....	62
Figura 5.2. Proceso de Conformación de probetas FG2S de tres capas.....	65
Figura 5.3. Curva de sinterización de los aceros FG2S. Elaboración propia.	67
Figura 5.4. Microestructuras de acero Distaloy AE sinterado con 0,5 % C, enfriado desde los 850 °C (Höganäs 1997)	71
Figura 6.1. Gradiente de composición de la interfase FG2S 30.	73
Figura 6.2. Densidades de los materiales FG2S sinterizados, según composición del material exterior.....	74
Figura 6.3. Gradiente de porosidad y densidad correlacionada del FG2S 30.	75
Figura 6.4. Influencia del cobre en la densidad de los materiales FG2S.	76
Figura 6.5. Influencia del níquel en la densidad de los materiales FG2S	76
Figura 6.6. Influencia combinada del cobre-níquel en la densidad de los materiales FG2S.....	77
Figura 6.7. Variación dimensional de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.	78
Figura 6.8. Influencia del cobre en la variación dimensional de los materiales FG2S.	79

Figura 6.9. Influencia del níquel en la variación dimensional de los materiales FG2S.	80
Figura 6.10. Influencia combinada del cobre-níquel en la variación dimensional de los materiales FG2S.....	81
Figura 6.11. Gradiente de Microdurezas en la sección del material FG2S	82
Figura 6.12. Dureza HRA de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.....	83
Figura 6.13. Influencia del cobre en la dureza HRA de los materiales FG2S.	84
Figura 6.14. Influencia del níquel en la dureza HRA de los materiales FG2S.	85
Figura 6.15. Influencia combinada del cobre-níquel en la dureza HRA de los materiales FG2S	86
Figura 6.16. Comparación Curvas de tensión-deformación del acero FG2S 30 y los aceros que lo componen.....	87
Figura 6.17. Resistencia a Tracción de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.	88
Figura 6.18. Influencia del cobre en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.	89
Figura 6.19. Influencia del níquel en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.	89
Figura 6.20. Influencia del cobre-níquel en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.....	90
Figura 6.21. Curvas del ensayo de tracción de aceros con 2 % Cu + 2 % Ni.....	91
Figura 6.22. Alargamiento de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.....	92
Figura 6.23. Influencia del cobre en el alargamiento de los materiales FG2S.	94
Figura 6.24. Influencia del níquel en el alargamiento de los materiales FG2S.	95
Figura 6.25. Influencia del cobre-níquel en el alargamiento de los materiales FG2S.	96
Figura 6.26. Fotografía SEM de los polvos mezclados: composiciones a) INT 20 y b) 35MoEXT 30.	97

Figura 6.27. Influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados (Höganäs 1997).....	98
Figura 6.28. Distribución de la porosidad relacionada con la composición de los polvos en el acero FG2S 30	99
Figura 6.29. Gradiente de porosidad y densidad correlacionada del FG2S 22	100
Figura 6.30 Porosidad de los aceros sinterizados FG2S X0 Y 35MoEXT X0: serie cobre.....	101
Figura 6.31 Porosidad de los aceros sinterizados FG2S 0X Y 35MoEXT 0X: serie níquel.....	102
Figura 6.32. Porosidad de los aceros sinterizados FG2S XX Y 35MoEXT XX: serie cobre-níquel.....	103
Figura 6.33. Interfase del acero sinterizado FG2S 30 a diferentes aumentos. Ataque Nital 4 %.	104
Figura 6.34. Imágenes SEM y LOM de la zona interior del material FG2S. Ataque Nital 4 %.	105
Figura 6.35. SEM de la interfase del acero sinterizado FG2S. Ataque Nital 4 %.	106
Figura 6.36 Interfase del acero FG2S X0. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT X0. Ataque Nital 4 %.....	107
Figura 6.37 Interfase del acero FG2S X0. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT X0. Ataque Nital 4 %.....	108
Figura 6.38 Interfase del acero FG2S XX. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT XX. Ataque Nital 4 %.	109
Figura 6.39. Fractografía: a) fractura frágil transgranular en el acero EXT, b) acero frágil intergranular con huecos en el acero sinterizado EXT, c) fractura dúctil con cuellos huecos en el acero INT y d) fractura dúctil-frágil en la interfase del acero FG2S.....	110
Figura 6.40. Huecos intragranulares en la probeta FG2S 03 exterior.	110
Figura 6.41. Consumo de energía de los materiales en las fases del ciclo de vida.	112
Figura 6.42. Huella ecológica de CO ₂ de los materiales en las fases del ciclo de vida.	112
Figura 6.43. Coste y descuento relativo a la sustitución de material INT 20 en la pieza de 35MoEXT 30.	114

Índice de Tablas

Tabla 4.1. Energía incorporada aproximada y huella de carbono en aceros de construcción (Ashby 2012).	17
Tabla 4.2. Propiedades del hierro y del molibdeno	32
Tabla 4.3. Evolución de los principales avances en metalurgia de polvos (Powder 2000).	35
Tabla 5.1 Composición química de los aceros sinterizados estudiados.	64
Tabla 5.2. Composición química de los aceros sinterizados estudiados.	64
Tabla 6.1 Costes de la materia prima: polvo de metal. Elaboración propia	113

1 RESUMEN

Los materiales con gradiente funcional (FGM), los multimateriales, tratan de satisfacer los numerosos requerimientos demandados a las piezas con una combinación determinada de composiciones y microestructuras.

La compatibilidad necesaria entre materiales condiciona el proceso de fabricación y el logro de una interfase, no siempre difusa. La metalurgia de polvos es una de las técnicas empleadas en la fabricación de materiales con gradiente funcional y, en concreto la compactación en matriz una de las posibles técnicas de conformado de estos materiales.

En el presente trabajo se propone un proceso de conformado de un acero con gradiente funcional que varía su composición entre un acero con alto contenido en molibdeno y cobre y otro acero con cobre, sin molibdeno, con el objeto de concentrar este elemento en la superficie de la pieza, incrementando las propiedades mecánicas.

El estudio se completa con la evaluación de propiedades físicas (densidad y distribución de porosidad), propiedades mecánicas (dureza, resistencia a tracción y alargamiento) y análisis microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.

Palabras clave: Acero al molibdeno; Gradiente funcional; Nitrógeno; Propiedades mecánicas; Sinterización.

ABSTRACT

Functionally Graded Mo sintered steels. Functionally graded materials (FGM), the multi-materials, strive to satisfy the numerous requirements demanded of parts in a given combination of compositions and microstructures.

The required material compatibility lead the manufacturing process and the achieving of an interface, not always diffuse. Powder metallurgy is one of the techniques used in manufacturing functionally graded materials, in particular the compaction matrix of the possible techniques for forming these materials.

In the present research, a process of forming a functionally graded steel based on the use of a high molybdenum steel with copper and other steel with copper, without molybdenum, is proposed with the aim of concentrating this element to the surface of the workpiece, increasing the mechanical properties.

The study is completed with the evaluation of physical properties (density and porosity distribution), mechanical properties (hardness, tensile strength and elongation) and microstructural analysis by optical and scanning electron microscopy.

KEYWORDS: Functionally graded; Mechanical properties; Molybdenum alloyed steel; Nitrogen; Sintering

2 OBJETIVOS Y ALCANCE

A la vanguardia de las soluciones existentes para afrontar los retos que se presentan en la actualidad, los cuales se introducirán posteriormente; se han planteado los trabajos orientados a los objetivos y su alcance, mediante objetivos parciales, que se describen a continuación:

2.1 Objetivos

Los objetivos planteados en esta tesis son los siguientes:

- Estudiar la viabilidad la fabricación de aceros con gradiente funcional mediante la tecnología pulvimetalurgia.
- Diseñar el experimento de fabricación de aceros con gradiente funcional mediante la selección de composiciones y la planificación del procedimiento experimental.
- Estudiar la unión química-metalúrgica de estos aceros sinterizados con gradiente.
- Caracterizar las propiedades mecánicas de los aceros estudiados.
- Estudiar los aspectos económicos y de impacto ambiental de los nuevos materiales y el proceso de fabricación.

2.2 Alcance

Los siguientes objetivos parciales definen el alcance de esta investigación de los objetivos planteados:

- Obtención de probetas normalizadas de acero sinterizado al molibdeno con gradiente funcional.
- Caracterización de la propiedades de los aceros fabricados después de su sinterización: propiedades físicas (densidad y distribución de porosidad), propiedades mecánicas (dureza, resistencia a tracción y alargamiento) y análisis microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.
- Análisis, a partir de los resultados obtenidos, de la influencia de los materiales y de los parámetros de los procesos, que intervinieron en sus características y propiedades.
- Estimación el impacto económico y medioambiental de una muestra de los aceros estudiados: mediante la comparación del valor económico y de los parámetros de energía y emisiones de CO₂ actuales.

3 INTRODUCCIÓN

La investigación en materiales tiene importantes repercusiones en múltiples sectores. Este es un hecho fácil de identificar cuando se reconocen las soluciones clave de una gran cantidad de retos que se plantean en el desarrollo de la sociedad: biocompatibilidad de materiales en las ciencias de la salud, resistencia específica en la industria del transporte, temperatura crítica de trabajo de los materiales en condiciones extremas, superconductividad, permeabilidad magnética de alternadores... junto a esta necesidad, también tiene gran interés el impacto en el entorno social y medio ambiental de las soluciones que se plantean.

En la actualidad, son múltiples los motivos por los que la sociedad en su conjunto colabora para alcanzar un equilibrio entre todos los aspectos y los agentes involucrados en el desarrollo sostenible y así lo declara la misma comisión europea en sus estrategias sobre la investigación en materiales (Comisión Europea, 2016):

“Dominar el diseño, la investigación y el desarrollo de nuevos y mejores materiales seguirá siendo clave para la consecución de los objetivos de la política de innovación europea, de acuerdo con la estrategia europea para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador: EUROPA 2020. La investigación debe responder a las necesidades y preocupaciones de las personas con soluciones integradas que vinculan la energía, los recursos naturales y la salud humana.

Los materiales pueden facilitar el éxito industrial y comercial para los productos y procesos existentes y aún no existentes: se pueden introducir nuevas funcionalidades y mejores propiedades de valor añadido a los productos y procesos existentes, lo que representa una revolución invisible; al mismo tiempo, la producción por ingeniería de materiales, por diseño, puede permitir el desarrollo de productos y procesos bajo un enfoque sistémico realmente sostenible.

La investigación en materiales se puede presentar a partir de los mismos materiales (por ejemplo, biomateriales, metales, polímeros) o del sector industrial (por ejemplo, la metalurgia, la química) o de sus aplicaciones (por ejemplo, energía, salud, transporte) y así a través de otros enfoques.

Los materiales se benefician de una amplia gama de disciplinas científicas, como la química, la física, la biología y la ingeniería, así como de todas las tecnologías disponibles y enfoques multidisciplinares, como la nanotecnología y la biotecnología.”

La experiencia acumulada en el área de investigaciones metalúrgicas y metalotécnicas de la Escuela de Ingenieros de Minas y Energía de la

Universidad Politécnica de Madrid invitaba a innovar en sus líneas de investigación de la tecnología de metalurgia de polvos que domina.

En este contexto, a renglón seguido de finalizar otra investigación sobre la influencia del tratamiento térmico con nitrógeno en el acero inoxidable dúplex sinterizado, con el objetivo de reducir el elemento níquel de los aceros inoxidables por su toxicidad, surge la idea de fabricar aceros con la cantidad de aleantes necesarios para los requerimientos que se demandan en las piezas. La idea de fabricar materiales con estas características está recogida en la filosofía del ecodiseño de materiales y promovida desde la Comisión Europea (Comisión Europea, 2011):

“analizar la posibilidad de desarrollar instrumentos de diseño ecológico (i) para impulsar un **uso más eficiente de materias primas**, (ii) garantizar la posibilidad de reciclado y durabilidad de los productos y (iii) fomentar el uso de materias primas secundarias en los productos, especialmente en el contexto de la Directiva sobre diseño ecológico”

La tendencia creciente de la población mundial provoca una presión directamente proporcional en la demanda de recursos naturales, entre ellos los metales y como principal exponente de estos: el acero (AEMA 2011, Ashby 2012).

Las tendencias más punteras dentro de esta tecnología pulvimetalúrgica son la fabricación aditiva y la composición de piezas con multi-materiales. Sin renunciar al uso de la fabricación aditiva, el punto de encuentro de todas estas premisas se conjugó en la combinación de materiales, en el caso de este estudio, de aceros sinterizados con gradiente de propiedades.

La investigación de materiales con gradiente funcional aborda diversas áreas como pueden ser nuevos materiales avanzados, mejoras en la fabricación aditiva, materiales sostenibles...

Los aceros sinterizados de baja aleación son muy empleados en sectores de gran demanda de aceros sinterizados como es la industria del automóvil; esta relevancia ha motivado la selección de los materiales de los trabajos que se presentan.

En este trabajo de investigación se ha diseñado la fabricación, mediante la tecnología pulvimetalúrgica de compactación en matriz, de un acero sinterizado al molibdeno con gradiente funcional.

Se ha diseñado la fabricación de un acero sinterizado con dos interfases discretas, no difusas: un acero al cobre cubierto por un acero al molibdeno al que se le ha estudiado la influencia del cobre y del níquel. Se han caracterizado las propiedades de este acero estructurado con gradiente de propiedades al que se le ha denominado acero sinterizado con gradiente funcional FG2S (Functionally Graded 2 Steels). Se discuten las propiedades obtenidas al ordenar la microestructura espacialmente y dedicar las composiciones a los requerimientos. Los resultados de estos aceros

estructurados son comparados con los resultados de composiciones similares con distribución homogénea o monolítica de la bibliografía existente y de materiales fabricados en este trabajo para su comparación.

3.1 Motivación

El trabajo de investigación que en este documento se expone surge del interés por aportar soluciones tecnológicas a los desafíos actuales en materiales que la sociedad plantea y aborda.

Uno de estos retos es la necesidad de aumentar el conocimiento de los procesos de obtención y la respuesta de los materiales, de su comportamiento y límites de uso y, también, de la eficiencia o rendimiento del recurso. La disciplina del método científico aumenta la certeza y reduce la incertidumbre del suceso. De manera que se proporcione a cada problema su mejor solución conocida y, a cada solicitud, el material más adecuado.

El interés por profundizar en el conocimiento del comportamiento del acero para una persona que se ha criado en Toledo, lugar que tiene una fama mundial por sus espadas y por el acero del qué están fabricadas, ha propiciado la oportunidad de combinar ese legendario y singular conocimiento con las técnicas de fabricación más modernas para abordar los retos que se plantean en la industria y sociedad actualmente: aceros compuestos, pulvimetalurgia y sostenibilidad.

3.1.1 Acero calzado de Toledo

El legendario acero de Toledo es hoy un claro ejemplo de la incesante búsqueda de mejora de propiedades mediante la fabricación de material compuesto, de un bimetálico; más por combinación de materiales que por tratamiento superficial de cementación, el cual era conocido desde la edad del hierro (Jiménez et al. 2000).

La pretensión de fabricar un nuevo material mediante la unión de dos composiciones con propiedades distinguidas ha sido pretendida desde que existe la técnica metalúrgica. El éxito de esta técnica lograda por los maestros herreros toledanos, transmitida en los talleres de padres a hijos como era habitual en la época, estamos hablando del siglo XIII, radicó en la unión de dos aceros de distinta composición. Esta técnica de forjar un hierro con un acero *“fierro calçado con aço”* se recoge en “Los libros del saber de astronomía” de Alfonso X El Sabio (Toledo 1221-Sevilla 1284) (García Sánchez 2012, Karlsson 2000).

“Lo primero que se hacían era preparar la lámina de hierro que serviría de alma y da foja a las tejas de acero que la arroparían. Estas últimas se repararían cuidadosamente antes de empezar la forja, pues en la calda habrían de juntarse sus costados para que los filos resultaran sólo de acero” (Valle y Díaz 1997).

Mil años aproximadamente de diferencia y un mismo propósito: superar los retos a base de composición. La principal diferencia de fabricación de estos aceros es la forma, hoy con pulvimetalurgia antes a forja.

3.1.2 Sueños de orden y control

La investigación en materiales busca mejorar las propiedades de estos mediante la combinación de los elementos químicos y mediante procesos que logren estructuras que doten a los materiales de propiedades óptimas a sus requerimientos.

El primer motor del universo es la tendencia al equilibrio de los valores característicos; equilibrio que puede ser estable en algunos de los sistemas que componen el conjunto del universo.

En las personas, este empuje se traduce como la actitud innata de satisfacer las pasiones del ánimo. Y en este proceso se puede llegar al éxito o al fracaso. Las acciones de cambio tienen resultados considerados como éxitos o fracasos y dependen de las expectativas establecidas por los intereses de los diversos agentes involucrados en el proceso: la misma acción puede ser un éxito o un fracaso en función del interés. Por esto, se impone la necesidad de alcanzar un equilibrio de minimice los fracasos y optimice los éxitos de una manera global.

En la solución a los problemas y conflictos existentes, difíciles y complejos, donde la incertidumbre y el desconocimiento son barreras e impedimentos hasta el logro de la solución buscada, no hay herramienta más poderosa que **el método científico** para rastrear los procesos, para ordenar las ideas y dilucidar esa solución.

Predecir qué va a suceder, cuál será la respuesta ante una determinada situación o hasta dónde se puede prever que funcionará el sistema son incertidumbres que la experimentación, la investigación científica tratan de determinar con la mayor precisión disponible a los recursos.

Estos deseos de orden y control en la actualidad se apoyan en la herramienta más objetiva que se dispone: **el método científico**.

Figura 3.1. Concepto de gradiente y concentración de molibdeno en superficie. Elaboración propia.

Una pretensión de esta investigación es continuar con la finalidad de todo conocimiento: el dominio del entorno, de su comportamiento.

Nos hemos preguntado si se podían combinar las microestructuras que respondan a las solicitudes demandadas y qué suponía la concentración de los elementos en los lugares donde cubren las necesidades y reducir el uso donde no se sean requeridos. El esquema de este ordenamiento de la distribución de la composición química en una pieza se puede ver en la Figura 3.1.

En esta se representa la concentración de los elementos de aleación y la pretensión de la investigación que se expone: viabilidad, efectos y rendimiento de la concentración de los elementos químicos en las propiedades de los aceros de baja aleación. Para fabricar estos aceros son necesarias unas condiciones difíciles de proporcionar, en ocasiones inviables, por algunas tecnologías de fabricación de aceros, como puede ser la vía fusión.

Actualmente, los tratamientos superficiales son tecnologías de modificación de las propiedades en la superficie de las piezas que tienen limitaciones de composición química y distribución de los elementos en la geometría de la pieza. A diferencia de estos, los materiales que se han fabricado y caracterizado sí tienen la capacidad de seleccionar la zona de la pieza objeto de optimización de propiedades.

La idea inicial, junto con la necesidad, de optimizar las propiedades del material de manera que satisfagan el requerimiento en cada punto, de forma controlada y ordenada, ha sido el motor de este trabajo de investigación científica.

3.1.3 Innovación y Ecodiseño.- Optimización del ciclo de vida de los materiales.

La innovación que se plantea es clave como refleja la estrategia europea de eficiencia de recursos y fomento del reciclado (Comisión Europea, 2011):

“Las materias primas son ingredientes esenciales de la competitividad y de numerosas aplicaciones tecnológicas limpias y respetuosas con el medio ambiente. La innovación es clave para el potencial de la UE en esta materia y puede tener una función importante para abordar los tres pilares de la Iniciativa de Materias Primas.”

- Aprovisionamiento justo y sostenible de materias primas en los mercados globales (pilar 1).
- Fomentar un abastecimiento sostenible en la UE (pilar 2).
- Impulsar la eficiencia de recursos y fomentar el reciclado (pilar 3).

“La necesidad de innovación se da a lo largo de toda la cadena de valor y comprende la extracción, el procesamiento sostenible, el diseño ecológico, los nuevos materiales, la sustitución, la eficiencia de recursos y la planificación de la explotación del suelo.”

Es esta innovación la que ha impulsado y motivado la solución de los retos que se han descrito con la principal intención de posibilitar la fabricación de piezas que aumenten la eficiencia de los recursos empleados y facilite su posterior reciclado.

En definitiva, en esta investigación se ha realizado una combinación de materiales, comprobando su compatibilidad, proporcionando la viabilidad de fabricación de estructuras complejas; materiales compuestos, estructuras multifuncionales o de gradiente funcional al servicio del diseñador.

4 ANTECEDENTES

La demanda mundial de materiales metálicos es directamente proporcional a la evolución y desarrollo de las sociedades y de la economía. (Renner 2009)

La presión que ejerce la población sobre la demanda de recursos naturales está fuertemente ligada a la generación de residuos y la necesidad inherente de su tratamiento.

Las estrategias que se adoptan para afrontar el conflicto que se plantea en la provisión de materias primas son coincidentes en las sociedades comprometidas con el medio ambiente y el desarrollo sostenible.

Actualmente, los compromisos más generales, que han suscrito la mayoría de los pueblos del mundo, se reúnen en la Conferencia de la Naciones Unidas para el Desarrollo Sostenible de París 2015, en la que abordan los problemas que afectan al desarrollo de los pueblos y al medio ambiente.

4.1 Aumento de población y demanda de recursos y residuos

Las proyecciones actuales del crecimiento de la población y evolución de su calidad de vida para el año 2050, incluida la incorporación de más de 3.000 millones de habitantes en el mundo, (AEMA 2010, UNEP 2011) hacen prever un aumento de la presión en la demanda de recursos naturales como se puede ver en la Figura 4.1.

Figura 4.1. Extracción mundial de recursos, por grandes grupos y regiones.

Fuente: <http://www.worldresourcesforum.org/issue>

Ante esta situación, diversos grupos de trabajo de las organizaciones más relevantes en el panorama del abastecimiento y garantía de suministro de las materias primas que las sociedades demandan, han elaborado sendos estudios de análisis y estrategias que afronten estas presiones sobre el medio ambiente y las tensiones internacionales que pudiesen generar.

Este aumento en el consumo de ingentes cantidades de recursos, y también de los residuos generados en la fabricación y uso de estos recursos, tiene un creciente impacto en el medio ambiente, como ya se sabe.

Entre los materiales que demanda la sociedad, los metales tienen una importancia de peso tanto técnica como económica en su desarrollo. Teniendo en cuenta que en 2008, se produjeron en el mundo más de 1400 millones de toneladas de metales; el doble de la cantidad de finales de 1970 y más de siete veces más que en 1950 (Figura 4.2).

Figura 4.2.- Producción Mundial de Metales, 1950-2008.

Desde la mitad del siglo XX, se han producido 40 mil millones de toneladas de metales: acero (hierro), aluminio, arsénico, cadmio, cromo, cobre, oro, plomo, mercurio y níquel.

Tras un crecimiento constante desde los años del boom de la posguerra hasta 1974, la producción mundial de metales se estabilizó durante los siguientes 20 años. Sin embargo, a finales de los 90 se inició mucho más rápido que anteriormente. Esta segunda expansión fue impulsada principalmente por el espectacular crecimiento de la economía china. Las tasas de crecimiento del consumo se elevaron también en la India y Corea del Sur, aunque en menor medida que en China.

La media de uso de metales per cápita ha aumentado de 77 kilogramos en 1950 a 165 kilogramos en 1975 y 213 kilogramos en 2008. Sin embargo, estos promedios globales ocultan el hecho de que el consumo de los metales está muy concentrado en un pequeño número de países. Por ejemplo, en

EE.UU. el consumo per cápita en 2008 (380 kilogramos) fue de aproximadamente nueve veces mayor que en China y 15 veces mayor que en India.

Entre la amplia gama de metales que se extraen para uso comercial, algunos son destacables. Los aceros producidos a partir de mineral de hierro, son con diferencia los más importantes en términos de peso, ya que representan el 95 % del total. El aluminio, obtenido de la bauxita, ocupa un distante segundo lugar, seguido por cantidades considerablemente más pequeñas de cobre y de zinc.

Sin embargo, el peso no es lo único importante. Un grupo de metales, tales como arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y oro, dan lugar a importantes impactos ambientales, aunque se extraen en cantidades relativamente pequeñas. Como consecuencia de la gran cantidad de materiales que se extraen, las consecuencias ambientales de estos metales son muy serias: grandes cantidades de residuos y de sustancias tóxicas, así como eliminación de la vegetación.

En 2005, la fabricación de los productos elaborados con los diez metales clave dio lugar a más de tres mil millones de toneladas de residuos (excluyendo tierra, rocas y otros materiales desechados para obtener los minerales). Esto supone cuatro veces el peso de los metales extraídos.

Como resultado de la disminución de la calidad del mineral, el procesamiento de residuos está aumentando más rápidamente que el de los mismos metales. (Renner 2009)

4.2 Sostenibilidad del sistema

El desarrollo sostenible hace referencia a la utilización de forma racional de los recursos naturales, cuidando que no sean esquilados para que las generaciones futuras puedan hacer uso de ellos igual que hemos hecho nosotros, es decir, sin que el desarrollo actual mantenga hipotecado el futuro de la Tierra y sus generaciones (Brundtland 1987).

Generalmente, se reconoce que la primera vez que se definió este término y principio fue en el Informe Brundtland. El Principio 3 de la Declaración de Río asumió la definición dada en este informe como: “aquel desarrollo que satisface las necesidades de las generaciones presentes sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades”. Fue una manera de asumir la necesidad de combinar los aspectos ambientales, con los económicos y los sociales, este último aspecto como más importante, y que fuese de manera intergeneracional como intrageneracional.

La primera conferencia “ambiental”, la Conferencia de Naciones Unidas sobre la Conservación y Utilización de los Recursos (1949) se centró en la relación entre conservación y desarrollo. La Declaración de Estocolmo, a pesar de hacer énfasis en la protección ambiental, también se refiere a la necesidad de

compaginar la protección del desarrollo y la Estrategia Mundial para la Conservación de la Unión Mundial por la Naturaleza (1980) se refería al término “desarrollo sostenible”.

La Conferencia de Johannesburgo (2002) se centró en esta noción, haciendo hincapié en la erradicación de la pobreza.

Este principio contiene dos conceptos:

- a. El concepto de “necesidades”, en particular las necesidades de los más pobres que se deben satisfacer con prioridad.
- b. La idea de limitaciones del entorno para satisfacer las necesidades de las generaciones presentes y futuras impuestas por el estado de la tecnología y la organización social.

El desarrollo sostenible incluye cuatro elementos jurídicos tal y como se viene reflejando en el derecho internacional del medio ambiente:

1. La necesidad de conservar los recursos naturales para el beneficio de las generaciones futuras (principio de equidad intergeneracional).
2. El objeto de explotar de forma “sostenible” o “racional” o “adecuada” los recursos naturales (principio de uso sostenible)
3. El uso “equitativo” de los recursos naturales que implica que su utilización por un estado debe tener en cuenta las necesidades de otros estados (principio de uso equitativo o equidad intrageneracional).
4. La necesidad de asegurar que las consideraciones ambientales se integren en los planes, programas, y proyectos de desarrollo económico y social y que las necesidades de desarrollo se tienen en cuenta a la hora de incluir objetivos ambientales (principio de integración).

4.2.1 El Principio “quien contamina paga”

Este principio exige que los costes de la contaminación sean soportados por aquellos que son responsables de causar esa contaminación. Incorpora el principio económico de que los precios de los productos y servicios deben reflejar o “internalizar” los costes totales de su producción, incluyendo los costes por los daños que pueda ocasionar. De su origen económico se desprende la vinculación que presenta con las teorías de los costes sociales y de las imperfecciones de la competencia, que han llevado a definirlo como un medio de integrar los gastos de la protección ambiental en el sistema de mercado.

El primer instrumento internacional que se refirió expresamente al principio de quien contamina paga fue la Recomendación del Consejo de la OCDE sobre los Principios Directrices relativos a Aspectos Económicos Internacionales de las Políticas Ambientales de 1972. En dicha recomendación se recoge textualmente que: “el contaminador debe soportar los costes de llevar a cabo

las medidas decididas por los poderes públicos para alcanzar un estado aceptable del medio ambiente. En otras palabras, el coste de dichas medidas debería reflejarse en el coste de los bienes y servicios que causen la polución a través de su producción y/o consumo. Cada medida no será acompañada por subsidios que creen distorsiones significativas en el comercio internacional y en la inversión". En 1974, la OCDE estableció en otra recomendación excepciones a la prohibición de que el contaminador pueda recibir ayudas si se respetan algunas condiciones.

Este principio fue adoptado como principio del derecho comunitario europeo de medio ambiente en el Primer Programa de Acción Comunitaria en materia de Medio Ambiente (1973-77) que, posteriormente, fue introducido en el Acta Única Europea (1987).

4.2.2 El principio de prevención

La mayoría de los tratados internacionales en materia ambiental tienen como objetivo prevenir el deterioro ambiental, bien sea del mar, el agua dulce, la atmósfera o la biodiversidad. **El deterioro del medio ambiente es irreversible en la mayoría de los casos y, por ello, indemnizar no es suficiente. Así, la prevención aparece como una estrategia de supervivencia. Es necesario tomar primero las medidas protectoras para evitar la consumación no reparable de los daños.**

Este principio se distingue de la obligación de limitar las actividades que pueden causar daños en el territorio de otros estados o en lugares fuera de la jurisdicción de los estados porque obliga a los estados a que prevengan los daños al medio ambiente dentro de los límites de su jurisdicción. Es decir, requiere a los estados que ejerzan la diligencia debida para actuar de forma razonable y con buena fe, y regulen las actividades públicas y privadas sujetas a su jurisdicción o control que puedan causar daños al medio ambiente. Sin embargo, este principio no impone un deber absoluto de prevenir cualquier daño, sino de prohibir aquellas actividades que puedan causar un daño significativo al medio ambiente.

Una de las herramientas paradigmáticas de la aplicación de este principio es la evaluación del impacto ambiental, en relación a una serie de actividades a realizar antes de que sean ejecutadas. Cuando en materia de políticas ambientales se determina que deben ser evaluadas las consecuencias de la ejecución de una obra o proyecto con carácter previo a dar luz verde a los mismos y, ante indicios concretos de que aquél emprendimiento pueda provocar cambios irreparables en el medio, nos encontramos ante políticas de prevención. Esas políticas preventivas se traducen en la preparación y evaluación anticipada de la actividad a llevarse a cabo, con la finalidad de evitar un riesgo o de ejecutar una acción generadora de un daño irreparable. Dichas políticas son de importancia fundamental y estratégica para el desarrollo de las actividades que realizan los seres humanos y el sector empresarial.

Pero, también, este principio se manifiesta en otros mecanismos jurídicos como son los sistemas de licencias y autorizaciones que permiten un control previo y establecen unas condiciones a ciertas actividades. Asimismo, el enfoque preventivo puede encontrarse en la elaboración y adopción de estrategias y políticas.

Éste, es uno de los principios fundamentales de la política comunitaria ambiental y, además, ha sido incluido en numerosos tratados internacionales, obligando a los estados a prevenir los daños ambientales.

4.2.3 El principio de precaución

La falta de certeza científica representa un impedimento para la regulación ambiental en todos los niveles de gobierno. El principio de precaución intenta servir de guía para el desarrollo y aplicación del derecho internacional del medio ambiente, en esos casos en que no existe certeza científica.

Se trata de un principio de aparición reciente, que si bien se incluyó en algunos documentos previos a la Conferencia de Río, se considera que es una de las disposiciones más importantes de los resultados de esa Conferencia.

De conformidad con el texto de Río, ciertas actividades deben controlarse o no llevarse a cabo, a pesar de que no exista una clara evidencia científica de que dichas actividades pueden producir un daño en el medio ambiente. De alguna forma, esta exigencia se parece al principio de prevención. Sin embargo, existen ciertas diferencias entre ambos principios. El principio de prevención impone una obligación sobre los estados de prevenir daños ambientales que se conozcan o se prevean. En cambio, el principio de precaución refleja el hecho de que las actividades humanas que producen un impacto sobre el medio ambiente tienen, a menudo, consecuencias negativas que no pueden predecirse o que se sabe que son probables antes de realizarse la acción.

En aplicación de este principio, existe un acuerdo general sobre la carga de la prueba. Así, la carga de la prueba relativa a un posible impacto de una actividad se invierte: la entidad o estado interesado en realizar una actividad o en continuar realizándola tiene que probar que no resultará en un daño, en lugar de probar que resultará en un daño ambiental.

Desde la Conferencia de Río, este principio se ha incluido en la mayoría de los instrumentos internacionales relativos a la protección ambiental. Asimismo, se trata de un principio de la política ambiental de la Comunidad Europea.

Este principio refleja la tendencia creciente en el derecho internacional del medio ambiente de que el medio ambiente se protege mejor a través de la prevención que con medidas de restauración y reparación. **La prevención del daño o degradación ambiental es un elemento decisivo de cualquier régimen asentado bajo el principio de desarrollo sostenible, ya que la sostenibilidad requiere evitar los daños irreversibles o la degradación.** (Recio et al. 2007)

4.2.4 Perspectivas en Europa

Las perspectivas para el medio ambiente en Europa son desiguales, pero existen oportunidades para hacer que el medio también tenga más capacidad de resiliencia ante futuros riesgos y cambios. Entre estas oportunidades se incluyen unas tecnologías y unos recursos de información ambiental sin precedentes (SEIS), unos métodos de contabilidad de recursos listos para ser implantados y **un renovado compromiso con los principios establecidos de precaución y prevención, corrección de daños en su origen y el principio de «quien contamina, paga».**

Estas conclusiones generales están respaldadas por los siguientes diez mensajes clave:

- El continuo agotamiento de las reservas de capital natural y los flujos de servicios ecosistémicos de Europa acabarán por socavar la economía y erosionar la cohesión social en Europa. La mayoría de los cambios negativos son impulsados por el creciente uso de recursos naturales para satisfacer las pautas de producción y consumo. El resultado es una importante huella ecológica tanto en Europa como en el resto del mundo.
- **Cambio climático:** La UE ha reducido sus emisiones de gases de efecto invernadero y está en vías de cumplir sus compromisos del Protocolo de Kioto. Sin embargo, la reducción europea y mundial de emisiones de gases de efecto invernadero está lejos de ser suficiente para conseguir que el aumento de la temperatura media a nivel mundial esté por debajo de 2°C a finales de siglo XXI. Es necesario realizar mayores esfuerzos para mitigar los efectos del cambio climático y para poner en marcha medidas de adaptación que aumenten la resiliencia de Europa frente a sus impactos.
- **Naturaleza y biodiversidad:** Europa ha creado una extensa red de espacios protegidos y programas para invertir la tendencia a la pérdida de especies en peligro de extinción. Sin embargo, la alteración generalizada de los paisajes, la degradación de los ecosistemas y la pérdida de capital natural significan que la UE no cumplirá su objetivo de frenar la pérdida de biodiversidad para el año 2010. Para mejorar esta situación, debemos dar prioridad a la biodiversidad y a los ecosistemas en la elaboración de políticas en todos los ámbitos, sobre todo abordando la agricultura, la pesca, el desarrollo regional, la cohesión y la ordenación territorial.
- **Recursos naturales y residuos:** La normativa ambiental y la ecoinnovación han aumentado la eficiencia en el uso de los recursos logrando desacoplar de forma relativa en algunas zonas el uso de recursos, las emisiones y la generación de residuos del crecimiento económico. Sin embargo, lograr un completo desacoplamiento sigue siendo un reto, sobre todo en los hogares. Esto

indica que hay margen no sólo para seguir mejorando los procesos de producción, sino también para cambiar las pautas de consumo con el fin de reducir las presiones ambientales.

- **Medio ambiente, salud y calidad de vida:** La contaminación atmosférica y del agua ha disminuido, aunque no lo suficiente como para lograr que todas las masas de agua presenten una buena calidad o para garantizar que la calidad del aire sea buena en todas las zonas urbanas. La exposición generalizada a múltiples contaminantes y sustancias químicas junto con la preocupación por sus efectos perjudiciales, a largo plazo, para la salud humana conllevan la necesidad de llevar a cabo más programas de prevención de la contaminación a gran escala y de utilizar enfoques de precaución.
- Los vínculos entre el estado del medio ambiente en Europa y varias megatendencias mundiales conllevan un aumento de los riesgos sistémicos. Existe una enorme interdependencia entre muchos factores clave de cambio, y es probable que su desarrollo se prolongue más durante décadas que durante años. Estas interdependencias y tendencias, muchas de ellas fuera de la influencia directa de Europa, tendrán importantes consecuencias y riesgos potenciales para la capacidad de resiliencia y el desarrollo sostenible de la economía y sociedad europeas. Así pues, será vital lograr un mejor conocimiento de esos vínculos y de las incertidumbres asociadas a ellos.
- **La noción de gestión especializada del capital natural y de los servicios ecosistémicos** es un concepto convincente e integrador para hacer frente a las presiones ambientales de múltiples actividades sectoriales. La ordenación territorial, la contabilidad de los recursos y la coherencia entre políticas sectoriales, aplicadas a todos los niveles, pueden ayudar a encontrar el equilibrio entre la necesidad de preservar el capital natural y de utilizarlo para impulsar la economía. Un enfoque más integrado de este tipo también ofrecería un marco para medir de forma más amplia los progresos realizados y sustentaría el análisis coherente de múltiples objetivos políticos.
- Es posible lograr un aumento de la eficiencia y seguridad en el uso de los recursos, por ejemplo, utilizando enfoques de ciclo de vida prolongado que reflejen todos los impactos ambientales de los productos y las actividades. Esto puede reducir la dependencia que tiene Europa de los recursos mundiales y fomentar la innovación. Una fijación de precios, que tenga en cuenta todos los impactos del uso de los recursos será importante para encaminar el comportamiento de las empresas y de los consumidores hacia una mayor eficiencia en el uso de los recursos. Agrupar las políticas sectoriales según sus necesidades de recursos y presiones ambientales mejoraría la coherencia, abordaría retos compartidos de forma eficaz, maximizaría

los beneficios económicos y sociales, y ayudaría a evitar consecuencias no deseadas.

- **La aplicación de políticas ambientales y el fortalecimiento de la gobernanza medioambiental** seguirán proporcionando beneficios. Una mejor aplicación de las políticas sectoriales y ambientales ayudará a garantizar que se logren los objetivos marcados y proporcionará estabilidad normativa para las empresas. Un mayor compromiso con el seguimiento ambiental y la realización de informes actualizados de residuos y contaminantes ambientales mediante el uso de los mejores datos y tecnologías disponibles hará que la regulación medioambiental sea más eficaz. Un ejemplo de ello es la reducción de los costes de recuperación a largo plazo mediante una intervención temprana.
- La transformación hacia una economía verde europea más respetuosa con el medio ambiente garantizará la sostenibilidad ambiental a largo plazo de Europa y de sus países vecinos. En este contexto, un cambio de actitud será muy importante. Juntos, los organismos reguladores, las empresas y los ciudadanos podrían participar más a fondo en la gestión del capital natural y de los recursos ecosistémicos, creando nuevas e innovadoras formas de utilizar los recursos de manera eficiente y diseñando reformas fiscales equitativas. Mediante la educación y diferentes medios sociales se puede hacer que los ciudadanos se comprometan a hacer frente a cuestiones de alcance mundial, como el cumplimiento del objetivo climático de no superar los 2°C (AEMA 2010).

Basándonos en este Principio de Prevención que se recoge en la Directiva 2004/35/CE de 21 de abril de 2004 sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales, hemos desarrollado las investigaciones de este trabajo. Evitar que se produzca el daño, prevenir el riesgo reduciendo el consumo del elemento nocivo. Porque esta ley 26/2007, de 23 de octubre, de Responsabilidad Medioambiental, que incorpora al ordenamiento jurídico interno la Directiva 2004/35/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, ha instaurado un régimen administrativo de responsabilidad medioambiental de carácter objetivo e ilimitado, basado en los principios de “prevención de daños” y de que “quien contamina, paga” para las actividades incluidas en el Anexo III de esta directiva europea.

Esta Ley, desarrollada parcialmente por medio del Real Decreto 2090/2008, establece un nuevo régimen jurídico de reparación de daños medioambientales de acuerdo con el cual los operadores que ocasionen daños al medio ambiente o amenacen con ocasionarlo, deben adoptar las medidas necesarias para prevenir su causa o, cuando el daño se haya producido, para devolver los recursos naturales dañados al estado en el que se encontraban antes de la causa del daño.

4.3 Economía Circular

La economía circular responde a la estrategia de desarrollo sostenible que se promueve. De manera que se potencie el reciclaje de todos los recursos posibles reduciendo la entrada de nuevos recursos en el sistema; esta reducción es la primera de las acciones a la para aumentar la eficiencia de los procesos y materiales.

Figura 4.3. Intervenciones y otros mecanismos que influyen en los flujos en el ciclo de vida material (Ashby 2012).

El reciclaje que se puede alcanzar para hacer re-uso del material reduce las entradas necesarias de puesta en uso del producto:

Tabla 4.1. Energía incorporada aproximada y huella de carbono en aceros de construcción (Ashby 2012).

	Energía incorporada		Huella de carbono	
	MJ/kg	MJ/m ³	kg/kg	kg/m ³
Acero, 0% reciclado	27	212.000	1,8	14.100
Acero, 100% reciclado	7,3	57.300	0,57	4.470
Acero típico con 42% reciclado	18,7	147.000	1,23	9.660

El acero, como ya se ha comentado es la aleación metálica más empleada en el mundo, con aproximadamente 1500 millones de toneladas de productos. La reciclabilidad de este material es infinita (Giannetti et al. 2013). Los aceros que se fabrican a partir de chatarras siguen creciendo proporcionalmente y se continúa fomentando su recuperación debido a los ahorros económicos y medioambientales que tienen como se puede ver en la Tabla 4.1.

Las proyecciones hacen del acero una material que continuará teniendo un papel más que protagonista en el desarrollo de las sociedades. Sin embargo, la comparación del análisis del ciclo de costes del acero inoxidable hace de este producto un material con más ventajas en el largo plazo que el acero de

construcción convencional como se puede ver en los datos históricos de la Figura 4.4.

Figura 4.4. Crecimiento porcentual anual de los principales metales entre 1980 y 2013 (ISSF 2014)

4.4 Ecodiseño

El Ecodiseño, también conocido como Diseño para el Medio Ambiente, se presenta como una metodología que considera la variable ambiental como un criterio más a la hora de tomar decisiones en el proceso de diseño de productos industriales, adicionalmente a otros tradicionalmente se han tenido en cuenta (costes, calidad, ...).

El objetivo último del Ecodiseño es mejorar el rendimiento medioambiental de los productos a lo largo de su ciclo de vida (selección y utilización de la materia prima; fabricación; embalaje, transporte y distribución; instalación y mantenimiento; uso; y fin de vida), mediante la integración sistemática de las cuestiones medioambientales en la etapa más temprana del diseño del producto.

Esta forma de trabajo, surge a mediados de la década de los noventa en Centroeuropa, a partir de publicaciones como "Ecodesign.- A promising Approach to Sustainable Production and Consumption" (UNEP, Brezet, J. C., C van Hemel, 1997) elaborada por la Universidad de Delft para el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA - UNEP).

En el año 2003 se normaliza esta metodología a nivel estatal mediante la aparición de la norma UNE 150.301:2003, que especifica los requisitos del proceso de diseño y desarrollo de los productos y/o servicios de una organización, que capaciten a ésta para establecer una sistemática de mejora continua de sus productos y/o servicios desde el diseño y desarrollo, a través de un sistema de gestión medioambiental. (www.ihobe.es)

Esta norma ha sido sustituida por la actual vigente, la norma UNE-EN-ISO 14006, que contempla y relaciona las tres áreas de conocimiento requeridas para el ecodiseño dentro de un Sistema de Gestión Ambiental.

Figura 4.5 Relación de la norma ISO 14006 sobre ecodiseño con otras normas internacionales de gestión (Imagen sacada de la propia normativa).

La Figura 4.5 muestra la relación entre las Normas Internacionales mencionadas anteriormente, sus áreas de conocimiento y la presente Norma Internacional, que relaciona las tres áreas y los documentos asociados.

La Norma ISO 14001 relaciona la gestión de los procesos de una organización con los impactos ambientales, pero

no incluye los procesos de gestión del diseño. La norma ISO 9001 comprende el proceso de gestión del diseño pero no incluye explícitamente los impactos ambientales. El Informe Técnico ISO/TR 14062 y la Norma IEC 62430 tratan la incorporación de la evaluación de los aspectos ambientales y sus impactos en el proceso de diseño y desarrollo. Estos documentos, por sí solos no explican completamente las actividades relacionada en el marco de referencia de un sistema, de la gestión ambiental y de negocio, tal y como se describe en la Norma ISO 14001.

La norma Internacional, ISO 14006, incorpora la información necesaria de otras Normas Internacionales, de modo que puedan establecerse los procesos y procedimientos apropiados para implementar el ecodiseño de manera estructurada y gestionada al amparo de un SGA (Sistema de Gestión Ambiental). Utilizando esta Norma Internacional, las organizaciones pueden ampliar sus competencias y procesos de gestión existentes sin tener que implementar o utilizar necesariamente todas las Normas Internacionales relacionadas.

Los múltiples beneficios que se pueden lograr para la organización que incorpora este sistema, los clientes y la sociedad en general, puede verse como:

- Ventajas económicas, por ejemplo aumento de competitividad, reducción de costos y captación de financiación e inversiones.
- Promoción de la innovación y la creatividad y la identificación de nuevos modelos de negocio.
- La reducción de la responsabilidad legal al disminuir los impactos ambientales y al aumentar el conocimiento sobre el producto.
- La mejora de la imagen pública del producto.
- Aumento de la motivación del personal.

El estudio que se desarrolla en este trabajo responde a las actividades y tareas que se pretenden con el ecodiseño: estudiar un proceso alternativo para la minimizar los impactos ambientales y el riesgo que tiene el níquel.

4.5 Análisis de ciclo de vida y Ecodiseño

Una de las herramientas de las que se disponen para facilitar la misión de profundizar en el conocimiento y el impacto que tienen los materiales, productos y servicios es el análisis de ciclo de vida o ACV (LCA (life cycle analysis), sus siglas en inglés).

Figura 4.6 Límites de sistemas de ACV con flujos de emisiones y recursos (Ashby 2012).

4.5.1 Antecedentes históricos

A finales de la década de los sesenta, empezó a utilizarse en los Estados Unidos el Análisis del Ciclo de Vida como herramienta para la cuantificación del consumo energético asociado a los procesos productivos, preferentemente en el sector de la industria química.

A principios de la década siguiente, y como consecuencia de la crisis del petróleo, se desarrollaron estudios encaminados a la optimización de los recursos energéticos, incluyendo el consumo de materias primas y la generación de residuos por su vinculación directa con el gasto energético, desarrollándose las primeras herramientas analíticas y metodologías de ACV, siendo pioneros los científicos de Estados Unidos, Reino Unido y Suecia.

Asimilada la crisis del petróleo, se manifiesta cierta pérdida de interés por los temas relacionados con el ACV, renaciendo de nuevo a inicios de los años ochenta como consecuencia de una mayor concienciación de la población por el medio ambiente. Motivando a las distintas administraciones a promulgar

normativas o establecer criterios que permitieran cuantificar la carga medioambiental de los procesos y productos, y a los industriales a diseñar y fabricar con un menor impacto ambiental, con el fin de promocionar sus 'productos verdes' para incrementar sus ventas.

En este contexto, surgió en el año 1979 la fundación SETAC (Society for Environmental Toxicology and Chemistry), líder en su campo, cuya finalidad consiste en el desarrollo de la metodología y los criterios sobre los que se fundamenta el Análisis del Ciclo de Vida (ACV) de los procesos y productos.

El ACV tomó un nuevo impulso a principios de los años 90, despertando el interés por parte de los técnicos, al disponer de una herramienta que les facilita la elaboración de estudios encaminados a prevenir la contaminación y reducir el impacto sobre el medio ambiente.

Con el propósito de potenciar y normalizar el uso del ACV, se crea en 1992 la SPOLD (Society for the Promotion of LCA Development), compuesta por 20 grandes compañías europeas. Posteriormente, en 1993, se crea el Comité Técnico 207 (ISO/TC 207) en ISO (Internacional Standards Organization), con el objetivo de desarrollar normas internacionales para la gestión medioambiental, estando a cargo del Subcomité SC 5 la elaboración de las normas para regular el Análisis del Ciclo de Vida, entre las que cabe destacar:

- UNE-EN ISO 14040. Gestión medioambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Principios y estructura
- UNE-EN ISO 14041. Gestión medioambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Definición de objetivos y alcance y análisis de inventario
- ISO 14042. Gestión medioambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Evaluación de impacto de ciclo de vida
- ISO 14043. Gestión medioambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Interpretación del ciclo de vida

4.5.2 Normalización y metodología: herramientas ambientales

A finales del siglo XX, crece la necesidad de establecer indicadores universales que evalúen objetivamente los procesos industriales y los proyectos, para preservar de forma adecuada el medio ambiente.

Como consecuencia de la Conferencia sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo en junio de 1992 en Río de Janeiro (Brasil), la Internacional Standards Organization (ISO) se compromete a elaborar normas ambientales internacionales. Para tal fin, se crea el Comité Técnico 207 (1993), responsable del desarrollo de las normas sobre Sistemas de Gestión Ambiental (SGA) denominadas ISO 14000, cuyo objetivo consiste en la estandarización de los modos de producción y prestación de servicios, con objeto de proteger al medio ambiente e incrementar su calidad y competitividad.

La finalidad de las normas ISO es impulsar y promover una gestión más eficaz del medio ambiente, proporcionando herramientas útiles para recopilar, interpretar y transmitir información contrastada y objetiva, con el fin de mejorar las intervenciones ambientales. Aportando tres grupos de herramientas medioambientales: el Análisis del Ciclo de Vida (ACV), la Evaluación del Desempeño Ambiental (EDA) y el Sistema de Etiquetado Ecológico.

4.5.3 Definición y etapas del Análisis del Ciclo de Vida

La SETAC (Society of Environmental Toxicology And Chemistry) define el Análisis del Ciclo de Vida como:

"Un proceso objetivo para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad, identificando y cuantificando el uso de la materia y de la energía, así como las emisiones o los vertidos al entorno, para determinar el impacto de ese uso de recursos y esas emisiones o vertidos, con el fin de evaluar y llevar a la práctica estrategias de mejora ambiental. El estudio incluye el ciclo completo del producto, proceso o actividad, teniendo en cuenta las etapas de: extracción y procesamiento de materias primas, producción, transporte y distribución, uso, reutilización y mantenimiento, reciclado y disposición final."

De acuerdo con la norma UNE-EN ISO 14040, el desarrollo de un Análisis de Ciclo de Vida, debe contemplar las siguientes etapas metodológicas:

- Fase 1: Definición de objetivos y alcance.
- Fase 2: Análisis general de inventario.
- Fase 3: Evaluación del impacto.
- Fase 4: Interpretación de los resultados.

El alcance de una ACV, incluyendo los límites del sistema y el nivel de detalle, depende del tema y del uso previsto del estudio. La profundidad y amplitud de ACV puede diferir considerablemente dependiendo del objetivo de un ACV en particular.

La fase de análisis del inventario del ciclo de vida (fase ICV) es la segunda fase del ACV. Es un inventario de los datos de entrada/salida en relación con el sistema bajo estudio. Implica la recopilación de los datos necesarios para cumplir los objetivos del estudio definido.

La fase de evaluación del impacto del ciclo de vida (fase EICV) es la tercera fase del ACV. El objetivo de la EICV es proporcionar información adicional para ayudar a evaluar los resultados del inventario del ciclo de vida (ICV) de un sistema del producto a fin de comprender mejor su importancia ambiental.

La interpretación del ciclo de vida es la fase final del procedimiento de ACV, en la cual se resumen y discuten los resultados del ICV o del EICV o de

ambos como base para las conclusiones, recomendaciones, y toma de decisiones de acuerdo con el objetivo y alcance definidos.

Hay casos en los cuales el objetivo de un ACV se puede satisfacer desarrollando únicamente un análisis de inventario y una interpretación. Generalmente se hace referencia a esto como un estudio de ICV.

Esta norma internacional abarca dos tipos de estudio: análisis de ciclo de vida (estudios de ACV) y análisis del inventario del ciclo de vida (estudios de ICV). Los estudios de ICV son similares a los estudios de ACV, pero excluyen la fase EICV. No hay que confundir los estudios de ICV con la fase ICV de un estudio de ACV.

Generalmente, la información desarrollada en un estudio de ACV o ICV se puede utilizar como parte de un proceso de decisión mucho más amplio. La comparación de los resultados de estudios de ACV o ICV diferentes, es posible sólo si las suposiciones y el contexto de cada estudio son equivalentes.

El ACV es una de las diversas técnicas de gestión ambiental existentes (por ejemplo evaluación del riesgo, evaluación del desempeño ambiental, auditoría ambiental, evaluación del impacto ambiental) y podría, a la vez, no ser la técnica más apropiada para usar en todas las situaciones.

Generalmente el ACV no considera los asuntos económicos o sociales de un producto, pero el enfoque del ciclo de vida y las metodologías descritas en esta norma internacional se pueden aplicar en otros aspectos como variables suma.

En otro análisis paralelo, el análisis de los costes del ciclo de vida (LCC) de emplea la misma estrategia de análisis mientras cuantifica en otra escala.

La interacción entre el análisis de los costes en su ciclo de vida y el análisis de la sostenibilidad coinciden en un mismo fin: minimizar lo posible los recursos empleados.

Aunque LCC y LCA son dos procesos distintos y diferentes que se han desarrollado y se practican como disciplinas separadas, hay muchos paralelismos y las relaciones entre los dos.

- Se refieren a la evaluación de los impactos a largo plazo de las decisiones.
- Requieren un análisis de una amplia gama de entradas.
- Utilizan datos similares de los insumos de materiales y energía
- Tendrán en cuenta la operación y mantenimiento.
- Consideran las oportunidades de reciclaje frente a la eliminación.

- Proporcionan una base para la toma de decisiones racional, en particular en las opciones de evaluación.

Sin embargo, las dos disciplinas se diferencian en función de las decisiones resultantes:

- El análisis de los costes (LCC) combina todos los costos relevantes asociados a un activo en resultados expresados en términos financieros como base para la toma de decisiones de inversión.
- LCA permite que se tomen decisiones sobre la base de los posibles impactos ambientales de scoring y rating en criterios ambientales. A pesar del costos pueden estar firmemente atribuidos a algunos factores ambientales actualmente no existe metodología ampliamente aceptado para otros y algunos no se puede cuantificar en absoluto en términos de coste.

El resultado de estos análisis no produce necesariamente una salida común. Sin embargo, la evaluación del impacto ambiental tiene un lugar clave en la toma de decisiones en general a largo plazo y se debe considerar la forma de integrarla en el proceso del análisis de los costes (LCC) en las primeras etapas.

Y dado que el principal impulsor en la toma de decisiones es el costo y LCA informa las decisiones sobre la base de los posibles impactos ambientales. El uso y la secuencia de LCC y LCA dependerán de las prioridades de la toma de decisiones.

4.6 Estrategia útil

La necesidad es una estrategia de evaluación que responda a las preocupaciones actuales y combine la carga de costos aceptable con suficiente precisión para guiar la toma de decisiones. Debe ser lo suficientemente flexible para acomodar el refinamiento futuro y lo suficientemente simple como para permitir una exploración rápida de alternativas. Para lograr esto, es necesario despojarse de gran parte del detalle, la orientación múltiple y la complejidad que hacen que los métodos estándar de ACV sean tan complicados.

El enfoque desarrollado por Michael Ashby tiene tres componentes (Ashby 2012):

1. Adoptar métricas simples de estrés ambiental.

El consumo de energía y las emisiones de CO₂ son opciones lógicas como simples indicadores del estrés ambiental. Los dos están relacionados y son entendidos por el público en general.

La energía tiene el mérito de ser el más fácil de monitorear, medirse con relativa precisión y, si es necesario, puede utilizarse, si es necesario, como indicador del CO₂.

2. Distinguir las fases de la vida.

La Figura 4.7 sugiere el desglose: asignar una fracción de las demandas totales de energía vital de un producto a la creación de material, fabricación de productos, transporte, uso del producto y eliminación. La eliminación del producto puede tomar muchas formas, algunas llevando una penalización de energía, algunas permitiendo el reciclado o recuperación de energía.

Figura 4.7. Desglose de energía asociada a cada fase de vida (Ashby 2012).

Se pueden sacar dos conclusiones. La primera: cuando una fase de la vida domina, es esta fase dominante la que se convierte en el primer objetivo para el rediseño, ya que es aquí donde una reducción fraccionaria determinada hace la mayor contribución. La segunda: cuando las diferencias son muy grandes, una gran precisión no es esencial porque es la clasificación lo que importa. Cambios modestos en los datos de entrada dejan la clasificación sin cambios. Es la naturaleza de las personas que miden las cosas que desean hacerlo con precisión, y la precisión debe ser el objetivo final. Pero es posible avanzar sin ella: pueden extraerse juicios precisos de datos imprecisos.

3. Apoyarse en la descomposición de fases de energía o carbono.

Si la producción material es la fase dominante, entonces el camino lógico es elegir materiales con baja energía incorporada y minimizar la cantidad que se utilizan. Si la fabricación es una fase importante de uso de energía, reduciendo el procesamiento las energías se convierten en el objetivo principal. Si el transporte tiene una gran contribución, entonces el medio de transporte más eficiente o reducir la distancia de transporte se convierten en la principal. Cuando la fase de uso domina, la estrategia es la de reducir el peso si el producto es parte de un sistema que se mueve, aumentar el

rendimiento térmico si el producto es un sistema térmico o termo-mecánico, o reduciendo pérdidas eléctricas si el producto es un sistema electromecánico.

4.7 Materiales con Gradiente Funcional

Los materiales con gradiente funcional, y los materiales multifuncionales, se distinguen por ofrecer un amplio abanico de propiedades correspondientes a la microestructura y composición de las partes que los componen. Son una integración de materiales ligados por una interfase, no siempre difusa, como respuesta a los requerimientos (mecánicos, térmicos, eléctricos, resistencia a la corrosión, etc.) de los componentes en cada punto (Thomazic et al. 2010).

Existen numerosos casos de materiales naturales con gradiente funcional como son los huesos, los dientes, el bambú, etc., a diferencia de los materiales compuestos no supone una matriz que envuelva un refuerzo. Cada punto o zona de la pieza tiene unas propiedades diferentes; así, superficies sometidas a desgaste pueden ser materiales resistente a la abrasión como las cerámicas y el interior de la pieza esté fabricado con material con mayor tenacidad como puede ser un metal.

El origen del término *materiales con gradiente funcional* o *FGM* (*functionally graded materials*) se sitúa en Japón a mediados de los 80 del siglo XX, en el inicio de las investigaciones en materiales para la industria aeroespacial, dando forma una combinación de propiedades con materiales refractarios tenaces y tratando de evitar las tensiones y deformaciones que suceden en materiales disimilares mediante una transición gradual de la composición. A este programa le siguieron en otros países como USA, Alemania, China, Suiza,... más recursos en la misma línea de investigación. El crecimiento de las investigaciones en materiales con gradiente funcional ha sido de los mayores en materiales estructurales (Mortensen, Suresh 1995). Las posibilidades de estas combinaciones se trasladaron a otras aplicaciones no estructurales tratando de optimizar sus propiedades físicas; multimateriales capaces de responder múltiples requerimientos, de manera que se combinen las propiedades necesarias para cada solicitud: resistencia a corrosión, resistencia a desgaste, refractariedad, etc. Las posibilidades de estos materiales son dedicadas y muy diversas.

Actualmente, el compromiso de la industria, la sociedad y la ciencia en aumentar la eficiencia de los materiales en todas sus variables, principalmente económica y medioambiental, hace que se continúe investigando y desarrollando materiales con gradiente funcional o multi funcionales a distintas escalas: macro, meso, micro o nanométrica. Este desarrollo supone un análisis del ciclo de vida de los productos mayorando aquellos con menor impacto medioambiental (emisiones, energía, reciclabilidad, etc.) y menor coste económico. La industria, a su vez, reclama materiales multifuncionales que optimicen el proceso de fabricación de los productos.

Existen nuevas técnicas de procesamiento que abren grandes posibilidades de optimización de recursos: pulvimetalurgia, deposición de vapor física o química, cladding, fabricación aditiva, etc., para la creación de novedosas microestructuras, podríamos llamar multifuncionales, en las que cada punto tenga la respuesta solicitada, es decir, exista una geometría funcional. El estudio del entorno de la interfase de estos materiales es la llave para el diseño de los productos finales; en la cual es importante que coincidan algunas características como expansión térmica, compresibilidad y una buena mojabilidad (Heaney et al. 2003).

La compactación de polvos en matriz es una de las técnicas pulvimetalúrgicas empleadas para fabricar materiales con gradiente funcional (Mortensen, Suresh 1995, Kieback et al. 2003, Mahamood et al. 2012). Los avances en las propiedades de los productos sinterizados pueden proceder de modificaciones en los valores de densidad/porosidad y la influencia de los poros; de modificaciones en la composición, en la microestructura o en el tamaño de grano, reduciendo su crecimiento durante la sinterización, etapa que puede incrementar las propiedades mediante distintas técnicas (Torralba, Campos 2014). Junto a estas también tenemos, como estamos viendo, una estructuración, una ordenación de la composición en el espacio, que puede ser rentable en el futuro con un número limitado de etapas de proceso (Thomazic et al. 2010)

Esta técnica pulvimetalúrgica es muy empleada para la fabricación de un gran número de piezas de acero de diversa composición y gran consumo. Las posibilidades y calidades de los aceros sinterizados son muy numerosas, entre estos, destacan aquellos que proporcionan mejores propiedades mecánicas y mejores tolerancias dimensionales, como pueden ser los aceros sinterizados al molibdeno (Tengzelius 2005a). Además, estos aceros pueden incrementar sus interesantes propiedades con tratamientos térmicos (Torralba et al. 1995b, Candela et al. 2005).

Por ello existe la posibilidad de modificar la distribución de los elementos de los aceros donde puedan tener un mayor requerimiento, aumentando el rendimiento de la aleación; de manera que se tenga la estructuración de microestructuras y un gradiente funcional en las propiedades de los materiales obtenidos.

4.7.1 Compactación en Matriz de FGM

Los bimetálicos tienen el menor número de composiciones o grados de microestructuras de los materiales con gradiente funcional (Drenchev, Jerzy J. Sobczak Ludmil Drenchev 2013, Kieback et al. 2003)

Estos bimetálicos son el origen de los materiales con gradiente funcional. La descohesión de fases que se produce tanto durante la fabricación como en el servicio sugirió una transición de composiciones que evitara estos defectos (Mortensen, Suresh 1995).

Para evitar estos defectos se puede analizar la compatibilidad de materiales durante su fabricación y uso mediante sus coeficientes de variación dimensional en la sinterización, tenacidad a la fractura, alargamiento,... (Pascal et al. 2009, Kamdem et al. 2010)

4.8 Aceros

El acero es la aleación de hierro con carbono más empleada en la industria, su producción mundial supera los 1600 millones de toneladas como se puede ver en la Figura 4.8. Es la segunda industria más importante del mundo, después de la industria del petróleo y el gas, con un volumen de negocio de alrededor de 900.000 millones de dólares. El acero se emplea en las industrias más importantes como: energía, construcción, automóviles y transporte, infraestructuras, almacenamiento y maquinaria. También es el principal material empleado en la colección de energía renovable en las tecnologías térmica, solar o maremotriz. El principal destino del acero es el sector de construcción y doméstico con un 50 % de su producción. Las proyecciones de consumo están muy ligadas al incremento de la población mundial, se estima un crecimiento de un 50 % para el año 2050, lo que supone un notable aumento.

Figura 4.8. Evolución producción mundial de acero (en millones de toneladas).

Afortunadamente, el acero es una aleación que se puede reciclar con relativa facilidad, actualmente, un 25 % del acero producido es resultado de reciclaje, del uso de la chatarra como materia prima. Esta propiedad hace del acero un buen aliado de las políticas de economía circular, de ciclo infinito del uso de los materiales. En España, el porcentaje de producción desde chatarra es aún mayor, superando el 70 % de reciclado (World Steel Association 2015).

4.8.1 Familias de aceros

Una primera división de los aceros puede ser en aceros al carbono y aceros aleados.

Por aceros al carbono entendemos aquellas aleaciones Fe-C con contenido en carbono inferior al 2 % en las que, como resultado de las materias primas y del proceso de fabricación, podremos encontrar $\text{Si} \leq 0,35 \%$; $\text{Mn} \leq 0,8 \%$; $\text{P} \leq 0,02 \%$ y $\text{S} \leq 0,02 \%$.

Estos aceros son con gran diferencia los más usados industrialmente, y pueden clasificarse, según que su contenido en carbono sea inferior, igual o superior al 0,9 % en hipoeutectoides, eutectoides e hipereutectoides.

Las propiedades de los aceros al carbono son a veces insuficientes para cumplir las exigencias que las nuevas aplicaciones industriales demandan recurriéndose a alearlos.

Los elementos de aleación influyen sobre las propiedades del acero a través de los siguientes mecanismos:

- Modificación de las temperaturas críticas.
- Mejora de la respuesta a los tratamientos térmicos.
- Mejora de las propiedades.

Desde el punto de vista de la modificación de las temperaturas críticas los aleantes pueden clasificarse en gammágenos o alfégenos, según amplíen el rango de temperaturas en que la austenita es estable, o lo que es lo mismo descenso de las temperaturas críticas inferior (A_3) y ascenso de la superior (A_4), o su efecto sea ampliar el campo de estabilidad de la ferrita.

Entre los elementos gammágenos se cuentan el C, Mn, Ni, Cu y Co, mientras que entre los alfégenos tenemos el P, Si, Cr, Mo, V, Nb y Ti. Dentro de estos elementos el Cr, Mo, V, Nb y Ti son carburígenos.

Con relación a la acción de los aleantes sobre los tratamientos térmicos la acción más importante es retrasar la transformación de la austenita en perlita y bainita y descender las temperaturas de inicio y final de transformación martensítica. El resultado será una mejora de la templabilidad al desplazar hacia tiempos mayores la curva TTT de los aceros.

Con relación a las propiedades mecánicas de los aceros la acción de los aleantes es positiva produciendo una mejora de las mismas a través de su acción sobre los tratamientos térmicos como veremos oportunamente.

A los efectos anteriormente citados deben sumarse otros de indudable interés como la mejora ante fenómenos de corrosión.

Una consideración sobre lo anteriormente enunciado nos permite darnos cuenta que el número de aceros en el mercado es muy elevado, siendo necesario para su estudio agruparlos en distintas familias.

Aunque existen numerosas clasificaciones de los aceros según sean los criterios empleados, consideramos como la más acertada una basada en criterios de utilización, que los agrupa en las siguientes familias:

- Aceros de construcción.
- Aceros inoxidables.
- Aceros de herramientas.
- Aceros con propiedades eléctricas y magnéticas.

Los aceros de baja aleación es una familia de aceros de altas prestaciones que contienen cantidades relativamente importantes de otros elementos como el cromo, níquel, molibdeno, vanadio,... que sirven para incrementar las propiedades mecánicas de los aceros. Notar que los aceros en su proceso de fabricación incorporan desde el arrabio otros elementos como el carbono, silicio, manganeso, fósforo y azufre.

Los elementos de aleación que con más frecuencia se emplean para la fabricación de los aleados son: níquel, cromo manganeso, vanadio, molibdeno, wolframio, cobalto, silicio, cobre, titanio, circonio, plomo, selenio, niobio, aluminio y boro.

4.8.2 Aceros de baja aleación

Con el empleo de aceros aleados es posible fabricar piezas de pequeño espesor con elevadas resistencias. En componentes de máquinas y motores se consiguen alcanzar grandes durezas y alta tenacidad. Así mismo se consiguen aceros de alta resistencia a la corrosión ante agentes atmosféricos o corrosivos, y herramientas que realicen trabajos en condiciones muy severas y que a pesar de calentarse sigan manteniendo la dureza, ó troqueles de formas complicadas que no se agrieten en el temple ni se deformen. La presencia de ciertos constituyentes en los aceros aleados modifican las velocidades críticas de temple con respecto a los aceros al carbono y sus temperaturas críticas. Estos aleantes alteran la templabilidad, retardan el ablandamiento en el tratamiento de revenido, mejoran su inoxidableidad y su resistencia a altas temperaturas, etc.

Además, los elementos aleantes modifican los diagramas de equilibrio, elevando o disminuyendo las temperaturas críticas de estos diagramas, variando el contenido en carbono del acero eutectoide, estabilizando los dominios austeníticos o ferríticos, alterando el tamaño de grano, etc. Entre todas las variaciones a que dan lugar la presencia de los elementos de aleación son de destacar la preferencia de estos a formar carburos o solución sólida con la ferrita, la tendencia a desarrollar estructuras ferríticas o austeníticas y la capacidad de facilitar el tratamiento térmico de temple, especialmente en piezas de gran espesor y perfiles complicados.

Entre todos los elementos aleantes empleados, algunos tienen tendencia a disolverse en la ferrita, mientras que otros (molibdeno, manganeso, cromo, wolframio, vanadio y titanio) tienen predilección por formar carburos, si bien cuando se encuentran en aceros de bajo contenido de carbono, suelen disolverse también en esta.

Todos los elementos aleantes al disolverse en la ferrita, aumentan su dureza y resistencia (Figura 4.9), siendo el fósforo el que mayor influencia tiene sobre

Figura 4.9. Influencia de los ciertos elementos en la dureza.

estas propiedades, mientras que otros elementos como el molibdeno tienen una influencia menos acusada sobre la dureza y resistencia de los aceros aleados. Respecto a los elementos carburígenos, los carburos que forman pueden ser simples, asociados con el carburo de hierro (cementita) o carburos complejos de dos o más elementos.

La naturaleza de estos compuestos depende del porcentaje de carbono y del contenido y tipo de los elementos de aleación. Así, el vanadio, wolframio, titanio y molibdeno tienen una gran tendencia a formar estos carburos. Estos carburos son unos compuestos extremadamente duros y frágiles, de buen comportamiento al desgaste, pero de baja tenacidad, y se caracterizan por tener gran estabilidad a elevada temperatura.

La existencia de un exceso de carburos sin disolver, contribuye directamente a mejorar su dureza, su resistencia al desgaste y sus cualidades de corte. Sin embargo cuando en el calentamiento para el temple, quedan en la masa metálica excesiva cantidad de carburos sin disolver se reduce la templabilidad de la matriz o la penetración, que pueden quedar reducida porque esos carburos actúan como núcleos de cristalización, disminuyendo el tamaño de grano, y con ello se reduce en el temple la penetración de la dureza hacia el interior.

Respecto a la templabilidad del acero, los aceros al carbono son sometidos a tratamientos térmicos, tales como el temple y el revenido, para mejorar sus propiedades. Durante el temple el acero es enfriado a una velocidad mayor que la denominada velocidad crítica. A fin de obtener una solución sólida sobresaturada exenta de precipitados. Si el enfriamiento se realiza a la velocidad crítica superior a esta, el acero se transformará completamente en martensita. La velocidad crítica, para aceros al carbono sin alear, depende de dos factores: el contenido en carbono y el tamaño de grano.

Un pequeño incremento de la cantidad de carbono en el acero, disminuye la transformación por difusión, provocando la disminución de la velocidad crítica de enfriamiento, por lo que la aplicación del temple y revenido a los aceros está limitada por su contenido en carbono. En cuanto al tamaño de grano, se sabe que los bordes de grano, son el lugar en el cual se produce en mayor medida el fenómeno de nucleación. Un grano fino del acero producirá más núcleos que un grano grueso, y por tanto el grano fino favorecerá una transformación más rápida y por ello se tendrá una velocidad crítica mayor.

Como medio refrigerante se suele emplear el agua, el aceite o el propio aire en función de las características del material. Un hecho a tener en cuenta es la diferente velocidad de enfriamiento de la periferia y el núcleo de la pieza, así como la rapidez pues un enfriamiento muy brusco puede provocar contracciones del material y su posterior rotura.

A fin de evitar estos problemas se emplean elementos aleantes, tales como molibdeno, manganeso, cromo o níquel, que desplazan las curvas TTT de los ejes coordenados al ser añadidos al material, mejorando la templabilidad del acero. Estos aceros de baja aleación, son martensíticos al ser templados en

aceite, e incluso en aire. Posteriormente, se someten a un tratamiento de revenido para obtener un buen comportamiento a tracción, que los hace aplicables a cigüeñas, muelles, tornillería, bielas y tuercas

En cuanto al endurecimiento por solución, los elementos aleantes se disuelven en la ferrita para formar una solución sólida por sustitución. Esta solución fortalece el acero, dándole una resistencia adicional. Los aceros de herramientas contienen grandes cantidades disueltas de wolframio, molibdeno y cobalto, que mejoran la resistencia, especialmente con la temperatura. Estos aceros de herramientas son un claro ejemplo de cómo los aceros pueden mejorar sus propiedades mediante el endurecimiento por precipitación y constituyen junto con los aceros inoxidable, los principales aceros de alta aleación.

4.8.3 Aleación hierro-molibdeno.

El molibdeno como se ha descrito en el apartado anterior, es un elemento de aleación que permite mejorar el comportamiento en servicio de los aceros, siendo sus propiedades las indicadas en la Tabla 4.2, junto con las propiedades del hierro destacando sus grandes diferencias de densidad, temperatura de fusión ó dureza.

Tabla 4.2. Propiedades del hierro y del molibdeno

PROPIEDAD	HIERRO	MOLIBDENO
Densidad g/cm ³	7,43	10,22
Peso atómico g/mol	55,85	95,94
Sistema Cristalino	α Cúbico centrado cuerpo y Cúbico centrado caras	Cúbico centrado cuerpo
Temperatura fusión °C	1536	2610
Temperatura ebullición °C	2880	4800
Electronegatividad eV	1,83	2,16
calor específico J/g ^o .C a 25 °C	0,452	0,251
Radio atómico nm	0,124	0,136
Parámetro de celda nm	α 0,287 y 0,366	0,315
Dureza HB	70	150

El molibdeno forma solución sólida binaria con la austenita del 2,5 % a 1150 °C, y va disminuyendo hasta los 910 °C. En cuanto a la ferrita, su máxima solubilidad supera el 30 % a 1400 °C, reduciéndose a sólo el 10 % a 910 °C, según puede observarse en el diagrama de equilibrio Fe-Mo de la Figura 4.10.

Figura 4.10. Diagrama de equilibrio del sistema hierro-molibdeno.

El molibdeno tiene tendencia a disolverse en la ferrita, así como a formar carburos muy estables, ejemplos de ellos se pueden observar en la Figura 4.12 de la isoterma 1000 °C: en el caso de un contenido en molibdeno de 3,5 % con un 0,7 % de carbono en peso, los carburos más estables son los M_6C .

Su solubilidad en la fase alfa es un 37,5 % y en la fase gamma es de un 3 %, si bien esta última aumenta con el contenido de carbono del acero aleado (8 % con 0,3 % de carbono).

A su vez, la presencia de molibdeno tiene un efecto sobre la ferrita de modo que origina un envejecimiento por formación de carbonitruros de molibdeno en el acero.

La adición de molibdeno a los aceros aumenta la templabilidad del material, mejora la resistencia en caliente y contrarresta la fragilidad al revenido oponiéndose al ablandamiento y favoreciendo la aparición de una dureza secundaria.

El molibdeno es un elemento alfégeno, como puede observarse en la Figura 4.11 estabilizante del hierro en su forma cúbica centrada en el cuerpo, de modo que para un mismo contenido en carbono, el punto crítico A_3 se presenta a una temperatura más alta. A su vez el molibdeno endurece la ferrita cuando se encuentra disuelto en la sólida, sin que se modifique fuertemente la tenacidad.

Figura 4.12. Diagrama de equilibrio del sistema hierro-molibdeno-carbono

Figura 4.11. Carácter alfégeno del molibdeno.

4.9 Pulvimetalurgia. La metalurgia más sostenible

La importancia de la industria pulvimetalúrgica en las últimas décadas es atribuible al ahorro de costes asociados a la eliminación de procesos de acabado, a diferencia de otros métodos de procesamiento como la fundición o la forja (Figura 4.13). La transformación de un componente a tecnología pulvimetalúrgica implica, en algunos casos, ahorros de hasta un 40%. Asimismo, cabe destacar que el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías de fabricación han permitido incrementar el número de aplicaciones para estos materiales obtenidos mediante un proceso pulvimetalúrgico.

Figura 4.13 Ventajas económicas de la pulvimetalurgia.

Fuente: European Powder Metallurgy Association,

http://www.epma.com/New_non_members/economic_advantages.htm

Los campos de aplicación de las piezas obtenidas por metalurgia de polvos son diversos, teniendo aplicación en sectores como el de la automoción, aeroespacial, naval, electrodomésticos, joyería, etc., siendo su principal mercado materiales de carácter estructural. Dentro de esta área industrial, los aceros representan más de un 80 % de la producción de materiales pulvimetalúrgicos, siendo las aleaciones de aluminio y cobre el segundo renglón en importancia con alrededor de un 15% de participación en el mercado (Schaefer, Trombino 2005).

En consecuencia, el conocimiento del comportamiento de las aleaciones pulvimetalúrgicas, y en especial de los aceros sinterizados, resulta indispensable para aumentar su competitividad y continuar ampliando sus aplicaciones frente a los materiales obtenidos siguiendo métodos convencionales de fabricación.

El desarrollo tecnológico de este tipo de materiales para aplicaciones estructurales ha sido abordado en dos frentes. Por una parte, se ha buscado la mejora de las propiedades mecánicas a través de la optimización de las

aleaciones y de los procesos de producción; y por la otra, el desarrollo de nuevas técnicas de aleación para crear materiales con propiedades específicas (Endo 2003) (ver Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Evolución de los principales avances en metalurgia de polvos (Powder 2000).

Fecha	Descripción	Localización
3000 AC	"Hierro esponja" para la fabricación de herramientas	Egipto, Africa, India
1781	Aleación platino-arsénico	Francia, Alemania
1790	Producción comercial aleación platino-arsénico	Francia
1822	Fabricación de polvos de platino.	Francia
1826	Proceso comercial de sinterizado a alta temperatura de compactos de platino en polvo.	Rusia
1829	Método Wollaston para la producción de compactos de platino a partir de esponja de platino (base de la pulvimetalurgia tradicional)	Inglaterra
1830	Sinterización de compactos de diversos metales.	Europa
1870	Patente de materiales para cojinetes fabricados a partir de polvos metálicos (precursores de los cojinetes autolubricados)	Estados Unidos
1878-1900	Filamentos incandescentes para lámparas.	Estados Unidos
1915-1930	Carburos cementados.	Alemania
Inicios 1900	Producción de filtros metálicos.	Estados Unidos
1920s	Cojinetes autolubricados (uso comercial)	Estados Unidos
1940s	Desarrollo de la tecnología del polvo de hierro y primeros componentes de hierro/acero sinterizados.	Europa
1950s 1960s	Desarrollo de procesos de forja de materiales pulvimetalúrgicos. Fabricación serie de productos estructurales.	Estados Unidos
1970s	HIP, aceros pulvimetalúrgicos para herramientas y aleaciones superplásticas.	Estados Unidos
1980s	Desarrollo de la solidificación rápida. PIM/MIM.	Estados Unidos
1990s	Procesos pulvimetalúrgicos aplicados a compuestos intermetálicos, composites de matriz metálica, "spray forming", polvos nanométricos y compactación en caliente.	Estados Unidos, Inglaterra

Sin embargo, la presencia inherente de porosidad interconectada o aislada en los aceros pulvimetalúrgicos influye de manera importante sobre sus propiedades mecánicas y sobre sus propiedades químicas finales (Blanco et al. 2005, German 1992), como se verá en el apartado 4.9.3 Porosidad.

4.9.1 La Pulvimetalurgia como ruta de procesamiento

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia se define con el conjunto de técnicas que nos permiten, por medio de la compactación de polvos (prensados) y su posterior calentamiento (sinterización) a temperaturas por debajo del punto de fusión del material, obtener elementos con formas y propiedades prefijadas (Roll 1984).

Figura 4.14. Esquema de proceso pulvimetalúrgico.

Fuente: <http://www.gtbcomponents.co.uk/images/cycle.jpg>

La tecnología pulvimetalúrgica comprende los siguientes procesos, como se puede ver en la Figura 4.14:

- **Fabricación de polvos.** Las técnicas de fabricación de polvos permiten obtener productos con distintas propiedades físicas y químicas.
- **Mezclado.** Al estar el polvo elemental, el lubricante y los aditivos en forma pulverulenta, la operación de mezclado se realiza de forma fácil.
- **Compactación.** Los polvos ya mezclados se vierten en un molde y se le aplica presión, que para el caso de aceros sinterizados oscila entre 400 y 700 MPa. El producto en verde obtenido tiene cohesión suficiente entre partículas para permitir el manejo en el próximo paso del proceso.
- **Sinterización.** El compacto en verde es calentado, generalmente en atmósfera protectora, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente principal, para que las partículas se unan químicamente confiriendo al objeto una resistencia suficiente para el uso al cual se va a destinar.
- Operaciones opcionales de conformado y de acabado.

Aunque con la sinterización se puede dar por terminado el proceso de obtención de las piezas, en ocasiones se utilizan operaciones adicionales de conformado y operaciones de acabado de las piezas como son; infiltración, resinterización, mecanizado, calibrado, tratamientos térmicos, etc.

4.9.2 Ventajas y limitaciones de la pulvimetalurgia

La metalurgia de polvos permite la fabricación de piezas realizadas con materiales difíciles de obtener por otros procesos, debido a las siguientes razones:

- Metales con altos puntos de fusión, difíciles de producir por fundición y colada.
- Diferencia entre los puntos de fusión de los componentes o insolubilidad de uno de ellos. Mezclas de metales con sustancias no metálicas como óxidos y otros metales refractarios.
- Obtener estructuras y materiales imposibles de obtener por otros procesos, por ejemplo, los materiales porosos.
- Alta homogeneidad, sin apenas segregaciones.

Las propiedades mecánicas que se pueden obtener por la pulvimetalurgia, son comparables a las obtenidas por otras técnicas, como podemos ver en la Figura 4.15.

Figura 4.15. Comportamiento del límite elástico de materiales fabricados con diferentes técnicas. (Bris Cabrera 2006)

Sin embargo, como en cualquier tecnología, la pulvimetalurgia está acompañada de algunas limitaciones inherentes al proceso. Entre estas destacan el elevado coste de los polvos metálicos y del equipamiento necesario, así como la restricción en el tamaño, ya que rara vez podemos ver piezas con pesos superiores a 1 kg.

4.9.3 Porosidad

La porosidad que presentan las piezas tiene básicamente dos orígenes: la porosidad principal se corresponde con los huecos residuales de la operación de compactación y también puede aparecer una porosidad durante la sinterización por las vacantes de los mecanismos de difusión de los elementos, como ya se ha mentado, el efecto Kinkerdall. Inicialmente, los polvos metálicos tienen una densidad aparente que aumenta durante la compresión: en este momento se reducen los huecos y los que permanecen reducen la densidad en verde del compacto desde la teórica del material.

Esta porosidad se puede reducir en posteriores operaciones con presión y temperatura hasta prácticamente su eliminación, procesos que pueden aumentar los costes de fabricación de tal manera que sea necesario un análisis de rentabilidad.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede apreciar la influencia de la porosidad en los aceros sinterizados y como las operaciones de reducción de la porosidad pueden aumentar la densidad real hasta la teórica de los aceros sólidos. Las siguientes operaciones permiten aumentar la densidad y reducir la porosidad en los tramos que se pueden ver en la figura:

Tramo a.- compactación y sinterización.

Tramo a'.- compactación en caliente.

Tramo b.- compactación, sinterización, recompactación y resinterización.

Tramo c.- Forja en caliente de sinterizados.

Por esta razón en la industria existe un gran interés hacia la obtención del mayor nivel de densidad posible a costes razonables. Por otro lado, para los aceros pulvimetalúrgicos, al margen de la geometría y de la porosidad, los parámetros del proceso productivo marcan las características finales del producto (Corpas Iglesias et al. 2003).

4.9.4 Aplicaciones industriales

En la metalurgia de polvos se están produciendo continuamente avances para la obtención de nuevos materiales y la utilización de nuevas tecnologías para la fabricación de componentes de más alta calidad (German 1998).

Figura 4.16. Influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados (Höganäs 1997)

Se utiliza esta técnica para la obtención y empleo de materiales cerámicos: alúmina, zircona, carburo de silicio, boruros y nitruros de distintos metales y otros materiales compuestos de tipo metal-cerámico. Encaminados a su empleo en la industria del automóvil y energética debido a su menor peso, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y desgaste, posibilidad de trabajar a más altas temperaturas.

Empleo de aceros rápidos y superaleaciones de níquel y/o cobalto, donde el problema de las segregaciones se puede eliminar, y conseguir así una mejor distribución de los carburos, tamaño de partícula más fina y esférica.

El campo de las aleaciones ligeras ha experimentado grandes avances: aleaciones de titanio, nuevas aleaciones de aluminio de elevada resistencia (Al-ZnMg-Cu), de baja densidad (Al-Li) y de alta temperatura (Al-Fe y Al-tierras raras).

4.9.5 Tendencias del mercado

Uno de los principales usuarios de piezas pulvimetalúrgicas es la industria del automóvil, con un 70% de consumo de la producción total de este tipo de materiales. El contenido de piezas pulvimetalúrgicas asciende a una media de 9 kg por vehículo en Europa y Japón y de 19,5 kg. por vehículo en EE.UU. (Schaefer, Trombino 2005).

Las tecnologías pulvimetalúrgicas deben ser competitivas en cuanto a mejores prestaciones y menor coste. En términos generales, las tecnologías y materiales que podrían rivalizar con la industria pulvimetalúrgica son los polímeros y el corte fino y la forja y la fundición, como se puede ver esquematizado en la .

Figura 4.17 Propiedades mecánicas y tolerancias de la metalurgia de polvos (Tengzelius 2005a)

La tendencia actual de la pulvimetalurgia pasa por intentar ofrecer productos con prestaciones similares a la forja y a la fundición, para ello se concentran los esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales pulvulentos a menor coste, con mayor compresibilidad y con tecnologías más limpias, se intentan desarrollar prensas con capacidad de hasta 1600 toneladas para satisfacer el mercado de componentes de mayor tamaño. A la vez que el sinterizado a alta temperatura crece como tecnología.

Todo lo anterior se ve reforzado con la ventaja agregada de este tipo de materiales, de presentar mejores tolerancias dimensionales y ofrecer un ahorro en costes de producción.

El futuro de la pulvimetalurgia de polvos no sólo se fundamenta en el incremento de producción en las aplicaciones actuales, sino también en la conquista de nuevos mercados, principalmente en el sector aeronáutico y aeroespacial, sin olvidar el naval y el de otros transportes terrestres, la industria de los electrodomésticos, materiales de fricción...

Se espera un crecimiento de volumen de negocio hasta los 15 billones de dólares en 2020 con un crecimiento anual de un 5,7 % aprox. en el mercado asiático.

Figura 4.18. Previsiones de producción de automóviles por regiones en 2014 y 2020.

4.9.6 Etapas del proceso pulvimetalúrgico

4.9.6.1 Materia prima: polvos metálicos

Se define como polvo a aquellas partículas sólidas de diámetro inferior a 1 mm. Los polvos pueden ser metálicos, cerámicos o poliméricos (German 1998).

Los métodos de obtención de los polvos afectan a la forma, tamaño, microestructura, composición y coste de los mismos. El método utilizado en la obtención de polvo va a depender de las características finales del producto y del coste de los mismos.

Existen una gran variedad de métodos de obtención de polvos en función del procedimiento de fabricación, los podemos clasificar en varios grupos: Métodos electrolíticos, químicos, físicos y mecánicos.

Métodos Electrolíticos: Estos métodos son sólo aplicables para la obtención de polvos metálicos. Estos pueden precipitarse en el cátodo de una celda electrolítica. Los metales obtenidos por este método son de gran pureza y con forma dendrítica y esponjosa, por lo cual, presentan buenas propiedades de compactabilidad y sinterabilidad, debido a su gran área superficial y a ser muy reactivos. Pero poseen el inconveniente de que presentan un alto costo en su fabricación. Por este método se obtienen metales como el Zn, Ag, Mn, Cu, Fe y Pd.

Métodos Químicos: Se parten de diversos compuestos (óxidos, sulfuros, sulfatos, etc.) y de un agente reductor sólido o gaseoso. Existen varias formas de descomposición.

En la descomposición de un sólido por un gas suele ser por reducción directa de sus óxidos, mediante un agente reductor como el hidrógeno o el carbono. Los polvos obtenidos por este proceso presentan un aspecto esponjoso, con una buena compresibilidad, pero es muy importante partir de materias primas de elevada pureza. La reducción gaseosa se aplica, también, a la fabricación de otros polvos metálicos además de los de hierro como son los de molibdeno, wolframio y cobre.

La descomposición térmica consiste en la descomposición del material de partida, purificándose posteriormente, por la fabricación de compuestos volátiles. Por este método se obtienen polvos de elevada pureza (99,5%). Se obtienen metales como el níquel, cromo, titanio, platino, rodio, oro, cobalto y hierro. La precipitación a partir de disoluciones se basa en la disolución del metal en forma de nitruro, cloruro o sulfato y posterior precipitación del mismo. Por este método se obtienen Cu, Ni y Co con pureza del 99,8%. Este proceso es interesante para la obtención de polvos compuestos y de tipo cerámico.

La forma de las partículas es irregular, porosas, fácilmente compresibles y producen compactos de elevada resistencia en verde.

Métodos Físicos: Un método particularmente eficaz es la atomización, que consiste en la desintegración de una capa delgada de metal fundido sometiéndola al impacto de un chorro de fluido (agua, aire, argón o nitrógeno), que provoca un enfriamiento rápido, atomizando el metal.

La forma de las partículas va desde esférica si se utiliza gas con baja capacidad calorífica, hasta irregular si se utiliza agua como agente atomizador. La atomización es la técnica que más se utiliza en la obtención de metales y aleaciones.

Existen procesos combinados de atomización y reducción directa, en la que un acero de alto contenido en carbono es atomizado mediante agua o aire.

Cuando se atomiza con aire, el oxígeno del aire produce la reducción parcial de las partículas. Posteriormente se produce un calentamiento en un horno de recocido. Cuando se utiliza agua en la atomización, el oxígeno se aporta mediante la adición de cascarilla de laminación o mediante mineral de hierro. En este método, el polvo final es de dos tipos: uno procedente del atomizado y otro de las partículas procedentes de la adición realizada. (Proceso ATOMET de la empresa Quebec Metal Powder). (Dubois et al. 2004)

Otro método físico es la **Técnica de Solidificación Rápida (R.S.T)**, basada en dividir un metal fundido en finas partículas o filamentos que son enfriados muy rápidamente a velocidades superiores a 1000 K/s. Con ello se logra aumentar el contenido de elementos disueltos, eliminar cualquier tipo de segregación, obtener fases metaestables y vidrios metálicos de tamaño de grano extremadamente finos.

Procesos Mecánicos: Los procedimientos de tipo mecánico para la obtención de polvos son los menos utilizados. Consisten en la trituración y molienda sobre el metal, dando lugar a polvos de formas irregulares. Mediante esta técnica se pueden obtener polvos aleados partiendo de distintos polvos elementales. Se emplean estos métodos para conseguir mezclas de polvos elementales o aleados, que posteriormente durante la sinterización darán lugar a las aleaciones de composición deseada.

El comportamiento de los polvos durante las diversas operaciones de compactación y de sinterización va a depender de las características de los mismos.

Entre las características más importantes de los polvos se encuentran la composición, tamaño, forma y granulometría de la partícula, densidad aparente, velocidad de flujo, compresibilidad y superficie específica.

Como hemos visto, la composición química influye en la compactabilidad y la sinterabilidad del material.

Para determinar estas impurezas y los óxidos hay dos tipos de ensayos normalizados ASTM Standard E 159 (Pérdida de hidrógeno), que consiste en calentar la muestra en polvo en una corriente de hidrógeno durante un tiempo y temperatura determinada. Posteriormente, se calcula la pérdida de peso de la muestra, que nos dará una idea sobre su contenido en oxígeno. Otro ensayo es ASTM Standard E 194 (Contenido insoluble en ácido), que consiste en disolver la muestra en ácido, quedando las impurezas no solubles, que son filtradas, calcinadas, secadas y por último pesadas. Esta materia insoluble corresponde a compuestos como la sílice, silicatos insolubles y materiales refractarios.

Caracterización de las partículas

En cuanto a la morfología de las partículas, la mayoría de los polvos no son esféricos y esto se debe tener en cuenta para no cometer errores (Hirschhorn 1969).

Presentan el siguiente modelo de caracterizar la forma de las partículas en función del proceso de fabricación:

Una dimensión:

- Acidulares (descomposición química).
- Irregulares (descomposición química, métodos mecánicos).

Bidimensionales:

- Dendríticas (procesos electrolíticos).
- Escamas (procesos mecánicos).

Tridimensionales:

- Esféricas (atomización, precipitación, hierro por el método de los carbonilos).
- Redondos (atomización, descomposición química).
- Irregular (atomización, descomposición química).
- Porosidad (reducción de óxidos).
- Angular (níquel carbonilo, aleación mecánica).

Existen numerosos métodos experimentales para medir el tamaño de las partículas, entre los que destacaremos: tamizado por agitación mecánica o ultrasónica (44-800 μm), microtamizado (5-50 μm), microscopía convencional (0,2-100 μm) y electrónica (0,001-5 μm), sedimentación gravimétrica (1-250 μm) y sedimentación centrífuga (0,05-60 μm), turbidimetría (0,05-500 μm), elutriación y flujo de gas (5-50 μm).

Cada método es útil dentro de un rango de tamaño determinado, como la forma de las partículas están vinculadas a la superficie específica de dicha partícula. En general, para la compactación y sinterización interesa la mayor superficie específica posible, siendo más interesante el tamaño pequeño y la forma irregular, siendo estas últimas las que presentan unas mejores resistencias en verde pero hay que indicar que a veces interesa que existan partículas grandes y pequeñas, pues estas últimas pueden llenar los huecos que tienen entre partículas grandes, mejorándose así el empaquetamiento.

La **velocidad de flujo** consiste en medir el tiempo necesario para que 50 gramos de polvo fluyan a través de un orificio del flujómetro Hall. Se determina mediante un ensayo normalizado (ASTM Standard B213). Esta característica depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas, siendo las partículas esféricas las que mayores velocidades de flujo presentan.

La **densidad aparente** de un polvo se define como el peso por unidad de volumen de polvo vertido libremente, expresada en g/cm³. Es una de las características más útiles e importantes del polvo, al determinar el volumen real ocupado por una masa de polvo y por tanto, la profundidad de la cavidad de la matriz, y el largo de la carrera de la prensa necesaria para realizar la compactación. Para su determinación se emplea el Flujómetro Hall y el ensayo está normalizado (ASTM Estándar B212).

La **compresibilidad y compactabilidad** son términos ligados para polvos metálicos. El ensayo normalizado ASTM Standard 8331, la define como la capacidad de una cierta cantidad de polvo de experimentar densificación, bajo la acción de una presión de compactación.

La **sinterabilidad** se define como la capacidad que posee un polvo para ser sinterizado, en determinadas condiciones. Se define el parámetro de densificación como:

$$\text{Parámetro de densificación} = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_t - \rho_0} \cdot 100$$

donde:

- ρ_s es la densidad aparente después de la sinterización.
- ρ_0 la densidad en verde.
- ρ_t la densidad teórica.

La sinterabilidad también se estima mediante gráficas temperatura-densidad de sinterización, dilatometría diferencial y análisis térmico.

4.9.6.2 Adición del lubricante y mezclado de los polvos

El lubricante se emplea para reducir la fricción entre el polvo, la pared de la matriz y los punzones de la herramienta de compactación. También reduce la fricción entre el compacto y la pared de la matriz durante la eyección del mismo.

Un uso excesivo de lubricante produce una serie de efectos perjudiciales, como son la reducción de la resistencia en verde y deja residuos nocivos después de la sinterización en el horno (Höganäs 1997).

Una alternativa que se presenta a la mezcla del lubricante con los polvos a compactar, es la de lubricar exclusivamente las paredes de la matriz, aunque es muy poco utilizado en la industria.

El lubricante más utilizado es el estearato de cinc. Presenta los inconvenientes de que su efecto de lubricación es insuficiente para altas densidades y deja una cantidad muy grande de residuos.

También se emplean otros lubricantes como el ácido esteárico y ceras.

Hay que resaltar que el lubricante nunca debe interferir en el proceso desinterización.

Antes de proceder al conformado, es necesaria la mezcla para homogeneizar las diferentes fracciones de polvo y obtener la distribución de tamaño de partículas deseada.

4.9.6.3 Compactación

Los objetivos básicos de la etapa de compactación son reducir la porosidad, densificar uniformemente y obtener la geometría deseada en la pieza.

La forma de una pieza fabricada por metalurgia de polvos comienza con la densificación del polvo en un molde rígido formado por una matriz. Después de esta operación, la pieza posee una resistencia suficiente para poder ser manipulada posteriormente. Las propiedades de los componentes aumentan con una densidad creciente, pero a medida que se aumenta la presión de compactación se consume mayor energía y tiempo.

Los compactos deben reunir las siguientes propiedades (Hirschhorn 1969):

- Forma similar al producto final.
- Resistencia en verde suficiente para soportar las manipulaciones sin deteriorarse.
- Dimensiones correctas, teniendo en cuenta las posibles variaciones dimensionales que ocurren durante la operación de sinterización.
- Conseguir el nivel y el tipo de porosidad adecuada.

Los factores a tener en cuenta a la hora de elegir un proceso de compactación determinado son:

- La continuidad del proceso.
- Densidad final y presión de compactación.
- Direccionalidad de la presión.
- Temperatura del polvo y del molde de compactación.

No todos los métodos permiten variar la velocidad de aplicación de la presión durante la compactación.

Existen varios métodos de compactación, sin embargo por razones económicas, sólo unos pocos tienen verdadera aplicación a escala industrial:

- A. Compactación uniaxial o en matriz.** Se trata del método más importante en cuanto al volumen de producción, con más del 90% de la misma. El proceso consiste en que una cantidad controlada de polvo se alimenta por gravedad, sobre una cavidad de una matriz cuyo eje está

dispuesto verticalmente sobre unas prensas de tipo hidráulico o neumático. Las prensas desarrollan presiones de 400 a 800 MPa, en sentido perpendicular a la sección de la pieza a comprimir. El utillaje más sencillo consiste en una matriz y dos punzones.

La operación de compactación en matriz consta básicamente de tres fases, representadas en la Figura 4.19. El proceso se inicia con el llenado de la matriz con el polvo a compactar a través de un alimentador.

Figura 4.19. Etapas del proceso de prensado en matriz (Bris Cabrera 2006)

Luego, el movimiento de uno o ambos punzones aumenta la presión sobre el material. Debe realizarse de forma que se produzca la salida de los gases atrapados entre las partículas, por lo que no debe realizarse a una gran velocidad y propiciando el reapiamiento de las partículas.

Una vez obtenida la geometría final con la densidad deseada, el punzón superior sube y el inferior extrae la pieza. La expulsión ha de estar estudiada para no provocar agrietamientos en el compacto que se encuentra, al final de la operación, fuertemente comprimido contra la pared de la matriz.

Existen varias técnicas de compactación en matriz, como son la compactación de simple efecto y de doble efecto, de doble efecto con matriz flotante, de movimientos múltiples y de movimientos múltiples en matriz flotante.

La deformación plástica generada por la presión de compactación aplicada produce interferencias entre las partículas, aumentando la fricción debida a la soldadura en frío entre ellas, y aportando al sólido un nivel de resistencia en verde suficiente para manipular la pieza en las operaciones posteriores.

B. Compactación isostática en frío (CIP).(Tengzelius 2005a) Se basa en el principio de Pascal. Los polvos son introducidos en un material elástico. Al molde se le extraen los gases y se sitúa en el interior de un recipiente lleno de líquido, generalmente agua, al cual se le aplica la presión. Se pueden obtener presiones superiores a 1400 MPa, pero lo normal es entre 210-450 MPa. La presión es transmitida en todas las direcciones, obteniéndose densidades próximas a las teóricas. Las principales ventajas son:

- Se pueden compactar probetas con alta relación altura/diámetro.

- Se pueden obtener piezas complejas.
- Se obtiene uniformidad en la densidad.
- Equipo relativamente económico.

Pero también presenta inconvenientes:

- Precisión dimensional muy deficiente.
- Requiere operaciones de acabado posteriores.
- Es un proceso discontinuo.
- El molde solamente puede ser reutilizado en muy pocas operaciones.

C. **Moldeo por inyección (MIM)** (Ruiz-Román 1995). Este proceso implica una serie de etapas como la selección y adaptación del polvo para el proceso, mezclado homogéneo del polvo con el ligante y lubricante adecuado, granulado de la mezcla, conformado de la pieza por inyección en un molde cerrado, procesado de la pieza para eliminar el ligante, densificación posterior del compacto obtenido mediante sinterización y operaciones de acabado si fuesen necesarias.

Las principales dificultades de este proceso son el precio de los polvos, ya que se requieren polvos más finos de lo normal ($<20\ \mu\text{m}$), dimensiones de los productos, tolerancias dimensionales y dificultades en la elección y eliminación del ligante.

D. **Compactación por alta energía** (German 1984) Los aspectos más importantes son el corto tiempo de aplicación de la presión y la cantidad de energía cedida al material en ese tiempo. Las principales ventajas son las altas densidades en verde que se consiguen y se puede aplicar a diferentes tipos de polvos. Como desventajas están el desgaste que sufren los equipos, la falta de control dimensional, la imposibilidad de conseguir formas complejas y la dificultad de automatización.

E. **Slip casting**. (Hirschhorn 1969). Consiste en que una suspensión (líquido) con el polvo rellena un molde quedando parte de la suspensión adherida al molde. Se extrae posteriormente el resto de la suspensión, y a continuación se precalienta, desmoldea y sinteriza. El líquido debe tener una adecuada viscosidad y estabilidad química.

F. **Extrusión** (German 1984). Consiste en colocar el polvo con los diferentes aditivos en una matriz y bajo la presión de un punzón que actúa sobre el material, éste fluye y sale a través de un orificio. Es muy apropiado para fabricar láminas delgadas y para la fabricación de varillas y tubos. Se consiguen una buena exactitud dimensional, calidad superficial y una elevada velocidad de trabajo.

- G. **Compactación por gravedad** (Hirschhorn 1969). Consiste en llenar por gravedad un molde de polvo y sinterizarlo dentro del molde. Se usa para la obtención de filtros. Presenta los inconvenientes de la retirada de la pieza del molde después de la sinterización, el adecuado llenado del molde y la necesidad de una gran cantidad de moldes para una alta producción.

Los fenómenos que se producen durante el proceso de compactación:

- Movimiento de las partículas.
- Deformación elástica de las partículas.
- Deformación plástica de las partículas.
- Rotura de las partículas.
- Deformación elástica del compacto.
- Deformación plástica del compacto.
- Eventual rotura del compacto si se continúa aplicando presión.

La densidad en verde se define como la densidad que tiene el material después de ser compactado. Determina el comportamiento del material durante la sinterización. En general, la densidad en verde aumenta con el aumento de la presión de compactación, con la amplia distribución granulométrica de las partículas, permitiendo un mejor empaquetamiento, con la disminución de la dureza y resistencia de las partículas.

La Figura 4.20 compara los niveles de densidad relativas promedio que se pueden obtener a través de las diferentes rutas de compactación más comunes en la industria (German 1992).

Figura 4.20. Relación Densidad-Proceso de compactación. (Bris Cabrera 2006)

La resistencia en verde proviene de la unión mecánica de las irregularidades en las superficies de las partículas. Crece con el aumento de la superficie específica del polvo, con el aumento de la rugosidad superficial de las partículas, con el aumento de la densidad en verde, con la disminución de la densidad aparente del polvo, al disminuir la contaminación y la oxidación superficial de las partículas y al disminuir la cantidad de algunos aditivos.

4.9.6.4 Sinterización

La sinterización es la etapa en la cual el compacto en verde se transforma en una estructura de alta resistencia. Es la etapa más importante de la fabricación de un producto por metalurgia de polvos. Se trata de un proceso complejo, debido a los cambios y transformaciones que ocurren en un material.

El proceso consiste en calentar el compacto a una temperatura en que las partículas se sueldan unas a otras por difusión formando los cuellos que podemos ver en la Figura 4.21.

Figura 4.21. Esquema de unión de partículas durante la sinterización (Bris Cabrera 2006).

Los fenómenos que ocurren durante la sinterización, no sólo tienen lugar en estado sólido, sino que la sinterización puede realizarse también en presencia de fase líquida, transitoria o permanente. Actualmente la sinterización en fase líquida es uno de los métodos más interesantes para conseguir una buena densificación en la pieza y obtener mejores propiedades mecánicas.

La primera fase del compacto en el horno, usualmente a una temperatura inferior a 550°C para aleaciones ferrosas, sirve para eliminar el lubricante y los aditivos del interior del compacto. Posteriormente, el compacto es calentado a temperaturas superiores, típicamente en el rango de 1100-1350°C en aceros pulvimetalúrgicos, donde se induce el movimiento atómico y la consecuente formación de cuellos. Este proceso debe realizarse bajo una atmósfera protectora o en vacío para evitar la oxidación.

Comúnmente se utilizan mezclas gaseosas de nitrógeno e hidrógeno. Adicionalmente se requiere controlar la pérdida de carbono en el material, lo

cual se logra añadiendo metano (CH_4) u otra fuente de carbono a la atmósfera.

Las cavidades entre partículas inicialmente contienen lubricante, aditivos y contaminantes. Cuando la temperatura se incrementa, estos compuestos se evaporan, dejando poros entre las partículas.

Podemos distinguir los siguientes estados en un proceso de sinterización en

En general, podemos considerar que el estado inicial se relaciona microestructuralmente con un tamaño de grano menor que el tamaño de partícula, claramente perceptible u con un gran gradiente de curvatura. El estado intermedio conlleva un aislamiento de los canales interporos. La microestructura estará constituida, inicialmente por bordes de grano anclados por poros y al final por la aparición de poros aislados. La densidad será inferior al 92% de la teórica. El estado final corresponderá a una microestructura con poros esféricos aislados y una densidad superior al 92% de la teórica.

La formación de una fase líquida durante la sinterización acelera la interconexión de partículas en aleaciones ferrosas, como se ilustra en la Figura 4.22. En este tipo de aleaciones, la fase líquida puede provenir del cobre, el fósforo, el titanio y el boro, entre otros. Este método es una alternativa económica para aumentar la densidad final.

Figura 4.22. Formación de fase líquido durante la sinterización (Bris Cabrera 2006).

La sinterización puede ser considerada como el proceso por el cual un conjunto de partículas, compactadas a una cierta presión o no compactadas, se aglomeran o unen químicamente formando un cuerpo coherente bajo la influencia de una elevada temperatura (Hirschhorn 1969).

La temperatura es el factor predominante del proceso, generalmente de 2/3 a 4/5 de la temperatura de fusión del componente principal. La temperatura hace que las partículas pierdan su identidad y se integren dentro de un cuerpo coherente, con una cantidad de poros uniformemente distribuidos. Hay que tener en cuenta, que otras variables como el tiempo y la atmósfera tienen mucha importancia en el proceso de sinterización.

Según la norma ISO/TC 119 define la sinterización como “el tratamiento térmico de un polvo o compacto, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente principal, con el propósito de aumentar la resistencia del compacto, por unión de las partículas del material”.

4.9.6.5 Influencia de la atmósfera de sinterización

La atmósfera de sinterización debe cumplir una serie de funciones como: proteger el material de la oxidación durante el proceso de sinterización, y así reducir óxidos superficiales a fin de mejorar el contacto entre partículas adyacentes; impedir la carburación o descarburación de los compactos fabricados; eliminar residuos de lubricante e impedir reacciones indeseables con la atmósfera (Durdaller 1971).

El control de la atmósfera del horno es muy importante, pues los compactos en verde (material sin sinterizar) son productos muy porosos, por lo que reaccionan fácilmente con los elementos presentes en la misma.

Debido a su elevada porosidad interconectada o aislada, presentan una mayor área superficial que los productos convencionales, por lo cual, estos son susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno de sinterización, dando compuestos que producen una disminución en las propiedades químicas del producto (German 1992).

La atmósfera del horno debe cumplir una serie de funciones, como son:

- La de proteger al material de la oxidación durante la sinterización.
- Reducir los óxidos superficiales que pueda tener el material en su superficie, a fin de mejorar el contacto entre las partículas adyacentes.
- Impedir la carburación o la descarburación de los compactos fabricados de acero.
- Impedir reacciones indeseables con la atmósfera.
- Los residuos de lubricante que se produce por descomposición del mismo, en la zona de calentamiento.

Las atmósferas comerciales más usadas son:

A. Hidrógeno

La atmósfera de hidrógeno, debido a su alto potencial reductor a puntos de rocío relativamente bajos, la hace una atmósfera óptima, siempre que se necesite un determinado poder reductor.

Esta atmósfera se utiliza para la sinterización de aceros inoxidables donde no se desea ninguna nitruración y para componentes magnéticos.

B. Endogás

El endogás se produce en un generador, por la combustión incompleta de una mezcla de aire y combustibles (metano, propano o gas natural). Los productos obtenidos en la combustión son: hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, nitrógeno y metano.

Su composición varía con la composición del aire y el combustible empleado. El gas obtenido en el proceso se denomina endogás cuando se obtiene endotérmicamente y exogás cuando se obtiene exotérmicamente.

El endogás se usa para la sinterización de piezas de acero, pero presenta una serie de problemas como son: que es venenoso, forma mezclas explosivas con el aire y es nocivo para los elementos calefactores del horno.

En la metalurgia de polvos, sobre todo, en la fabricación de piezas base hierro, hoy en día el uso de exogás es poco común.

En la sinterización, también se pueden emplear gases inertes como el argón y el helio, pero su coste es muy alto. Pero el hecho de ser inertes con los metales más reactivos lo hace muy ventajosos.

C. Amoniacado disociado

Una fuente barata para producir hidrógeno es calentar amoniacado líquido anhidro en presencia de un catalizador de níquel o hierro.

La reacción anterior es endotérmica., y por tanto, requiere suministro de calor. La descomposición del amoniacado comienza a 315 °C, aumentando la descomposición a medida que se aumenta la temperatura. Los disociadores de amoniacado operan generalmente entre las temperaturas de 900-1000 °C.

El amoniacado disociado es la atmósfera de hidrógeno más usada en los hornos, y aunque no es la atmósfera más barata, elimina mucho de los problemas que se presentan en la producción de piezas pulvimetalúrgicas, y además se obtiene una calidad aceptable.

D. Nitrógeno con o sin adición de pequeñas cantidades de hidrógeno

El nitrógeno molecular puro es una atmósfera inerte, y su uso como atmósfera inerte va a depender del tipo y cantidad de impurezas que lleve presente.

Las atmósferas de nitrógeno presentan el inconveniente frente a los otros dos tipos anteriores como es el de no ser reductora y de reaccionar con algunos elementos, formando soluciones sólidas o provocando precipitación de nitruros. Se pueden emplear mezclas de nitrógeno e hidrógeno, aunque este tipo de atmósfera no es tan reductora como la de hidrógeno puro, presentan la ventaja de ser más manejables. Las ventajas que presentan este tipo de atmósfera son que su coste es bajo y no son inflamables.

El nitrógeno presente en los aceros sinterizados puede existir en forma de moléculas de gas, de solución sólida intersticial y de nitruros precipitados.

Tanto la presencia de moléculas de nitrógeno en los poros como la precipitación de nitruros tienen efectos nocivos en los aceros mientras que el nitrógeno en solución sólida intersticial provoca mejoras en la resistencia a la corrosión y en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados.

El nitrógeno presente en la atmósfera de sinterización, difunde rápidamente a las elevadas temperaturas a las que se encuentran los compactos, por lo que estos se encuentran superficialmente saturados en este elemento (Wang et al. 1998).

Este nitrógeno posee un fuerte efecto endurecedor cuando se encuentra en forma de solución sólida en la austenita y en la ferrita. Pero al sobrepasar su límite de solubilidad en la estructura ferrítica, se produce la precipitación de nitruros de cromo, cuando éste está presente y siempre que las velocidades de enfriamiento no sean elevadas, menores de 200 °C/min (Ruiz-Román et al. 2005).

El nitrógeno empleado en el proceso puede formar con el hierro distintas combinaciones (Cobelli 2003):

- Fe_4N .- Solución sólida que cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, con un contenido en nitrógeno de 5,69 %, mezcla de $\text{Fe } \alpha$ más eutectoide.
- Fe_2N y Fe_3N .- Solución sólida intersticial, que cristaliza en el sistema hexagonal, con un contenido en nitrógeno de 5,3 a 5,75 %.

La presencia de los elementos de aleación y del carbono no cambia la cinética de formación de la capa nitrurada.

Se puede consultar con mucho más detalle las características de esta fase del proceso de metalurgia de polvos en el anexo referenciado (Ranninger Hernández 2015), texto de D. José Manuel Ruiz Román, catedrático del área de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica de la Escuela de Minas y Energía.

4.9.6.6 Operaciones secundarias

Todos los componentes obtenidos mediante pulvimetalurgia se someten a operaciones de acabado con el fin de controlar algún parámetro de calidad, adicionar nuevas características o corregir alguna particularidad.

Los procesos que se aplican a las piezas obtenidas por procedimientos convencionales son factibles para los componentes sinterizados, pero teniendo en cuenta el factor de la porosidad que es inherente en este tipo de materiales.

Los tratamientos térmicos que se aplican a las piezas pulvimetalúrgicas, se suelen realizar en aceite, para evitar problemas de corrosión. La templabilidad de estos materiales se ve afectada por la porosidad, porque se reduce la conductividad térmica.

Estas piezas, también se pueden someter a procesos de endurecimiento superficial, como por ejemplo la nitruración, carburación y carbonitruración. Las operaciones de limpieza son difíciles, debido a la porosidad, por lo que se suele emplear un lavado cáustico en caliente, y para la eliminación de aceites y grasas se suelen emplear técnicas de ultrasonidos y electrólisis en medio alcalino.

En algunas ocasiones, las piezas de acero son sometidas a un tratamiento llamado “al vapor”, para que la superficie de la pieza produzca una capa de óxido, aumentando así la resistencia de la pieza a la corrosión y presentando un mejor, acabado superficial. Las piezas, también se pueden recubrir mediante pintado, galvanizado o por recubrimiento de tipo mecánico.

4.10 Aceros sinterizados de baja aleación

Los aceros sinterizados comienzan a utilizarse en la industria del automóvil, desarrollo que se realiza en paralelo durante la década de 1940 (García Álvarez 2013, Torralba et al. 2011), pero es a lo largo de los años 40 cuando se produce su crecimiento y expansión. El sistema Fe-Cu es el que comenzó a utilizarse apreciando las ventajas que el cobre (formación de fase líquida y poca afinidad por el oxígeno), pero la sinterización en fase líquida de este sistema dificulta el cumplimiento de tolerancias dimensionales y la porosidad secundaria consecuente de esta sinterización favorecieron la utilización del níquel. Este proporciona una contracción dimensional en el hierro que contrarresta el hinchamiento del cobre (German 1984).

Los aceros de baja aleación son aquellos que tienen un contenido en elementos de aleación menor del 5 % en peso. En los años 70, comienzan a producirse polvos con níquel, cobre y molibdeno aleados por difusión sobre polvo base de hierro atomizado por agua (Bas 2005, Engstrom, Allroth 1986).

Como hemos venido expresando, la volatilidad de los precios de los metales y la determinación del níquel como elemento nocivo para la salud y el medio ambiente (Directive 1967) en el REACH contribuyen al desarrollo de aleaciones con menor contenido en este elemento o sustituido, principalmente por el manganeso, cromo y molibdeno que doten a las aleaciones de las propiedades mecánicas requeridas (Saccarola et al. 2010, Stephenson et al. 2008).

La adición de manganeso requiere de un medidas especiales durante la etapa de sinterizado, no sólo por su gran afinidad por el oxígeno, sino también por el efecto que los procesos de sublimación pueden ejercer sobre los materiales refractarios de los hornos; la demanda y utilización de este elemento en pulvimetalurgia continúa motivando el estudio y desarrollo de aleaciones con manganeso (García Álvarez 2013, Sicre-Artalejo et al. 2008b, Beiss 2006, Hryha, Dudrova 2007, Sicre-Artalejo et al. 2008a).

En el caso del molibdeno, las propiedades mecánicas que proporciona conducen a un desarrollo durante las décadas de 1980 y 1990, primero con polvos aleados por difusión y después con polvos prealeados. La

combinación molibdeno-cromo es ampliamente conocida en la siderurgia y acería convencional, aunque en el caso de la pulvimetalurgia, la afinidad del cromo por el oxígeno hace que el desarrollo de este tipo de materiales haya quedado supeditado al desarrollo de las atmósferas necesarias para evitar la oxidación durante la sinterización (García Álvarez 2013, Yilmaz et al. 2007, Hamiuddin 1983).

Durante la primera década del siglo XXI, Höganäs AB (Suecia) continúa con las investigaciones destinadas al desarrollo de materiales con contenidos aún más bajos en elementos de aleación, cuyos resultados culminan con el lanzamiento de dos nuevos materiales: el Distaloy AQ en el año 2010, y el Astaloy CrA en el 2011. Si bien ambos materiales poseen un bajo contenido en elementos de aleación (Distaloy AQ: Fe - 0,5 % Ni - 0,5 % Mo; Astaloy CrA: Fe - 1,8 % Cr), el primero nace como un material destinado a ser procesado con tratamientos de endurecimiento tras el sinterizado (Warzel et al. 2010, Frykholm, Litström 2013a), aprovechando su condición de material fácilmente mecanizable antes de dichos tratamientos (García Álvarez 2013).

Por otra parte, el CrA aparece como una solución para la obtención de productos tras procesos “*sinter-hardening*” con una alta estabilidad tanto desde el punto de vista de las propiedades del material como desde el económico, al no encontrarse en su composición elementos como el níquel, el cobre o el molibdeno (Larsson, Engström 2012). Esta aleación ha alcanzado propiedades de altas prestaciones, en principio inesperadas, mediante tratamientos posteriores a la sinterización, en función de las condiciones de procesado (Frykholm, Litström 2013b, Berg et al. 2012).

En términos generales, puede decirse que en la actualidad, las investigaciones se centran en la obtención de materiales aún con menor cantidad de elementos de aleación, que puedan satisfacer las necesidades de la industria minimizando tanto el impacto sobre el ambiente como las variaciones de costes debidos a las materias primas. Actualmente se están desarrollando nuevos aceros con elementos de aleación ajustados que emplean menos del 3 % de estos (Torralba, Campos 2014, Oro et al. 2012).

4.11 Aceros Sinterizados al molibdeno

Para cubrir la gran demanda de aceros sinterizados de baja aleación son necesarios materiales de excelentes propiedades mecánicas y comportamiento a endurecimiento. El molibdeno ha sido usado como elemento aleante por la capacidad de formar carburos duros y estables y su baja afinidad por el oxígeno, lo cual permite sinterizar sin un control especial de la atmósfera del horno de sinterización (Doblinger, Danninger 1992, Fernández Elizalde 1992).

El molibdeno en los aceros, desplaza las curvas TTT de los ejes coordenados, mejorando la templeabilidad de estos y permitiendo la obtención de martensita con medios refrigerantes menos agresivos que el agua (aceite o aire).

Respecto a las distintas propiedades mecánicas de los aceros al molibdeno en estado sinterizado, recientes investigaciones han comprobado que la resistencia del polvo prealeado Fe-1,5 %Mo (ASTALOY-Mo), mejora con la adicción de carbono (García Álvarez 2013, Candela et al. 2005, Youseffi et al. 2000, Torralba et al. 1995a). Así mismo, se ha verificado que para un 0,4 % de carbono, la resistencia a tracción es de 450 MPa, la cual es mayor en el caso de polvos prealeados ASTALOY-A (Fe - 1,9 % Ni - 0,5 % Mo - 0,25 %Mn), mientras que el acero obtenido a partir de polvos prealeados DISTALOY-AB (Fe - 1,75 % Ni- 1,5 % Cu- 0,5 % Mo) han presentado una resistencia más alta. En cuanto a la dureza del prealeado Fe - 1,5 % Mo (ASTALOY-Mo) se ha obtenido un valor de esta de 150 HV, lográndose una variación dimensional pequeña, de la misma magnitud que la de los aceros obtenidos a partir de polvos prealeados DISTALOY-AB para contenidos de carbono de 0,4 % y 0,65 %, determinándose además, que la microdureza superficial de este tipo de materiales es más alta que la de otros

4.11.1 Homogeneización mediante sinterización con fase líquida en aceros aleados al molibdeno.

Si bien los aceros aleados con molibdeno se pueden obtener por sinterización a temperaturas próximas a 1150 ° C (condiciones de fabricación industrial), varios han sido los investigadores (Candela et al. 2005, Danninger 1992a, Fernández Elizalde 1992) que han obtenido aceros sinterizados de alta resistencia, de composición Fe - 1,5 % Mo - 0,7 %C, obtenidos a partir de polvos elementales, variando la temperatura de sinterización entre 1160 ° C y 1360 ° C, puesto que a altas temperaturas de sinterización (1230 ° C), aparece una fase líquida transitoria que favorece una mejor distribución del molibdeno, mejorando significativamente las propiedades mecánicas, tanto del material sinterizado como del tratado térmicamente.

En el caso de aceros al molibdeno (sistema Fe-Mo-C), la fase líquida transitoria, se genera por interdifusión de los componentes, puesto que el punto de fusión del molibdeno es mucho más alto, ver Tabla 4.2, que el de los componentes de la matriz (excepto el caso de composición eutéctica), obteniendo por ello un enriquecimiento de molibdeno en el hierro en las zonas de contacto con las partículas de molibdeno, favoreciendo esta fase líquida transitoria, el transporte del molibdeno entre los poros, por efecto de capilaridad, y por tanto reduciéndose la homogeneización entre partículas a la vez que aumenta la sección transversal efectiva de difusión dentro de las partículas, gracias a que el líquido recubre toda la superficie, de cada partícula de hierro.

Por otra parte, este aumento de la sección efectiva, puede ser mejorada si se emplea polvo de molibdeno muy fino, puesto que una mezcla satisfactoria de las partículas de molibdeno, daría una adecuada distribución del molibdeno en el compacto en verde. Incluso si se diese una aglomeración durante la mezcla, las partículas de hierro deberían estar suficientemente recubiertas por partículas de molibdeno, para asegurar una elevada difusión (Danninger 1992a).

El mecanismo de formación de la fase líquida transitoria, es explicado por algunos investigadores, que consideran que primeramente, las partículas de molibdeno se carburizan para formar el carburo Mo_2C . Posteriormente, el hierro se difunde dentro del carburo, para formar el carburo η $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, fenómeno que da lugar a una fase líquida formada en la intercara, entre este carburo η y la austenita que rodea las partículas a temperaturas de 1230°C , dada la baja difusión del molibdeno en la austenita. Por otra parte, la formación de fase líquida transitoria en el sistema Fe-Mo-C, puede ser evitada por proximidad a la composición de equilibrio antes que la temperatura de solidus sea alcanzada, mediante presinterización por debajo de esta temperatura de solidus ó bien empleando una velocidad de calentamiento baja, que logre una mayor difusión del molibdeno.

Por tanto, las investigaciones llevadas a cabo sobre este tipo de aceros de aleación muestran, que la cantidad de fase líquida disponible durante la sinterización es el parámetro más decisivo para la expansión de los aceros aleados al molibdeno, estando este fenómeno afectado fuertemente por la interdifusión a temperaturas por debajo de 1235°C , donde la velocidad de enfriamiento tiene una gran importancia (Danninger 1992b).

En cuanto a la homogeneización de los aceros obtenidos a partir de polvos, si bien la flexibilidad y el rango de composición de los polvos prealeados es bastante reducido, el empleo de una mezcla de polvos elementales a pesar de su mayor compactabilidad, obliga a que la homogeneización de los elementos aleantes sea lograda durante la sinterización, por lo que no llegan a suponer una competencia a los polvos prealeados (Danninger 1992b). En el caso de aceros al molibdeno, la homogeneización es acelerada decisivamente por la formación de fase líquida transitoria, siendo el paso final, la difusión en estado sólido del molibdeno en el hierro que es función del tamaño de los granos de hierro y del tiempo de sinterización. Es precisamente el primero, el tamaño de grano, el factor que ha sido estudiado por diversos investigadores, que han empleado diferentes fracciones de polvos de hierro, para determinar la influencia de la distribución del molibdeno en el sistema Fe-1,5 % Mo-0,7 % C en la sinterización, así como en las propiedades mecánicas.

Así, estas investigaciones han determinado que la homogeneización del molibdeno durante la sinterización con fase líquida, se ve afectada por el tamaño de grano del polvo de hierro, de modo que para polvos de grano fino, una mayor superficie específica, conlleva a una rápida difusión y distribución del molibdeno en el acero y a la rápida desaparición de la fase líquida, por difusión, consiguiéndose una completa aleación del molibdeno en el acero, incluso para pequeños tiempos de sinterización (Duftschmid 1932).

De este modo estos investigadores han verificado, que en estas condiciones de mezcla de polvos elementales de hierro y molibdeno, la homogeneización del molibdeno ocurre durante el calentamiento por encima de 1230°C , sin embargo, en el caso de alcanzarse la temperatura de 1200°C , sin una buena homogeneización del molibdeno, las partículas más pequeñas de molibdeno

se carburizan para obtener el carburo η ($\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$), mientras las partículas más grandes todavía contienen un núcleo de Mo_2C . Así, cuando la temperatura alcanza los 1236 °C comienza la expansión del compacto, formándose poros secundarios por difusión del molibdeno en el lugar ocupado por las partículas de este, manteniéndose los carburos $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.

Finalmente a 1240 °C, se observa la expansión típica de la presencia de fase líquida transitoria (excepto en el caso del ASTALOY-Mo), siendo dicha expansión menor, al disminuir el tamaño de grano de las partículas de hierro y al aumentar la temperatura. La influencia en la expansión de la temperatura de sinterización es debida a la homogeneización del molibdeno, puesto que al realizarse la difusión en estado sólido, la expansión es menor. Por otra parte, no todo el molibdeno presente en la composición, está disponible para formar la fase líquida transitoria, por lo que se obtiene una expansión más pequeña, que además en el caso de partículas de grano fino de hierro, conduce a una rápida difusión de la fase líquida y la formación de solución sólida, que elimina esta fase líquida transitoria (Danninger 1992a, Danninger 1992b).

Finalmente, a muy alta temperatura (1244 °C), las partículas de $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ no son visibles, pero la existencia de un eutéctico con este carburo, líquido, indica que el molibdeno se disuelve para formar la fase aunque a esta temperatura todavía no ha terminado la difusión y formación de una solución sólida, que si es completa a la temperatura de 1268 °C, donde la homogeneización final ha tenido lugar por difusión del molibdeno en estado sólido dentro de los granos de hierro, sin que esta difusión en estado sólido del molibdeno dentro de las partículas de austenita, de lugar a ningún efecto dimensional.

Dado que la difusión en estado sólido del molibdeno dentro de la matriz de austenita, resulta ser un proceso lento, no es de extrañar que los aceros aleados al molibdeno sinterizados sin la presencia de fase líquida, presenten una estructura heterogénea, que conduce a obtener unas propiedades inferiores a las piezas obtenidas a partir de polvos prealeados (Danninger 1992b).

4.11.2 Estudios dilatométricos.

El estudio dilatométrico realizado a los aceros sinterizados al molibdeno, aceros de baja aleación, en su proyecto fin de carrera por Carlos A. Fernández (Fernández Elizalde 1992) permite investigar adecuadamente la sinterización con fase líquida transitoria, ya que la aparición de esta fase líquida está marcada por una brusca expansión. Así pues, la dilatometría ha sido utilizada por varios autores (Candela et al. 2005, BouLAMA et al. 1990, Danninger 1992a), para mostrar las diferencias en el comportamiento dimensional, causado por factores como:

- el tamaño de los polvos de los materiales de partida de hierro, dado que si son de gran finura favorecen la sinterización en estado sólido y conducen a una mayor contracción,

- la influencia del contenido de molibdeno en el acero,
- del tipo de polvo empleado, así como
- la temperatura de sinterización.

Con el fin de conocer la influencia del contenido de molibdeno en el acero y de la clase de polvos de hierro empleados (carbonilo alta pureza y esponja), estos investigadores han estudiado la evolución de fases, conforme aumenta la temperatura en el sistema Fe-Mo-C durante la sinterización de una mezcla de hierro carbonilo, mediante el análisis dilatométrico. Así se puede ver en la Figura 4.23, que la contracción comienza alrededor de 550 °C - 580 °C observándose una importante contracción a la temperatura A_3 , disminuyendo esta contracción con la adicción de molibdeno. En el caso de polvos de hierro puro, cuando la temperatura es superior a A_3 , la contracción se detiene (Figura 4.23-A), pero para contenidos mayores de molibdeno, el material sigue experimentando contracción, a temperaturas más elevadas (Figura 4.23-B,C,D).

En el caso de mezclas que contengan por encima del 3 % de molibdeno y a temperaturas superiores a 800 °C (Figura 4.23-B), se produce una expansión debida al efecto Kirkendall, dada la diferente velocidad de difusión del hierro en el molibdeno y viceversa. Por el contrario, al partir de mezclas de hierro reducido o hierro esponja, los resultados obtenidos, muestran una ligera contracción en los rangos del dominio α y del γ (Figura 4.23-curvas b), pero en cualquier caso, la contracción no es importante, mientras no se alcanza la temperatura A_3 . Más allá de esta temperatura, entre los 1000 y 1150 °C, comienza una nueva contracción, dependiendo del contenido de molibdeno en la mezcla con hierro esponja. Como en el caso del hierro carbonilo, esta mezcla entre 900 °C y 1000 °C, sufre una expansión debida al efecto Kirkendall, especialmente para el acero con 20 % de molibdeno, que sufre otra expansión a 1150 °C, debida a la formación del compuesto Fe_7Mo_6 .

Estos autores han comprobado que al variar, el contenido de molibdeno, se produce una contracción a partir del 3 % de molibdeno, la cual disminuye gradualmente hasta alcanzar el valor cero, para un 40 % de este elemento (Figura 4.23). Esta contracción es prácticamente nula, por encima de la temperatura A_3 , para el caso de hierro puro (Figura 4.23-A), mientras que en el caso de mezcla de polvos de hierro y molibdeno, al aumentar el contenido de molibdeno, la contracción comienza a temperatura más baja (Figura 4.23-B,C,D). Por encima del 20 % de molibdeno (Figura 4.23-D), la contracción tiene lugar cerca de los 980 °C, siendo muy marcada esta contracción para composiciones superiores al 30 % de molibdeno, y a temperatura entre 920 °C y 950 °C, ya que va asociada a la formación del compuesto Fe_7Mo_6 . A medida que aumentamos la temperatura, se observa que la contracción aumenta, siendo su valor a 1300 °C, superior a la expansión sufrida por el hierro puro con menos del 25 % de molibdeno y mayor que la desarrollada a 900 °C, para aceros de menos del 40 % de molibdeno, por cuanto que para

valores superiores a este último, la expansión conseguida con la formación de Fe_7Mo_6 es superior a la contracción obtenida. El análisis dilatométrico de polvos de hierro reducido, muestran una variación similar a la expuesta anteriormente, excepto en la contracción máxima observada para el 25 % de molibdeno (BouLAMA et al. 1990).

Por otro lado, Danninger, H. ha comprobado que los ensayos dilatométricos muestran que la fase líquida transitoria (generada a 1235°C), favorece la homogeneización del molibdeno y causa una expansión pronunciada del compacto, verificando que la solidificación de la fase líquida es inicialmente rápida, aunque disminuye posteriormente, debido a la penetración continua en los cuellos, del material fundido.

Entre 1230°C y 1260°C se produce la disolución del molibdeno, gracias a la formación de la fase líquida, produciéndose por ello una gran expansión, seguida finalmente por una contracción uniforme a partir de 1270°C (Danninger 1992b). Asimismo, los experimentos dilatométricos llevados a cabo por este investigador, muestran que incluso después de un calentamiento lento, por encima de 1235°C , se genera una ligera cantidad de fase líquida, apareciendo algunos carburos $\sim$, que revelan que la homogeneización del molibdeno por difusión en estado sólido es muy lenta (Danninger 1992a, Fernández Elizalde 1992)".

Figura 4.23. Curvas dilatométricas de aceros aleados al molibdeno (Fernández Elizalde 1992).

4.11.3 Densificación de aceros aleados al molibdeno

“Boulama, A., Brunel, G. y Cizeron, G. han estudiado la porosidad y densidad en función del contenido en molibdeno de los aceros. Así, han verificado, que debido al efecto Kirkendall, se consigue una porosidad secundaria, que disminuye para contenidos inferiores al 10 %, comprobando que la densidad final aumenta para un contenido de molibdeno muy alto, llegando a alcanzar el valor máximo para el 20 % de molibdeno, a partir del cual disminuye, debido a la expansión ocurrida a alta temperatura como consecuencia de los procesos de interdifusión (Boulama et al. 1990).

A su vez se ha verificado que con aumentos del tamaño de grano, aumenta el tamaño de poros durante la sinterización, y por consiguiente se obtiene una densidad menor, certificando que para obtener una alta densidad relativa del material, es necesario una buena compresibilidad de los polvos de partida (Doblinger, Danninger 1992).

Los estudios realizados por Danninger, H., sobre aceros de composición Fe - 1,5 % Mo - 0,7 % C de polvos elementales muestran una clara variación del tamaño y forma de los poros, observando al comparar muestras sinterizadas a 1200 ° C y 1240 ° C, la formación de porosidad secundaria dentro del material, en lugar de partículas de molibdeno, causada por la fase líquida que rodea los poros. Dicho efecto es más pronunciado a 1320 ° C que a 1240 ° C, al generarse una fase líquida persistente, resultando un excesivo crecimiento de grano y una fusión de los poros (Danninger 1992a).

Respecto a las propiedades del material en estado sinterizado, Danninger observó una disminución de la densidad entre 1200 y 1240 ° C, producida por la penetración por contacto entre partículas, debido a la fase líquida. Esta disminución de la densidad origina una expansión, como consecuencia de la presencia de la fase líquida (Danninger 1992a).

Así mismo, sus resultados mostraron que la cantidad de expansión causada por la fase líquida no afecta a la densidad en verde de los compactos, sea cual sea la dirección de compactación (paralela o perpendicular), lo cual indica una estructura isotrópica, incluso antes de formarse la fase líquida, comprobando que las diferencias en la variación dimensional son debidas a los distintos valores de la contracción durante el calentamiento y la sinterización isotérmica, y no debidos a diferentes grados de expansión. Durante los periodos mencionados, primero, la densidad baja resultando más pronunciada la contracción, mientras la expansión causada por la fase líquida es idéntica completamente e insensible a la densidad. Esto es bastante comprensible si consideramos que la expansión es causada por la penetración de la fase líquida por capilaridad entre los granos.

Finalmente, cabe destacar que en base a los resultados obtenidos, comprobó que al disminuir el tiempo de sinterización, aparecen en mayor cantidad poros secundarios en el lugar que ocupaban las partículas de molibdeno, no afectando la presencia de estos poros en las propiedades mecánicas del material sinterizado (Danninger 1992b).”

5 MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describen los materiales y el procedimiento experimental que se han diseñado para la fabricación de los aceros sinterizados al molibdeno con gradiente funcional, los cuales hemos denominado FG2S: Functionally Graded 2 Steels.

La versatilidad que ofrece la técnica de metalurgia de polvos en cuanto a composición, densidades y distribución de los polvos ha sido la clave para poder diseñar un procedimiento novedoso de fabricación de aceros con propiedades diferenciadas en la geometría de la pieza.

Por todo lo expuesto en los capítulos anteriores, se ha definido un procedimiento experimental que permita estudiar la viabilidad y las propiedades que se obtienen al fabricar un acero sinterizado con gradiente funcional. Así se ha definido a un acero estructurado, con al menos dos composiciones de acero diferentes situadas en lugares seleccionados. La finalidad de dicha distribución es la optimización de los elementos aleantes en su ciclo de vida, como se comentó en la [motivación](#) de este estudio; localizando las composiciones y estructuras más avanzadas en las zonas de mayor exigencia de la pieza, como se describirá posteriormente.

La principal innovación del procedimiento experimental empleado está en la etapa de compactación de polvos, en la fabricación de piezas para la determinación de las propiedades mecánicas de resistencia a tracción y alargamiento. Es decir, se ha decidido fabricar probetas para el ensayo a tracción empleando la norma UNE-EN ISO 2740:2010 (AENOR 2010). En esta etapa de conformado de las piezas, hay una alimentación secuenciada de los materiales pulvulentos como se describe en la Figura 5.2. Proceso de Conformación de probetas FG2S de tres capas. Una de las mayores ventajas de este procedimiento es que sólo se modifica la etapa de compactación; el producto resultante, el compacto en verde, no condiciona las etapas posteriores de la tecnología de fabricación por metalurgia de polvos. De manera que la innovación precisa de ligeras modificaciones en el proceso productivo.

En las piezas obtenidas mediante este procedimiento, en los compactos en verde, se distinguen principalmente dos composiciones como se representa

Figura 5.1. Esquema de sección de probeta acero sinterizado en capas.

en la Figura 5.1. Esquema de sección de probeta acero sinterizado en capas: una exterior (diseñada para ofrecer altas prestaciones) y una interior (que no requiera de las propiedades solicitadas al material exterior) El material interior, llamado así por su posición en este estudio, tiene la finalidad de aportar otras propiedades por su diferente composición y estructura y, también, reducir la demanda de elementos más costosos.

Otra de las oportunidades que ofrece este procedimiento tiene que ver con el ecodiseño. El empleo de los elementos de aleación de manera concentrada, reduce su dilución en la pieza; característica que puede facilitar el proceso de recuperación y reutilización posterior de estos elementos.

Se ha diseñado un procedimiento experimental para la fabricación de probetas, en laboratorio, con materiales en principio compatibles: acero de 0,3 % de carbono con cobre y acero con un 0,7 % de carbono, al molibdeno con variaciones de cobre y níquel descritas a continuación en el apartado de Materiales.

Además de acotar las composiciones de los materiales, también es conveniente fijar unos parámetros, de la tecnología pulvimetalúrgica, que son muy influyentes en las propiedades finales como son la presión de compactación, la atmósfera, la temperatura y el ciclo de sinterización... parámetros de fabricación que se han fijado para evaluar la influencia de los elementos de aleación en las propiedades resultantes del proceso de fabricación de probetas de acero con gradiente funcional.

Este proceso de fabricación se describe en el Procedimiento experimental y se resumen en el proceso de fabricación por metalurgia de polvos: Mezcla y compactación de materiales, caracterización de las probetas en verde y sinterización de los compactos.

La sinterización se realiza en un horno tubular a la temperatura de 1120 °C durante 30 minutos en atmósfera de N₂-5H₂. El enfriamiento de las probetas se ha producido en el horno, esto es un enfriamiento lento.

En las probetas sinterizadas se procede al estudio de las propiedades resultantes de las probetas fabricadas por metalurgia de polvos mediante los ensayos físicos, mecánicos y metalográficos habituales en la caracterización de las propiedades más importantes de los aleaciones: densidad, variación dimensional, dureza, resistencia mecánica, alargamiento y microestructura.

5.1 Materiales

Los materiales de referencia seleccionados para el experimento son dos aceros con características diferenciadas en su composición, propiedades físicas y mecánicas aunque se ha tratado que sean lo más compatibles posible en cuanto temperatura de sinterización y variación dimensional, considerando la dilatometría de los aceros sinterizados de baja aleación.

El material de referencia diseñado para la cara exterior se ha denominado 35MoEXT. Se trata de un acero con molibdeno (polvo de Fe-3,5 % Mo) y un 0,7 % grafito, posteriormente aleado con cobre, con níquel, para estudiar la influencia de estos elementos. El otro acero empleado es fabricado con polvos de hierro más un 2 % de cobre y grafito en un 0,3 %, sin molibdeno, denominado material de referencia INT 20. Este material INT 20 se ha diseñado situarlo en el núcleo de las probetas, según la dirección de compactación.

Tabla 5.1 Composición química de los aceros sinterizados estudiados.

			Material de Referencia EXTERior									
			Serie Cu				Serie Ni				Serie Cu-Ni	
			1 % Cu	2 % Cu	3 % Cu	4 % Cu	1 % Ni	2 % Ni	3 % Ni	4 % Ni	2 % Cu + 2 % Ni	2 % Cu + 4 % Ni
			35MoEXT 10	35MoEXT 20	35MoEXT 30	35MoEXT 40	35MoEXT 01	35MoEXT 02	35MoEXT 03	35MoEXT 04	35MoEXT 22	35MoEXT 24
Material de Referencia INTERior	INT 20		FG2S 10	FG2S 20	FG2S 30	FG2S 40	FG2S 01	FG2S 02	FG2S 03	FG2S 04	FG2S 22	FG2S 24
			1 % Cu	2 % Cu	3 % Cu	4 % Cu	1 % Ni	2 % Ni	3 % Ni	4 % Ni	2 % Cu + 2 % Ni	2 % Cu + 4 % Ni
			Serie Cu				Serie Ni				Serie Cu-Ni	
			FG2S - Acero Sinterizado con Gradiente Funcional									

Con estos materiales se ha fabricado, según este procedimiento experimental, un tercer acero sinterizado con gradiente de propiedades que hemos llamado FG2S. El FG2S tiene un 50% de 35MoEXT más un 50 % de INT.

Las composiciones de estos aceros se pueden ver en la Tabla 5.2

Tabla 5.2. Composición química de los aceros sinterizados estudiados.

ID Material	% C	% Cu	% Ni	% Mo	% Hierro
INT 20	0,3	2	0	0	resto
35MoEXT 01	0,7	0	1	3,5	resto
35MoEXT 02	0,7	0	2	3,5	resto
35MoEXT 03	0,7	0	3	3,5	resto
35MoEXT 04	0,7	0	4	3,5	resto
35MoEXT 10	0,7	1	0	3,5	resto
35MoEXT 20	0,7	2	0	3,5	resto
35MoEXT 30	0,7	3	0	3,5	resto
35MoEXT 40	0,7	4	0	3,5	resto
35MoEXT 22	0,7	2	2	3,5	resto
35MoEXT 24	0,7	2	4	3,5	resto
FG2S 01	0,5	1	0,5	1,75	resto
FG2S 02	0,5	1	1	1,75	resto
FG2S 03	0,5	1	1,5	1,75	resto
FG2S 04	0,5	1	2	1,75	resto
FG2S 10	0,5	1,5	0	1,75	resto
FG2S 20	0,5	2	0	1,75	resto
FG2S 30	0,5	2,5	0	1,75	resto
FG2S 40	0,5	3	0	1,75	resto
FG2S 22	0,5	2	1	1,75	resto
FG2S 24	0,5	2	2	1,75	resto

Existen referencias de las propiedades obtenidas para estas composiciones. Para el Acero 35MoEXT (Candela et al. 2001), para el acero sin molibdeno INT (Höganäs 1997) y para la composición total del material FG2S podemos tener unos propiedades orientativas (Torralba et al. 1995).

5.2 Procedimiento Experimental

5.2.1 Mezcla y compactación en matriz

Con los materiales citados en el punto anterior se han fabricado las probetas por la vía pulvimetalúrgica: mezcla y homogeneización de polvos, compactación y sinterización.

En la primera etapa se hace la mezcla y homogeneización de los polvos metálicos en las composiciones INT y 35MoEXT que servirán para fabricar tres tipos de materiales descritos anteriormente. La compactación de los polvos se realiza en matriz uniaxial de doble punzón a la presión de 700MPa (Torralba et al. 1995, Candela et al. 2001, Garg et al. 2007). Las probetas de composición homogénea tienen un procedimiento clásico de llenado, compactación y extracción de la pieza. Las probetas FG2S, con gradiente de propiedades, sin embargo requieren otras etapas en su proceso de compactación descrito en la Figura 5.2.

Se trata de una técnica de fabricación de materiales con gradiente funcional escalonado mediante compactación de polvos en matriz (Kieback et al. 2003, Mahamood et al. 2012). En este caso, el procedimiento secuencial es: llenado y precompactación a 1 MPa nivelando superficie y cambio de material de relleno. Se puede controlar el espesor de la capa midiendo la masa que se añade a la matriz, en este caso, el material 35MoEXT se ha distribuido en la parte inferior y superior de la probeta a partes iguales. Todo material INT20 se emplaza en el medio, entre las capas de material 35MoEXT, según se puede ver en la Figura 5.2.

Figura 5.2. Proceso de Conformación de probetas FG2S de tres capas

Se han diseñado probetas de 6 mm de espesor aproximadamente, esta medida se corresponde con una masa de unos 25 g; de manera que, la distribución de masas de los materiales se ha diseñado en la siguiente secuencia: 25 % de 35MoEXT, 50 % INT20 y 25 % de 35MoEXT.

El 25 % de la probeta con 35MoEXT corresponde a una masa de 6,12 g y el 50 % de material INT20 de la probeta pesa unos 12,5 g. Pesados en una balanza de precisión con una resolución de mg.

Se añade secuencialmente según la Figura 5.2 los materiales medidos en peso, proceso que se describe a continuación:

Se añade el material que se considera superficie exterior de una pieza: los 6,12 g de 35MoEXT en la matriz de fabricación de las probetas según la norma UNE-EN ISO 2740 (2010), se distribuye uniformemente, y se hace una precompactación de 1 MPa aproximadamente, la fuerza del motor de desplazamiento de la placa de apoyo de la matriz, precompactación que se aplica hasta la máxima compactación que aporta este motor. Se obtiene una lámina de polvos precompactados sin resistencia para su tratamiento.

No es necesaria, en este estudio, la resistencia de la delgada (más de 1,5 mm aproximadamente de espesor) porque a continuación se añade el siguiente material, el INT20, que se diseña como material que se sitúa en el interior de la probeta en la dirección del eje de compactación. También se realiza una precompactación, como la descrita en el párrafo anterior, para dar conformar un plano horizontal en el que apoye el siguiente material.

Y finalmente, se vuelve añadir el material exterior 35MoEXT, se homogeneiza en el plano su distribución y se procede a la compactación a la presión de 700 MPa que se ha diseñado en la fabricación de las probetas.

Se extrae el compacto en verde, probeta conformada con resistencia para su manejo pero sin sinterizar, y se caracterizan sus dimensiones para seguidamente sinterizar.

Esta caracterización permite trazar la evolución de las propiedades de densidad y variación dimensional durante la sinterización, parámetros muy útiles que proporcionan la viabilidad del proceso de fabricación.

El proceso de compactación diseñado proporciona unas probetas simétricas en el plano de compactación. Esta simetría de materiales se ha diseñado con la finalidad de evitar deformaciones durante la variación dimensional diferencial de los materiales incorporados.

La distribución de materiales que se ha diseñado, sobretudo la interfase, la transición entre materiales, se puede escalonar con composiciones intermedias. Es decir, entre el material 35MoEXT y el INT20, se podría añadir una capa con composición mezcla (50-50).

Sin embargo, en este estudio se ha decidido trabajar en el caso extremo de interfase definida y no difusa, tratando de investigar la aptitud, viabilidad y la influencia de los elementos de aleación en las combinaciones de materiales.

5.2.2 Sinterización

La sinterización es la etapa en la cual el compacto en verde se transforma en una estructura de alta resistencia. Es la etapa más importante de la fabricación de un producto por metalurgia de polvos. Se trata de un proceso complejo, debido a los cambios y transformaciones que ocurren en un material: reacciones químicas entre elementos de composición, con la atmósfera de sinterización, cambios en los diagramas de equilibrio por temperatura y presión de la operación... como se ha descrito en los antecedentes en el apartado 4.9.5 de las etapas del proceso pulvimetalúrgico.

Las condiciones de sinterización que se han diseñado en este procedimiento experimental son principalmente las se pueden ver en el figura siguiente:

Figura 5.3. Curva de sinterización de los aceros FG2S. Elaboración propia.

5.3 Técnicas de Caracterización

La caracterización de los materiales fabricados con el gradiente de propiedades diseñado y los materiales de referencia es una operación crítica en la evaluación y análisis de resultados. La obtención de los resultados en un proceso habitual de los laboratorios de ensayo y centros de investigación, y reglado mediante normas nacionales e internacionales para homogeneizar los datos obtenidos en las mediciones.

Los materiales resultantes ha seguido un proceso de caracterización de sus propiedades físicas (densidad, variación dimensional), mecánicas (dureza, resistencia mecánica, alargamiento) y microestructurales (análisis metalográfico).

5.3.1 Análisis químico

El análisis químico que se ha realizado se ha centrado en constatar el gradiente de composición de las piezas. El elemento que demuestra el gradiente funcional en este estudio es el molibdeno y en él se ha realizado el

análisis mediante rayos X con un detector incorporado en un equipo de microscopía de electrones de barrido.

5.3.2 Propiedades Físicas

5.3.2.1 Densidad

Para la cuantificación de la densidad en verde, y posteriormente de la densidad del sinterizado, se procedió a la medición del espesor y anchura, con un pie de rey de 0,001 mm de precisión. La determinación de la masa de las probetas en verde y sinterizadas se realizó con una balanza Mettler H33AR de 0,001 g de precisión, para determinar las densidades de los materiales.

La determinación de la densidad, por estos cálculos matemáticos parte de la hipótesis, de que el área de las probetas, es de una pulgada cuadrada.

5.3.2.2 Variación dimensional

La determinación de la variación dimensional longitudinal (F) de las distintas probetas, se realizó mediante la aplicación de siguiente fórmula matemática:

$$F (\%) = (L2 - L1) \cdot 100 / L1$$

siendo

L1 = Longitud inicial de la probeta, en estado compactado (mm)

L2 = Longitud final de la probeta, en estado sinterizado.

La medida de esta dimensión se realizó con un calibre de 0,001 mm de precisión.

5.3.3 Propiedades Mecánicas: Dureza, Resistencia a Tracción y Alargamiento

Los ensayos mecánicos realizados en este trabajo de investigación de los aceros al molibdeno, comprenden a los ensayos de dureza y microdureza, resistencia a tracción y alargamiento.

5.3.3.1 Dureza

En el primero de ellos, la dureza, se han efectuado medidas de dureza Rockwell HRA en todos los materiales, empleando un durómetro de la casa Hoytom y de microdureza Vickers MHV0.1, mediante el microdurómetro modelo MVK-E3 de la casa Akashi.

El ensayo Rockwell se basa en la resistencia que oponen los materiales a ser penetrados por un cuerpo más duro, determinándose esta en función de la profundidad de penetración. En dicho ensayo actúan dos cargas, una primera carga pequeña de 10 kg y otra posterior, mayor en función de la escala en que estamos realizando la medida.

En nuestro caso empleamos la escala A (HRA), en la cual se utiliza un penetrador de cono de diamante con ángulo de 120 y una carga de 60 kg. Esta escala se emplea principalmente en aceros nitrurados, flejes estirados en frío, hojas de afeitar, carburos metálicos y ciertos aceros aleados.

Respecto al ensayo Vickers, este se basa en la resistencia que oponen los cuerpos a ser penetrados, dividiéndose la carga por la superficie de la huella. Se usa como elemento penetrador un diamante tallado en forma de pirámide cuadrangular de 136° entre caras. La dureza se determina por la expresión:

$$HV = 1,854 \cdot P / E^2$$

Siendo

HV = la dureza Vickers.

P = Carga aplicada en kg.

E = Valor medio de las diagonales.

Sin embargo, los valores de microdurezas se obtienen para ensayos de durezas realizados con cargas comprendidas entre 1 y 1 000 g. Se emplean estos ensayos para ensayar la dureza de los diferentes constituyentes de una probeta observada por metalografía y otras piezas delgadas.

5.3.3.2 Ensayo de tracción y Alargamiento

El segundo de los ensayos mecánicos realizados fue el ensayo de tracción, que permite conocer la resistencia, límite de elasticidad, alargamiento y estricción, que son características muy importantes para evaluar la calidad de los metales y aleaciones.

Después de preparar la probeta, según norma ASTM standard E-69, se realizan dos marcas separadas entre sí 35 mm, que sirven de referencia, para determinar el alargamiento del material. Después se sujeta la probeta en las mordazas de la máquina de tracción universal de 10 t, y se aplica carga a una velocidad constante de 10 kg/s. A medida que aumenta la carga, la probeta se va estirando, en función de su composición (por ejemplo, de la cantidad de grafito de la misma), hasta romper, anotándose la carga soportada por esta. Dividiéndose este valor por la sección, se determina la carga de rotura del material o carga máxima por unidad de sección que el material soporta.

La determinación del alargamiento experimentado por la probeta, se calcula a partir de la fórmula:

$$A (\%) = 100 \cdot (L - 35) / 35$$

siendo

L = Separación entre marcas después de rotura (mm).

A = Alargamiento del material en porcentaje.

Estas tres propiedades mecánicas evaluadas, mantienen entre sí una estrecha relación, de forma que un material de alta dureza tendrá también alta resistencia a tracción, pero un bajo alargamiento. Por tanto la resistencia a tracción y la dureza siguen la misma evolución, mientras que el alargamiento es contrario a estas dos propiedades.

5.3.4 Estudio metalográfico.

Las técnicas metalográficas se han desarrollado para identificar las fases presentes en los metales y en sus aleaciones, y para explicar el mecanismo de su formación. Estas fases que constituyen el agregado metálico son de tamaño microscópico y para sus observaciones y estudio, es preciso preparar debidamente las probetas.

Las distintas etapas de preparación de probetas para el análisis al microscopio que hemos seguido son:

1. **Corte de las probetas:** Para montar las probetas en la resina, estas fueron cortadas en una máquina Discotom-2 con fluido refrigerante.
2. **Embutición de muestras en resina termoplástica:** En la prensa neumática Struers Predopress se monta la probeta sobre ciertas resinas, para mejorar su manipulación en las etapas siguientes.
3. **Desbaste manual:** El desbaste manual comienza con un desbaste grueso en la lija orbital (de grano 80), para obtener una superficie plana en toda la probeta. A continuación, se realiza el desbaste fino, en cuatro lijas de agua, para evitar el calentamiento del material y eliminar las virutas arrancadas. Cada una de estas lijas tienen un grano distinto de desbaste. Primeramente, pasamos por el paño de grano 180, girando 90° la dirección de desbaste. Posteriormente, pasamos por los restantes paños de grano 240, 320 y 400 respectivamente. Al finalizar el correcto desbaste continuamos en la pulidora.
4. **Pulido manual:** La superficie de la probeta, desbastada hasta el grano más fino (400) y limpia, se pasa por un paño con polvo de alúmina de 0,1 μm y una pureza del 99,99 % de Al_2O_3 lubricados con agua. El paño dispuesto en el disco gira, mientras que la probeta describe círculos en sentido contrario, de forma que el frotamiento de la superficie con el paño se realice en todas las direcciones para evitar arrastres entre fases de distinta dureza ó de inclusiones. A continuación, se pasa a otra pulidora de grano más fino utilizando polvo de diamante Struers DP-Spray, SQ y un líquido lubricante (DP-lubricant blue, HQ).
5. **Ataque con reactivos:** Una vez lavada con agua y secada con alcohol, la superficie pulida de la probeta, se ataca con Nital (ácido nítrico al 2-5 % en alcohol) que actúa de forma selectiva sobre los diversos constituyentes estructurales (fases, límites de grano, impurezas, zonas deformadas, etc), con la finalidad de preparar la muestra para su observación al microscopio.

Después de las operaciones descritas, la superficie del material, está lista para su observación al microscopio. Y finalmente, los materiales fueron estudiados mediante un microscopio electrónico de barrido, para caracterizar algunas áreas de los mismos.

Para el análisis de las microestructuras, se realiza un ataque con Nital al 4 % de ácido nítrico. El ataque con Picral - Na_2SO_4 - se utiliza cuando es necesario distinguir entre martensita y bainita, microconstituyentes que pueden fácilmente confundirse (Lenel 1980).

Los elementos de los aceros sinterizados de baja aleación que se han empleado en esta investigación: hierro, carbono, molibdeno, cobre y níquel, pueden formar una combinación de fases que proporcionan las propiedades que se han descrito. Las fases más habituales que se van a poder identificar

según composición y proceso en estos aceros elementos de aleación son ferrita (F), perlita (P), bainita (B), martensita (M) o austenita (A). Ejemplo de estas fases las se pueden ver en la siguiente Figura 5.4.

La metalografía es una de las herramientas mejores para identificar los defectos de compactación y para la comprobación de la calidad de la sinterización; defectos que condicionan la calidad de las piezas: la microestructura está fuertemente relacionada con las propiedades mecánicas del material sinterizado y con las dimensiones finales (Cristofolini et al. 2010, Chagnon et al. 2001).

Figura 5.4. Microestructuras de acero Distaloy AE sinterado con 0,5 % C, enfriado desde los 850 °C (Höganäs 1997)

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos y la caracterización mediante las técnicas mencionadas en el capítulo anterior de los materiales, los aceros sinterizados con gradiente funcional, fabricados con el proceso descrito en el procedimiento experimental.

La información que se presenta en este capítulo suele ser la más interesante de la mayoría de las investigaciones que se publican, y es porque, a mi modo de ver, el conocimiento que se registra y se divulga es además contrastado con referencias que soportan la discusión de la generación de conocimiento con los datos aportados.

La estructura de la presentación de los resultados y análisis de los mismos es similar a la desarrollada en la descripción de las técnicas de caracterización empleadas.

Los resultados obtenidos de los materiales con fase homogénea son coherentes con los presentados en estudios previos (Candela et al. 2001, Höganäs 1997).

La combinación de fases homogéneas en el material FG2S tiene una interfase discreta, como se puede ver en las figuras Figura 6.33 y Figura 6.35.

En el capítulo 6.3 Análisis Metalográfico se ha realizado un estudio más detallado de la unión de la interfase en la sinterización, la compatibilidad de las composiciones y fases y un análisis de la superficie de fractura tras el ensayo de tracción completo.

6.1 Gradiente de Composición química

En el análisis de la composición de química de la sección de la probeta de los materiales FG2S, objeto de esta investigación, se puede observar una interfase discreta, no difusa, con la combinación de fases homogéneas como se puede apreciar en los valores de los elementos analizados y presentados en la Figura 6.1 de la sección de la probeta FG2SN 30.

Se han trazado unas envolventes para evidenciar el salto de composición del molibdeno y la pendiente descendente hacia la izquierda (hacia el interior de la probeta) del cobre, del nitrógeno y del carbono; esto es debido a que el material con molibdeno, material exterior, tiene una composición nominal de 3,5 % de Mo, 3 % de Cu, 0,7 % de C y está en contacto con la atmósfera nitrurada de sinterización, comparada con la composición nominal del material añadido en el alma de la probeta de acero con composición 2 % de Cu y 0,3 % de C.

También se pueden ver como en los poros, habituales en los materiales sinterizados, se presentan valores de vacío en el análisis químico.

En esta misma Figura 6.1 se puede comprobar la unión continua de los materiales, con una completa unión metalúrgica; manifestando que los materiales son compatibles y no presentan grietas ni fisuras producto de la variación dimensional diferencial que se produce durante la sinterización, como se verá en el apartado de analiza la variación dimensional.

Figura 6.1. Gradiente de composición de la interfase FG2S 30.

6.2 Propiedades Físicas y Mecánicas

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos de dos maneras: el conjunto de los materiales ensayados para tener un visión global de los mismos y también los resultados clasificados por la influencia de los elementos de aleación ensayados, dando a la lugar las siguientes series: cobre, níquel y cobre-níquel. La técnica pulvimetalúrgica reconoce la singularidad de estos elementos en la modificación de las propiedades de las aleaciones diseñadas. De esta manera se facilita el análisis y contraste de resultados obtenidos en función de los elementos empleados.

6.2.1 Densidad

Los valores de densidad resultantes son coherentes con los antecedentes de estos materiales para presiones de compactación de los polvos iguales o muy similares.

Se puede observar en la Figura 6.2 como el material menos duro, la composición INT20 tiene una densificación mayor, debido principalmente a la

mayor compresibilidad de los polvos y, por lo tanto, a una menor cantidad de poros que aumente la densidad

También contribuye a una mayor densificación, la sinterización en fase líquida que proporciona el cobre que tiene el material INT 20; esto ocurre en todas las variaciones de material combinado (o estructurado) con gradiente FG2S.

En la primera figura que veremos del conjunto de los materiales ensayados, Figura 6.2, se puede ver la influencia en las propiedades de la combinación de material duro con molibdeno (materiales 35Mo XX) y material blando sin molibdeno (material INT 20), y su relación con los aleantes.

Los materiales monolíticos, homogéneos, tienen los valores extremos de densidad (líneas discontinuas). Los materiales con estructurados con una combinación de materiales, los FG2S con gradiente composicional, tienen valores intermedios de densidad; es decir, tienen densidades menores que el material blando INT20 y mayores que los materiales duros con molibdeno, los 35MoEXT, de acuerdo a la compresibilidad de los materiales de origen.

Figura 6.2. Densidades de los materiales FG2S sinterizados, según composición del material exterior.

En el análisis de imagen que se presenta en la Figura 6.3, se ha observado un gradiente en la porosidad en la sección de la probeta. Cuando se correlaciona este gradiente de porosidad con un gradiente de densidades se entienden los resultados intermedios de las densidades de los materiales estructurados, fabricados con gradiente de composición; resultantes de la compresibilidad diferencial por la configuración de las fases duras y blandas en las piezas ante los esfuerzos que se producen durante la compactación (Thomazic et al. 2010).

En las zonas inferior y superior (Arr y Bajo) la porosidad es mayor que la media, un 14 % frente a un 10 % de porosidad, ambas mayores que la que existente en el interior de la pieza del 6 % de porosidad.

Figura 6.3. Gradiente de porosidad y densidad correlacionada del FG2S 30.

En este punto surge una cuestión interesante en cuanto al diseño y un estudio posterior pormenorizado, como el que están realizando los autores citados, en cuanto a la influencia de combinación de fases duras y blandas en la compactación y deformación de ambas fases. Lo visto en este análisis de la Figura 6.3 es que las fases duras de los materiales estructurados con gradiente de composición son más porosas que los materiales monolíticos. Y en el otro extremo sucede con la fase blanda, es más densa en los materiales con gradiente que los materiales homogéneos.

A continuación vamos a analizar la influencia de los elementos en la densidad de los materiales.

6.2.1.1 Serie cobre

La influencia del cobre en la densidad de los materiales sinterizados tiene un efecto doble como se puede ver en la Figura 6.4: el punto de fusión del cobre, inferior a la temperatura de sinterización de los aceros hace que el cobre proporcione una sinterización en fase líquida como se ha comentado anteriormente, lo que proporciona una mayor densidad del sinterizado. El otro efecto que tiene es el conocido como “hinchamiento del cobre” que hace el cobre difunda en el la red del hierro y también se concentre en los bordes de grano y provoca una disminución de la densidad por el hinchamiento del material. Este hinchamiento tiene un límite, relacionado con la saturación de la solubilidad del cobre en la red del hierro, que responde al cambio de tendencia descendente de la densidad y donde el aumento de la densidad por la sinterización en fase líquida permanente manifiesta su efecto.

Figura 6.4. Influencia del cobre en la densidad de los materiales FG2S.

6.2.1.2 Serie níquel

La influencia del níquel en los materiales sinterizados es opuesta a la que tiene el cobre, tiene un efecto densificador. Este resultado es debido al carácter gammágeno del níquel, lo que se traduce en que ante la presencia de níquel, el hierro adopta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, junto a la estructura hexagonal compacta, es la más compacta de las estructuras cristalina. Por lo tanto, la adicción de níquel influye en el aumento de la densidad del material sinterizado por transformación alotrópica del hierro como se puede comprobar en la Figura 6.5.

Figura 6.5. Influencia del níquel en la densidad de los materiales FG2S

6.2.1.3 Serie cobre-níquel

El empleo de los elementos de aleación combinados que mejoren las propiedades de los materiales sinterizados es habitual en el diseño de aleaciones.

En este estudio se han fabricado dos de los aceros con molibdeno más habituales en la literatura existente (Torralba et al. 1995, Candela et al. 2005) y que mejores resultados mecánicos proporcionan.

Podemos ver en la Figura 6.6 la influencia en la densidad del cobre y del níquel combinado es coherente a la suma de los efectos de los elementos de manera independiente. Para las composiciones fabricadas en este estudio 2 % de cobre con la adición de níquel al 2 y al 4 % en el material 35MoEXT, el cobre proporciona hinchamiento y el níquel contracción (como vimos en el apartado anterior, cuanto más níquel mayor densificación). Y se pueden ver esos efectos de manera más evidente en los materiales monolíticos que en los materiales con gradiente de composición.

En el material FG2S con 2 % Cu y 4 % Ni, la densidad resultante es inferior a la del material sin gradiente; el comportamiento no ha sido el esperado, sin embargo puede identificar uno los puntos críticos de la técnica de fabricación que se está describiendo en este trabajo de investigación: la influencia de la compactación en las propiedades.

Figura 6.6. Influencia combinada del cobre-níquel en la densidad de los materiales FG2S

6.2.2 Variación dimensional

Recordemos que una de las variables condicionantes del diseño en la fabricación mediante la tecnología de metalurgia de polvos es la variación dimensional que se produce en las aleaciones durante su sinterización.

Hay que recordar que en este estudio estamos sinterizando un material que tiene diferentes aleaciones o composiciones químicas en distintas áreas. Eso provocará una situación compleja, ya que la variación dimensional que experimentará será diferente en cada una de esas zonas.

La variación dimensional de los materiales responde a las composiciones de los materiales homogéneos: mayor variación para el hierro con cobre debido al fenómeno de hinchamiento que produce este elemento y menor variación del acero con Mo, dado que la presencia del Mo aumenta el ángulo de diedro y facilita la difusión de cobre por ejemplo.

En todas las composiciones del material estructurado, FG2S, la variación dimensional es intermedia entre los valores obtenidos con los dos materiales homogéneos que las forman como se puede observar en la Figura 6.7; el valor más alto corresponde a la variación dimensional del material INT20 con un 1,12 % de dilatación en la sinterización, el resto de variaciones dimensionales en los materiales homogéneos o monolíticos son menores.

Se puede decir que la incorporación de un material en el interior con mayor variación dimensional, aumenta la variación dimensional de los materiales estructurados.

A causa de esta diferencia de dilataciones de los materiales existe un estado tensional residual en la interfase que, debido a la configuración de las capas, no ha producido distorsiones; de manera que el material interior tracciona el material exterior (Suresh, Mortensen 1997)

Figura 6.7. Variación dimensional de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.

Veamos la influencia de los elementos en la variación dimensional de los materiales fabricados.

6.2.2.1 Serie cobre

La variación dimensional y la variación de densidad están relacionadas inversamente mediante la conservación de la masa de los materiales.

De manera que lo expuesto anteriormente sobre los motivos de variación de la densidad durante la sinterización se puede emplear para sostener la variación dimensional de las aleaciones. En el caso del cobre comprobamos que se produce un hinchamiento debido a este elemento, traducido en una variación dimensional, dilatación o hinchamiento como lo venimos llamando. Al aumentar la cantidad de cobre, se satura la incorporación del elemento en la red del hierro y el efecto contractivo de la sinterización en fase líquida contrarresta el hinchamiento.

Figura 6.8. Influencia del cobre en la variación dimensional de los materiales FG2S.

6.2.2.2 Serie níquel

La influencia del níquel en la variación dimensional es la opuesta de la que proporciona o por la que se usa el cobre; el níquel reduce las dimensiones como se argumentó en el apartado anterior de la influencia del níquel en la densidad y por esto tiene una variación dimensional negativa como se puede observar en la Figura 6.9.

En la fase de diseño del experimento, las composiciones de níquel sin cobre son las que planteaban más incertidumbre de éxito de fabricación: se desconocía la resistencia a cizalladura de la unión de la interfase entre el material interior cobre (variación dimensional positiva) y el material exterior con níquel (variación dimensional negativa), efectos que se han comprobado en los materiales homogéneos como se puede ver en la Figura 6.9. Por todo esto, la fabricación de estas combinaciones de materiales suponía el reto más complicado de esta investigación.

Sin embargo, el resultado del experimento ha sido un éxito por llegar a fabricar piezas sanas con esta combinación de propiedades y comportamiento opuesto durante la etapa de sinterización; estamos convencidos de que el diseño del gradiente de composición y del proceso de fabricación de las piezas ha sido determinante en este logro.

Vemos en la Figura 6.9 que la combinación de composiciones en los aceros FG2S tiene una mayor variación dimensional que los aceros con molibdeno monolíticos 35MoEXT, debido principalmente a la dilatación que tiene el alma de composición INT20 con cobre. Esto supone que estos materiales tienen en la interfase unas tensiones internas generadas en la sinterización por el comportamiento contrario de sus fases; tensiones internas que se influyen en las propiedades mecánicas como se podrá ver posteriormente.

La variación dimensional debida a la adición de níquel disminuye la variación dimensional de los aceros monolíticos como venimos diciendo: cuanto más níquel, mayor contracción del acero. Al contrario de lo que se intuía, los aceros estructurados FG2S tienen una tendencia inversa al añadir níquel: cuanto más níquel, menor poder de contracción de este elemento. La respuesta a este comportamiento se puede atribuir a mayor tenacidad que tiene la estructura cúbica centrada en las caras que favorece el níquel y en la cual se impone el efecto de dilatación del cobre que tiene el alma de la pieza de acero INT20. Junto con la porosidad secundaria que surge por el efecto Kinkerdall.

Figura 6.9. Influencia del níquel en la variación dimensional de los materiales FG2S.

6.2.2.3 Serie cobre-níquel

La combinación de estos dos elementos de aleación tiene un comportamiento coherente con los efectos individuales.

El acero exterior 35MoEXT 22, con un 2 % de cobre y un 2 % de níquel, tiene la variación dimensional aproximada de la suma de sus elementos de manera individual como se puede ver en la Figura 6.7. Igualmente, la dilatación de los

aceros FG2S 22 tiene un valor intermedio entre los valores de los aceros que lo componen. En esta misma Figura 6.7 se puede apreciar la ligera influencia del níquel en la variación dimensional del acero estructurado.

En la Figura 6.10 se presentan los resultados de la combinación de los elementos de aleación con la principal variación de níquel, con el 2 y el 4 % de níquel. Los resultados vuelven a coincidir con la combinación de los efectos individuales de los elementos. La contracción del níquel es mayor al 4 % que al 2 %, y el cobre vuelve a tener un efecto dilatador.

Figura 6.10. Influencia combinada del cobre-níquel en la variación dimensional de los materiales FG2S

La variación dimensional de los aceros con gradiente FG2S no cumple con la regla de las mezclas que inicialmente se podía esperar. Se puede entender que la mayor resistencia del material exterior 35MoEXT, con menor dilatación, reduce la dilatación del material INT20 posicionado en el alma de la pieza, fenómenos que inducen tensiones internas en la zona de la interfase como hemos comentado.

6.2.3 Dureza

Los resultados del ensayo de dureza son los primeros que se analizan sobre propiedades mecánicas y los que presentan un aumento de propiedades más evidente respecto a los aceros de igual composición estudiados en otros trabajos (Torralba et al. 1995).

Este suceso se entiende al concentrar el molibdeno y el carbono en las zonas exteriores, en los materiales que hemos denominado 35MoEXT según vimos en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**; dejando el alma de la pieza sin molibdeno, material INT 20, como ya hemos descrito en otros capítulos.

Podemos ver entonces, en la Figura 6.11, un contraste de durezas en el perfil de la sección transversal de la probeta: material duro y material menos duro. Las durezas medias resultantes tienen valores claramente diferentes: unos 270 HV para los materiales con molibdeno y alto carbono y de unos 120 HV para los materiales sin molibdeno y medio contenido en carbono.

Figura 6.11. Gradiente de Microdurezas en la sección del material FG2S

Las condiciones del ensayo Vickers de microdurezas se ha realizado con una carga de 100 gramos, aplicada durante 20 segundos, en la sección transversal de la probeta donde está el gradiente de composiciones.

En esta Figura 6.11 se evidencia también la posibilidad de ajustar las propiedades de la pieza en función de los requerimientos.

La dispersión de los resultados de los valores de las microdurezas hay que entenderla dentro de que este ensayo tiene la capacidad de medir durezas de las fases presentes en la microestructura del acero. Las microestructuras que argumentan los resultados de la dureza se presentarán en el posterior capítulo de análisis metalográfico.

En la siguiente Figura 6.12 se ha representado la dureza de las piezas que se han fabricado.

Los ensayos de dureza Rockwell se han realizado con las condiciones de la escala A como se comentó en capítulo de procedimiento: penetrador de cono de diamante y carga de 60 kg. En esta escala A del ensayo se han hallado referencias para la discusión de los aceros sinterizados pero, evidentemente, sin el gradiente composicional (Candela et al. 2005, Candela et al. 2001, Candela et al. 1999, Torralba et al. 1995).

Los resultados de las durezas obtenidos en los materiales diseñados y fabricados en esta investigación se han medido en distintos puntos de las superficies de compactación de las probetas, superficie que hemos considerado y denominado exterior a la superficie de contacto de una pieza cualquiera. Se pueden distinguir dos tipos de series, las de las piezas homogéneas (en línea discontinua) y las de las piezas con gradiente (con línea continua). Las probetas del material INT 20 coinciden en dureza, por ser el mismo material, con el alma de las series con gradiente de composición; recordemos que este material es el que hemos diseñado como blando.

Figura 6.12. Dureza HRA de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.

El rango de durezas de los materiales estudiados se debe a la heterogeneidad de composiciones de los aceros estudiados: aceros de medio contenido en carbono con cobre en el material que hemos considerado interior de una pieza y aceros de alto contenido en carbono y molibdeno, con variaciones de níquel y cobre, que hemos denominado material exterior.

Un análisis global de los resultados dureza nos indica que los materiales con gradiente, en esta investigación los FG2S, resultan ligeramente más blandos que los materiales homogéneos que hemos fabricado para comparar.

Veamos a continuación los resultados de las durezas según las series en su variación elemental.

6.2.3.1 Serie cobre

La incorporación de cobre en los materiales sinterizados tiene un efecto importante como venimos diciendo por el “hinchamiento del cobre” y la solubilidad limitada de este elemento en el hierro: el cobre difunde rápidamente en el hierro, el que en su fase austenítica puede disolver hasta un 9 % aproximadamente, sin embargo en su fase ferrítica es apenas un 0,4 %. Esto supone que el empleo de cobre permite tener un endurecimiento por precipitación en un posterior tratamiento térmico si el enfriamiento es rápido. En los aceros sinterizados se emplea en cantidades entre el 1,5 y el 4 % de cobre. Como vemos en la Figura 6.13, es importante porque llega un valor de la concentración de cobre en el que la sinterización en fase líquida, de la que ya hemos hablado, disminuye la dureza de las piezas, tanto las monolíticas, como las estructuradas en su composición. Este es otro punto destacado de este gráfico: las dos series de materiales tienen durezas muy similares, sino iguales. Lo que nos indica variación dimensional diferencial entre materiales en las piezas con gradiente, no influye en el estado tensional de los materiales de las superficies externas.

Los resultados de trabajos previos con estas composiciones sin estructurar están en el entorno de 40 HRA (Torralba et al. 1995). Resultados que pueden justificar el empleo de la técnica de fabricación con gradiente de composición, la cual mejora los resultados de los aceros sinterizados con igual composición en un 25 % aproximadamente.

Figura 6.13. Influencia del cobre en la dureza HRA de los materiales FG2S.

6.2.3.2 Serie níquel

La adición de níquel es beneficiosa en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados, y en concreto, en la dureza. Esto es debido a que el níquel entra en solución sólida con la matriz de hierro que se endurece; sin embargo, el níquel tiene una baja difusividad en el hierro y una alta concentración de níquel estabiliza la fase austenítica propiciando una heterogeneidad microestructural como podremos ver en el estudio metalográfico de las microestructuras de los materiales fabricados. También se podrá observar la ausencia de grietas y fisuras en la interfase. Aún así, la adición de níquel favorece el incremento de las propiedades mecánicas.

En la Figura 6.14 vemos la influencia del níquel en los resultados de los ensayos de dureza HRA. Pese a que inicialmente existe una disminución de la dureza, recordemos que el níquel no tiene buena difusión en el hierro y que en las áreas de estabilización de la austenita por la presencia de níquel aumenta la porosidad secundaria por el efecto Kinkerdall (Lenel 1980). Posteriormente, como hemos introducido, aumenta la dureza por solución sólida del níquel en la matriz y por la presencia de áreas martensíticas en la interfase austenita-bainita, como se verá en la metalografía de los materiales con níquel.

Figura 6.14. Influencia del níquel en la dureza HRA de los materiales FG2S.

La comparación de las durezas entre los materiales con gradiente y los homogéneos de esta serie níquel nos indica que hay un comportamiento antagónico de la dilatación del interior de la pieza, del acero INT 20 a causa del cobre que tiene, frente a la contracción de zona exterior a causa del níquel. Vemos como en el punto del 2 % de concentración, las propiedades mecánicas disminuyen, creemos que es debido a esa porosidad secundaria generada.

6.2.3.3 Serie cobre-níquel

La combinación de los elementos cobre y níquel en los aceros sinterizados proporciona una mejoría de las propiedades mecánicas que se explica principalmente por la menor porosidad generada durante la sinterización.

Se puede observar en la Figura 6.15 como las dos series de materiales homogéneos y estructurados tienen durezas similares, por lo tanto, no hay mucha influencia del alma dilatadora de la pieza. Además, las especies de refuerzo, los materiales 35MoEXT no se dominan los esfuerzos que se generan durante la sinterización.

Figura 6.15. Influencia combinada del cobre-níquel en la dureza HRA de los materiales FG2S

Veamos a continuación el resto de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo a tracción de las probetas fabricadas: resistencia a tracción y alargamiento.

En la siguiente Figura 6.16 se representa un comportamiento típico de los materiales que hemos ensayado con el ejemplo de la composición con 35MoEXT 30, y donde se ha querido resumir las generalidades de los materiales estudiados: 35MoEXT, INT20 y FG2S.

El material 35MoEXT homogéneo tiene la mayor resistencia y menor alargamiento que el material INT 20; el molibdeno y un porcentaje mayor de carbono aumentan las propiedades mecánicas como hemos comentado, debido a la formación de una solución sólida en la matriz de hierro que, sin embargo, reduce el alargamiento de los materiales.

El comportamiento de los materiales con gradiente de composición, funcional o estructurados como hemos venido llamando a los aceros sinterizados FG2S, tiene una resistencia a la tracción normalmente intermedia entre los valores de los materiales de los componentes, un límite elástico superior al

material más blando, el INT 20, y un alargamiento próximo al menor, es decir, el material más resistente, el 35MoEXT, limita el alargamiento de los materiales con gradiente.

Figura 6.16. Comparación Curvas de tensión-deformación del acero FG2S 30 y los aceros que lo componen.

Este comportamiento es una cualidad más atribuible a las ventajas de la segregación o gradación de la composición en los aceros sinterizado: logrando aumentar la rigidez, el límite elástico, en comparación los aceros sinterizados homogéneos con composición total equivalente (Torralba et al. 1995).

6.2.4 Resistencia a Tracción

La resistencia a tracción de los materiales fabricados es la propiedad que mejor indicador del rendimiento de las operaciones de fabricación comparado con los materiales de partida y la bibliografía existente.

Los resultados de la resistencia a tracción de los materiales diseñados en esta investigación de la investigación son muy diversos y buenos indicadores de la influencia de los elementos de aleación en la resistencia.

Se puede ver en la Figura 6.17 la amplitud de valores de resistencia, algunos de los cuales menores que el material que se emplea sin elementos de aleación, el INT 20, materiales que tienen un rendimiento bajo de las operaciones de fabricación en las condiciones que se han seguido en el procedimiento experimental que se ha diseñado en esta investigación.

Este mapa de resultados puede ser útil para orientar los trabajos de futuras investigaciones o de soporte para la validación de modelizaciones numéricas.

En comparación con la bibliografía existente, sólo en los materiales homogéneos, los 35MoEXT (Candela et al. 2001), los valores de la resistencia resultantes son ligeramente menores pero coherentes, puesto que las

densidades obtenidas en esta investigación son menores que las de la bibliografía, aspecto fundamental en los materiales sinterizados como ya se ha señalado en las características de la tecnología de metalurgia de polvos.

Las otras fuentes bibliográficas con las que comparar estos resultados, como para otras propiedades, son los valores de los aceros sinterizados con composición total equivalente (Torralba et al. 1995).

Figura 6.17. Resistencia a Tracción de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.

La dureza superior en la superficie de las piezas puede ser otro indicador añadido, junto a una mayor rigidez, que justifique el empleo del proceso de concentración de elementos que se desarrolla en esta investigación.

Se puede ver a continuación un análisis de la influencia de los elementos de aleación.

6.2.4.1 Serie cobre

Los resultados de la influencia del cobre en la resistencia que se pueden ver en la Figura 6.18, son dispares; es necesario añadir un 3 % de cobre para que la resistencia a tracción de los aceros 35MoEXT no se vean penalizados por el proceso de concentración de elementos. Esta composición en concreto, la FG2S 30, tiene unos resultados muy buenos de resistencia, dureza, límite elástico... que destacan el proceso de fabricación que se describe en esta investigación para los aceros sinterizados.

Figura 6.18. Influencia del cobre en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.

6.2.4.2 Serie níquel

La influencia del níquel en la resistencia de los materiales con gradiente de composición no se puede considerar positiva como se puede ver en la Figura 6.19. Los resultados de compatibilidad diseñada las composiciones de aceros sinterizados con adición de níquel indican que la interfase entre el material INT 20 y el 35MoEXT 0X debe una transición distinta; se puede pensar que las variaciones dimensionales antagónicas (dilatación del INT 20 y contracción del 35MoEXT 0X a causa del níquel) generan unas tensiones internas en la interfase en detrimento de la resistencia del conjunto, como se pudo analizar de la variación dimensional.

Figura 6.19. Influencia del níquel en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.

A tenor de estos resultados, parece necesario modificar las condiciones de fabricación para aumentar el rendimiento del níquel en la aleación como puede ser: una interfase con una transición de composición más gradual, un material interior de la pieza con una variación dimensional más parecida al material exterior, con un comportamiento similar, unas condiciones de sinterización diferentes que reduzcan las tensiones internas y la porosidad secundaria existente debido a la baja difusividad del níquel en la matriz de hierro, como la atmósfera de sinterización, rampas de calentamiento y enfriamiento, por ejemplo.

Recordemos que el níquel es un elemento que se investiga sustituir por su toxicidad y volatilidad en el precio.

6.2.4.3 Serie cobre-níquel

Los aceros sinterizados al molibdeno con cobre y níquel son los que poseen las mejores propiedades mecánicas respecto a estos elementos de aleación por separado (Candela et al. 2005, Candela et al. 2001, Candela et al. 1999, Torralba et al. 1995). Recordemos que el cobre difunde rápidamente en la red del hierro mientras que el níquel difunde lentamente; una menor porosidad generada, al finalizar la sinterización, evita el deterioro de las propiedades mecánicas que proporciona la solución sólida de estos elementos de aleación.

En la Figura 6.20 se presentan los resultados obtenidos los aceros investigados con cobre y níquel. Los mejores resultados se han obtenido en el acero sinterizado FG2S 22 con la composición elemental de 2 % de cobre y 2 % de níquel en el material de la zona exterior; igual para el acero sinterizado homogéneo 35MoEXT 22.

Figura 6.20. Influencia del cobre-níquel en la resistencia a tracción de los materiales FG2S.

Las especies de esta composición química, la que combina el acero 35MoEXT 22 con el acero INT 20 tienen un excelentes resultados, los cuales superan la satisfacción de los objetivos planteados en los inicios de esta investigación. El objetivo de fabricar piezas sanas, sin grietas y fisuras, sin distorsiones que deformen la forma original de las piezas, se ha alcanzado superando las expectativas que se habían proyectado; comprobando que se pueden reducir al mínimo las composiciones necesarias para la transición de composición material se pueden diseñar combinaciones de aceros con composiciones químicas diferentes que soporten los requerimientos específicos de su posición en la pieza, entiéndanse dureza en la superficie y resistencia mejorada.

Las curvas resultantes del ensayo de tracción para estas especies se pueden comparar en la Figura 6.21, el comportamiento mecánico del acero sinterizado con gradiente funcional FG2S 22 podríamos decir que se parece más al acero sinterizado al molibdeno de partida, 35MoEXT 22, que al acero sinterizado menos aleado.

En esta figura, se puede observar como la combinación de aceros permite reducir la deformación a la tensión de 300 MPa y a 400 MPa tiene el mismo comportamiento que el material con más elementos de aleación.

Figura 6.21. Curvas del ensayo de tracción de aceros con 2 % Cu + 2 % Ni.

Desde el punto de vista de refuerzo del acero INT 20, se puede decir que aumentamos el límite elástico del material, la rigidez, y también la dureza de las piezas cuando combina con otros aceros más resistentes.

6.2.5 Alargamiento

El comportamiento dimensional de los materiales frente a las tensiones soportadas es necesario conocerlo por varios motivos: la rigidez que tiene el material que conlleva a una estabilidad dimensional durante el esfuerzo y por otro lado, la capacidad de absorción de energía ligada a la deformación plástica frente a los impactos, es decir, su tenacidad. En este tipo de aceros sinterizados de baja aleación, cuanto más resistente es el acero, menor alargamiento.

En las anteriores curvas del ensayo a tracción de las probetas se ha podido apreciar este comportamiento: se aumenta la resistencia en detrimento de la deformación plástica resultante.

Los alargamientos resultantes de este ensayo son los que se muestran en la Figura 6.22. Alargamiento de los materiales sinterizados, según composición del material exterior. Figura 6.22 y como se puede apreciar el acero INT 20 tiene un alargamiento porcentual destacado respecto de los otros materiales fabricados. Estos alargamientos son similares a los correspondientes con la bibliografía existente (Höganäs 1997, Candela et al. 2001).

Figura 6.22. Alargamiento de los materiales sinterizados, según composición del material exterior.

En el análisis de esta propiedad se reconoce que los resultados obtenidos no han cumplido con las expectativas puestas en los alargamientos pronosticados. En la hipótesis inicial se esperaba que los valores de los alargamientos de los materiales con gradiente funcional estuviesen entre los valores de los materiales de partida y no hay sido así. Aunque también se puede ver que, en los materiales que no presentan tensiones internas debidas a las variaciones dimensionales diferenciales contrarias, los

alargamientos de los materiales con gradiente de composición son ligeramente superiores, en el caso

Estos resultados invitan a modificar el diseño del procedimiento experimental en busca de un aumento de los alargamientos obtenidos.

A continuación se pueden ver la influencia de los elementos de aleación en los resultados del alargamiento producido.

6.2.5.1 Serie cobre

La adición de cobre en los aceros sinterizados produce una solución sólida que incrementa las propiedades mecánicas como ya se ha comentado. Un aumento del carbono también produce un incremento de las resistencias y, como se dijo en los párrafos anteriores, una reducción del alargamiento. La adición de molibdeno también contribuye en el mismo sentido a un aumento de resistencia y reducción de la deformación.

Comportamiento de los aceros que es el habitual en cuanto se añaden elementos de aleación que dificultan el movimiento de dislocaciones por endurecimientos por solución sólida y por formación de microestructuras más resistentes como son bainitas y martensitas; las cuales se pueden ver en el capítulo siguiente: metalografía. Los resultados de la serie 35MoEXT X0 que se pueden ver en la Figura 6.23 son coherentes con todos estos argumentos: se aumenta el porcentaje de cobre, entonces aumenta la resistencia mecánica y se reduce la deformación. Sin embargo, los resultados de los alargamientos existentes en bibliografía son ligeramente mayores (Candela et al. 2001).

Los alargamientos de la serie de aceros FG2S X0, en los que se incorpora el cobre en la capa dura 35MoEXT, son ligeramente mayores que los alcanzados por los materiales de refuerzo. Comparados con los datos de los aceros sinterizados de composición total equivalente (Torralba et al. 1995), estos aceros son más rígidos, el doble aproximadamente.

Figura 6.23. Influencia del cobre en el alargamiento de los materiales FG2S.

Estos resultados permiten confirmar la fabricación de gradientes de composición en los aceros como un método de modificación de la propiedad de alargamiento; de manera similar se comportan algunos materiales compuestos, lo que sirve de analogía para una futura línea de investigación.

6.2.5.2 Serie níquel

La influencia del níquel en los aceros con gradiente de composición que hemos fabricado según el procedimiento experimental es negativa. Los resultados que se muestran en la Figura 6.24 son coherentes con las propiedades mecánicas que resultan de la sinterización de estos materiales: aceros sinterizados con tensiones internas que reducen las capacidades de estos aceros, como hemos podido ver en las propiedades mecánicas de resistencia a tracción y alargamiento.

Los aceros sinterizados FG2S 0X (con adicción de níquel) tienen tensiones internas producidas por la dilatación del acero durante la sinterización, principalmente por efecto del hinchamiento del cobre, y por la contracción del acero al molibdeno con níquel compactado, 35MoEXT 0X, en la misma etapa de sinterización.

Figura 6.24. Influencia del níquel en el alargamiento de los materiales FG2S.

Por lo tanto, son estas tensiones internas las que se piensa que causan el comportamiento tan pobre de estos aceros FG2S 0X. Una solución para la restauración de estos aceros es un tratamiento de relajación de tensiones; sin embargo, estas operaciones secundarias no son objeto de estudio de esta investigación y se proponen para futuros trabajos de investigación.

6.2.5.3 Serie cobre-níquel

Los alargamientos de los aceros al molibdeno con gradiente de composición con las dos combinaciones de cobre y níquel estudiadas presentan resultados dispares como se puede ver en la Figura 6.25.

Una de las combinaciones, El acero FG2S 22, presenta un alargamiento mayor que el acero 35MoEXT 22 de refuerzo; este FG2S 22 es un material con buenas propiedades mecánicas como ya hemos comentado en el análisis de la resistencia de la serie cobre-níquel y en el análisis de la Figura 6.21, en el que se avanzaba los alargamientos menores de los aceros con molibdeno y mayor contenido en carbono y como la combinación del INT 20 y del 35MoEXT 22, acero sinterizado con gradiente de funcional, tiene un alargamiento ligeramente mayor por la incorporación de un acero con mayor alargamiento.

Figura 6.25. Influencia del cobre-níquel en el alargamiento de los materiales FG2S.

Un aumento del níquel en el acero con molibdeno no ha contribuido a un aumento del alargamiento como se diseñaba inicialmente en el procedimiento experimental, y se argumentaba también en el apartado anterior.

La combinación de materiales en el acero FG2S 24 reduce el alargamiento de los aceros de partida, principalmente debido a las tensiones internas que soporta el entorno de la interfase. Las cuales son originadas por las opuestas variaciones dimensionales de los materiales durante la sinterización.

Recordemos que este comportamiento puede ser objeto de futuras investigaciones: relajación de tensiones por un tratamiento térmico de aceros con gradiente funcional.

6.3 Análisis Metalográfico

6.3.1 Materias primas: los polvos metálicos

Entre las características más importantes de los polvos se encuentran la composición, tamaño, forma y granulometría de la partícula, densidad aparente, velocidad de flujo, compresibilidad y superficie específica.

Estos valores se han presentado en el capítulo de materiales y son normalmente suministrados por el fabricante y suministrador de los polvos.

La contribución de este apartado de metalografía de los polvos metálicos es principalmente justificativa de otras propiedades como la porosidad o la microestructura; ésta

En la Figura 6.26 se observa la geometría y tamaño de los polvos atomizados de hierro y los prealeados de Fe - 3.5 % Mo. Por una parte, los polvos de hierro se ven más deformables que los polvos MSP que tienen un aspecto duro y frágil, véase la partícula gris angulosa de la Figura 6.26.b), esta dureza infiere menor compresibilidad y densidad al compacto.

Figura 6.26. Fotografía SEM de los polvos mezclados: composiciones a) INT 20 y b) 35MoEXT 30.

En las dos imágenes de la figura pueden verse partículas con forma más redondeadas correspondientes al cobre que tienen incorporado los materiales fabricados en composición, esta forma facilita la fluidez de los polvos y la compresibilidad.

De tal manera que, los materiales 35MoEXT XX, y en concreto la composición con un 3 % de cobre que vemos en la figura, son polvos metálicos denominados híbridos, puesto que se mezclan dos tipos de polvos: prealeados (el polvo de hierro con un 3,5 % de molibdeno) y mezcla de polvos elementales.

Por lo tanto, los polvos del material INT 20 con hierro atomizado, cobre y carbono en un 0,3 %, son más compresibles y tendrán menor porosidad de compactación que los polvos híbridos con partículas prealeadas de hierro con un 3,5 % de molibdeno; estos tienen un comportamiento más rígido y frágil que se conserva hasta la resistencia última a rotura, como se verá en la fractografía de las superficies generadas en el ensayo a tracción.

6.3.2 Porosidad

La porosidad que presentan las piezas tiene básicamente dos orígenes: la porosidad principal se corresponde con los huecos residuales de la operación de compactación y también puede aparecer una porosidad durante la sinterización por las vacantes de los mecanismos de difusión de los elementos, como ya se ha mentado, el efecto Kinkerdall. Inicialmente, los polvos metálicos tienen una densidad aparente que aumenta durante la compresión: en este momento se reducen los huecos y los que permanecen reducen la densidad en verde del compacto desde la teórica del material.

Esta porosidad se puede reducir en posteriores operaciones con presión y temperatura hasta prácticamente su eliminación, procesos que pueden aumentar los costes de fabricación de tal manera que sea necesario un análisis de rentabilidad.

En la **Figura 6.27** se puede apreciar la influencia de la porosidad en los aceros sinterizados y como las operaciones de reducción de la porosidad pueden aumentar la densidad real hasta la teórica de los aceros sólidos. Las siguientes operaciones permiten aumentar la densidad y reducir la porosidad en los tramos que se pueden distinguir la figura:

Tramo a.- compactación y sinterización.

Tramo a'.- compactación en caliente.

Tramo b.- compactación, sinterización, recompactación y resinterización.

Tramo c.- Forja en caliente de sinterizados.

Figura 6.27. Influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados (Höganäs 1997)

6.3.2.1 Porosidad de los materiales con gradiente de composición FG2S.

Durante la compactación se reducen principalmente los huecos de los materiales en forma de polvo y aumenta la densidad en las etapas que se ha comentado.

La operación de compactación es la más singular del procedimiento experimental de esta investigación y también la más delicada y complicada cuando se fabrican los materiales con gradiente de composición. El llenado de la matriz con los polvos es una operación que se puede casi denominar como colocación de partículas, el espesor de las capas depende del llenado de los polvos porque estas partículas no fluyen como un líquido, su desplazamiento horizontal es limitado. Si no hay una buena distribución horizontal, la compactación puede no ser homogénea y las presiones de compactación resultantes pueden ser heterogéneas y con ellos las densidades de compactación.

La compresibilidad de los polvos metálicos, de las materias primas de los aceros sinterizados, también influye en la porosidad que se mantiene durante la compactación. El estado tensional de los esfuerzos de compactación depende del punto de la pieza, con ello la deformación de estos materiales, por esto, hay que considerar la compresibilidad relativa de los materiales: para el mismo estado tensional, un material puede estar con estado plasticidad mientras que el más resistente puede estar en deformación elástica, lo que no aumenta la densidad de este material más resistente.

Además, se ha visto en el apartado 6.2.1 que la porosidad en las piezas con gradiente de composición también está estructurada y relacionada con la compresibilidad de los polvos (Thomazic et al. 2010), como se puede ver en la Figura 6.28:

Figura 6.28. Distribución de la porosidad relacionada con la composición de los polvos en el acero FG2S 30

En esta figura se puede observar como la porosidad de los extremos es mayor que la porosidad que presenta el material interior INT 20, coincidiendo con que en los extremos de la pieza el material 35MoEXT tiene una dureza mayor y una menor compresibilidad.

El mismo efecto de distribución de porosidad a causa de la compresibilidad de las partículas de la materia prima de los aceros se puede ver en la Figura 6.29.

Figura 6.29. Gradiente de porosidad y densidad correlacionada del FG2S 22

La dureza de las piezas es mayor en la superficie que en el interior, debido fundamentalmente a la composición de los aceros y a pesar de tener una menor densidad en la superficie, como se ha dicho, debido a la compresibilidad.

6.3.2.2 Porosidad de la serie cobre

La adición de cobre en las materias primas de los aceros sinterizados facilita la sinterización en fase líquida. Esto se traduce, como se ha comentado anteriormente, en una reducción de la porosidad del sinterizado de acero, disminuyendo el tamaño y redondeando la forma de los poros, una porosidad secundaria debida a la fusión del cobre mezclado que resulta fácilmente identificable en todos los materiales con gradiente de composición, ya que el INT 20 lleva un 2 % de este elemento.

En la Figura 6.30 se puede ver la influencia del cobre en la porosidad: cuanto más cobre se añade la distribución de los poros es más homogénea; esto significa que los grandes huecos, poros residuales de compactación, se diseminan en poros más pequeños en las áreas cercanas al cobre.

Este efecto se puede ver en las dos colecciones de materiales: los FG2S con gradiente de composición y en los homogéneos 35MoEXT de la figura: los huecos de las composiciones con menos cobre son mayores que los huecos con más cobre; el incremento de cobre reduce el tamaño de los grandes poros residuales del proceso de compactación.

Figura 6.30 Porosidad de los aceros sinterizados FG2S X0 Y 35MoEXT X0: serie cobre.

Recordemos que las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados con gradiente funcional mejoran con el aumento de cobre hasta un 3 %.

6.3.2.3 Porosidad de la serie níquel

La influencia del níquel en la porosidad está relacionada con el aumento de la densidad de la matriz de hierro en su transformación en fase austenítica y con el efecto Kinkerdall por su baja difusividad en la misma matriz. Es decir, el níquel difunde lentamente en la matriz de hierro y donde está concentrado estabiliza la austenita, la fase más densa del hierro.

El aumento de níquel mejora las propiedades mecánicas por solución sólida sustitucional. Se puede ver en la Figura 6.31 que no hay una evolución clara de la contribución del níquel en la porosidad. Este no contribuye a redondear los poros como lo hacía el cobre; el níquel no favorece una sinterización en fase líquida, como pueden hacerlo el cobre y el molibdeno.

En una proporción menor, favorece la porosidad secundaria por difusión del hierro, agujereando algunos granos de la red cristalina del acero.

La colección de materiales con gradiente funcional sí evidencian una porosidad graduada, mayor en la zona de 35MoEXT de los FG2S, como se puede ver en la Figura 6.31.

Figura 6.31 Porosidad de los aceros sinterizados FG2S 0X Y 35MoEXT 0X: serie níquel.

En los materiales con gradiente de composición los esfuerzos de la dilatación del material INT 20 reducen la capacidad de contracción y densificación por el níquel; por el mismo motivo, no se favorece la reducción de la porosidad de la fase dura por estos mecanismos.

La influencia del níquel se hace más presente en la mejora de las propiedades mecánicas por solución sólida que en la porosidad de los materiales monolíticos.

6.3.2.4 Porosidad de la serie cobre-níquel

La combinación de los elementos cobre y níquel en los aceros sinterizados al molibdeno mejora sus propiedades mecánicas.

Figura 6.32. Porosidad de los aceros sinterizados FG2S XX Y 35MoEXT XX: serie cobre-níquel.

La porosidad de estos materiales es baja, del orden del 8 %. La sinterización en fase líquida del cobre favorece la reducción y esferoidización de los poros, y con ello, una mejoría en las propiedades mecánicas.

6.3.3 Microestructuras

Los resultados de los ensayos caracterizan las propiedades de los aceros más útiles para el diseño de piezas con estos materiales; sin embargo, la metalografía es el método más fiable y robusto para identificar las formas y tamaños de los poros, las fases y los constituyentes de los aceros sinterizados.

En las siguientes figuras se pueden ver ejemplos de las micrografías que se han obtenido de la interfase de los aceros sinterizados que se han fabricado en esta investigación, los FG2S, mediante microscopía óptica (LOM) y electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 6.33 se puede ver un buen ejemplo de las microestructuras de los materiales que se han logrado fabricar: el acero sinterizado FG2S 30. Consecuencia del método de fabricación descrito en el procedimiento experimental diseñado, el contacto de los materiales está muy bien definido, no es difuso. En la interfase se puede identificar claramente una línea que separa los materiales, las composiciones químicas, las propiedades, las capacidades o las funcionalidades que ofrecen estos materiales según el área donde se evalúa. Y a la vez hay una continuidad de unión metalúrgica, la unión de los granos no distingue un material de otro.

En esta figura hay combinadas dos micrografías con dos aumentos del mismo material, aproximadamente 750X y 170X aumentos.

Se pueden distinguir en esta Figura 6.33:

- la interfase definida que separa los materiales,
- en la parte superior de la interfase el material duro 35MoEXT 30,
- en la parte inferior el material blando INT 20 y
- la porosidad como pequeñas áreas negras.

Se pueden ver también dos marcas de dureza dentro de los cuadrados rojos. La marca mayor identifica la parte más blanda y la marca menor (en la zona marrón clara) la parte más dura.

Figura 6.33. Interfase del acero sinterizado FG2S 30 a diferentes aumentos. Ataque Nital 4 %.

En color marrón claro, en la zona por encima de la interfase, se pueden ver gran cantidad de granos más pequeños que los de la zona inferior. Como hemos dicho, son granos con mejores propiedades mecánicas correspondientes a las martensitas y bainitas que los elementos de aleación como el molibdeno favorecen su templabilidad aún en enfriamientos lentos, como se explicó en el capítulo de aceros de baja aleación. Estas dos fases son las más resistentes del acero e incrementan las propiedades mecánicas como hemos podido comprobar en el análisis de resultados.

En la imagen ampliada, Figura 6.33.b, se puede apreciar la forma de poros más pequeños y redondeados por efecto del cobre en la sinterización en fase líquida.

La zona por debajo de la interfase está poblada de grandes granos blancos con bordes de grano más oscuros; este material es el INT 20 que tiene hierro, cobre y carbono. Con estos elementos las fases estables para un enfriamiento en horno es la perlita donde hay más carbono (bordes de grano) y la ferrita. En esta figura es difícil apreciar las aureolas de cobre que recubren los granos de ferrita, pero se pueden ver con más claridad en la siguiente Figura 6.34.

En esta figura, se han compuesto dos imágenes del acero INT 20 obtenidas con dos equipos diferentes: LOM y SEM. Se pueden identificar muy bien los granos de ferrita, sus bordes grano, exudaciones de cobre libre o poros. Imagen que se va a repetir en todos los materiales FG2S XX debido que todos están compuestos por este material en su parte media.

Figura 6.34. Imágenes SEM y LOM de la zona interior del material FG2S. Ataque Nital 4 %.

La imagen con menor resolución del microscopio óptico tiene unos colores muy llamativos que no los habituales de una micrografía de ferrita con aureolas de cobre, los colores verdes del interior de los granos de ferrita y los rosas de los bordes de grano son ocasionados por la limpieza con jabón y alcohol; sin embargo, este efecto es muy útil para su identificación.

En la Figura 6.35 se observa una imagen SEM del contacto entre los aceros 35MoEXT 30 e INT 20, aquello que venimos llamando la interfase del acero con gradiente funcional FG2S. Los carburos de molibdeno presentes en la matriz de bainita y martensita, aumentan la dureza del material 35MoEXT 30,

corresponden según el diagrama Fe-3.5Mo-C (Olschewski, Barrow) con la especie M_6C .

La orientación relativa de los carburos facilita la identificación de las matrices de bainita y martensita; la matriz de bainita presenta carburos paralelos en el grano, mientras que la matriz de martensita presenta los carburos formando ángulos de 60 grados.

Figura 6.35. SEM de la interfase del acero sinterizado FG2S. Ataque Nital 4 %.

En la interfase se puede ver la continuidad de la unión metalúrgica de los granos con diferente composición. Se puede decir que en vez de tener un acero sinterizado con un microestructura heterogénea aleatoria, se tiene una microestructura heterogénea ordenada, estructurada o con gradiente funcional como puede ser este acero sinterizado FG2S.

6.3.3.1 Microestructuras de la serie cobre

La influencia del cobre en la microestructura de los aceros FG2S X0 (X = 1, 2, 3 y 4 % de Cu) se puede apreciar en las fotomicrografías de la Figura 6.36. En estas micrografías se identifica fácilmente el contacto entre los materiales combinados (por encima el acero INT 20 y debajo de la interfase el 35MoEXT X0) y se comprueba que la unión metalúrgica es buena, sin fisuras o grietas que debiliten la unión de los granos al añadir cobre en el acero 35MoEXT.

Se puede ver en esta figura que el incremento del porcentaje de cobre en el acero 35MoEXT X0 se traduce en un aumento de los granos marrón oscuro que se corresponden con granos de bainita, los marrones claro son granos de martensita que reducen su proporción. Es el acero FG2S 30 el que mejores resultados ofrece; en la fotomicrografía del Acero FG2S 40 con más cobre, ya se pueden observar grandes granos de cobre elemental que reducen las propiedades mecánicas.

El acero INT 20 no modifica su microestructura en toda la serie cobre, sólo se diferencian en la severidad del ataque y la homogeneización de los elementos carbono y cobre.

Figura 6.36 Interfase del acero FG2S X0. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT X0. Ataque Nital 4 %.

6.3.3.2 Microestructuras de la serie níquel

La influencia del níquel en los aceros sinterizados FG2S 0X se puede apreciar en las fotomicrografías de la Figura 6.37: la microestructura más bainítica, a causa del molibdeno, en el 35MoEXT 01 con menos níquel de la serie, comienza a cambiar granos de bainita por granos de austenita con el incremento de níquel, hasta la composición del 4 % de níquel en el 35MoEXT04.

En el análisis de resultados de la serie níquel se ha discutido sobre la merma de propiedades en la combinación de aceros en los FG2S.; esta disminución de propiedades se ha atribuido a las tensiones internas ocasionadas por la variación dimensional diferencial de los dos materiales combinados: el acero del interior INT 20, dilata por efecto del cobre y el acero 35MoEXT 0X se contrae por efecto del níquel y la ausencia de cobre. Sin embargo, se puede observar que la unión metalúrgica es buena, sin fisuras o grietas que evidencien una incompatibilidad de las composiciones combinadas.

La combinación con peores resultados es la del acero FG2S 02 en su micrografía de la Figura 6.37 se puede apreciar que predomina los granos de bainita con áreas de austenita ricas en níquel y una porosidad de un 10 % aproximadamente

El acero INT 20 no modifica su microestructura en toda la serie níquel, sólo se diferencian en la severidad del ataque y la homogeneización de los elementos carbono y cobre.

Figura 6.37 Interfase del acero FG2S X0. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT X0. Ataque Nital 4 %.

6.3.3.3 Microestructuras de la serie cobre-níquel

La combinación de los elementos cobre y níquel en los aceros sinterizados al molibdeno mejora sus propiedades mecánicas, hecho tan conocido como que los fabricantes de polvos metálicos ofrecen unas aleaciones definidas con estos elementos químicos.

Las microestructuras resultantes de la combinación de los aceros con molibdeno, cobre y níquel y el acero INT 20 se pueden ver en la Figura 6.38.

Se puede comprobar en la misma figura que el contacto, la unión metalúrgica, entre los aceros es buena, sin fisuras o grietas que evidencien una incompatibilidad de las composiciones combinadas.

Los resultados de las propiedades mecánicas analizadas son muy buenos según lo publican otros trabajos, sin embargo, el acero estructurado con la aleación de mayor porcentaje de níquel tiene unas propiedades menores que las esperadas, reducción que puede ser ocasionada por las tensiones internas.

Las fases presentes en estas microestructuras son una combinación de las anteriores: ferritas y perlitas con cobre libre en el material INT 20 y bainitas, martensitas y austenita rica en níquel en los materiales 35MoEXT 2X.

El acero INT 20 no modifica su microestructura en toda la serie níquel, sólo se diferencian en la severidad del ataque y la homogeneización de los elementos carbono y cobre.

Figura 6.38 Interfase del acero FG2S XX. Microestructuras de los aceros INT 20 y 35MoEXT XX. Ataque Nital 4 %.

6.3.4 Fractografía

6.3.4.1 Análisis SEM de la fractura.

El análisis de la fractura de los aceros sinterizados estudiados muestra los comportamientos esperados en estos materiales: rotura frágil en el acero con molibdeno, los 35MoEXT XX, y dúctil en el acero sinterizado INT 20, más blando.

En la Figura 6.39 se puede ver una rotura frágil transgranular en Figura 6.39.a) junto con unos huecos en menor cantidad de la deformación dúctil del acero sinterizado 35MoEXT30 (Candela et al. 1999). La fractura dúctil de acero INT 20 se puede observar en la Figura 6.39.c): grandes deformaciones plásticas de los huecos, completamente diferentes a la del material duro.

En las Figura 6.39.b y Figura 6.39.d, se puede ver la fractura del acero FG2S 30 a distintos aumentos, concretamente la zona del contacto de los aceros combinados. Se puede identificar en estas imágenes el diferente comportamiento dúctil y frágil de las fases que componen el FG2S 30: en la Figura 6.39.d, el acero INT 20 a la izquierda de la imagen y a la derecha el más duro y frágil, el 35MoEXT 30.

Figura 6.39. Fractografía: a) fractura frágil transgranular en el acero EXT, b) acero frágil intergranular con huecos en el acero sinterizado EXT, c) fractura dúctil con cuellos huecos en el acero INT y d) fractura dúctil-frágil en la interfase del acero FG2S.

Figura 6.40. Huecos intragranulares en la probeta FG2S 03 exterior

En esta Figura 6.40. Huecos intragranulares en la probeta FG2S 03 exterior. En esta Figura 6.40 se puede ver la generación de huecos intergranulares, este tipo de deformación plástica se le puede atribuir a la plasticidad que los materiales con baja densidad tienen y en su rotura se forman microhuecos en los cuellos formados de los contactos de las partículas. (Candela et al. 1999).

6.4 Resultados del Ecodiseño de acero FG2S

Los resultados obtenidos en la auditoría ecológica con la herramienta EcoAudit del programa GRANTA - CES Edupack, representan como el ecodiseño y la fabricación de materiales con gradiente de composición o gradiente funcional permiten la fabricación de piezas con menor impacto ambiental.

La herramienta Ecoaudit permite calcular, de manera aproximada, la huella ecológica de un producto en su ciclo de vida: la energía empleada y la huella de carbono.

La huella ecológica de los materiales con gradiente de composición fabricados en este trabajo de investigación se ha calculado para las fases de materiales y de método de fabricación, el resto de las fases queda por determinar en cuanto se defina el producto, su uso, transporte, reciclaje, etc.

El método de fabricación es el mismo, tecnología pulvimetalúrgica para los tres materiales estudiados: INT 20, FG2S 20 y 35MoEXT 30; las tres composiciones con un 2 % mínimo de cobre en toda la pieza. Por lo tanto esta fase de fabricación coinciden los impactos de las tres composiciones pues depende del método de fabricación principalmente.

La composición química del material es la que determina el impacto ambiental del material en esta fase inicial de diseño. La obtención de los elementos tiene una energía incorporada, una huella de carbono asociada y un consumo de agua fresca como principales indicadores de impacto de la fabricación de los elementos con los que se ajustarán las composiciones de los materiales.

En los anexos se pueden consultar las hojas de los elementos empleados en este trabajo de investigación con los datos más relevantes y necesarios para el análisis de impacto ambiental que emplea la herramienta EcoAudit.

La estimación de costes se ha calculado sobre el coste de ahorro de material con los datos de precios de material de mercado.

6.4.1 Auditoría Ecológica

Los resultados obtenidos en la auditoría ecológica con la herramienta EcoAudit del programa GRANTA - CES Edupack, demuestran que el ecodiseño y la fabricación de materiales con gradiente de composición o gradiente funcional. Y permiten la fabricación de piezas con menor impacto ambiental.

Los materiales comparados INT20, el FG2S 20 y el 35MoEXT 30 coinciden en la forma de fabricación por pulvimetalurgia. Se puede observar en la Figura 6.41 que el FG2S, material con gradiente funcional, tiene un menor consumo de energía que el acero de baja aleación 35MoEXT30.

Figura 6.41. Consumo de energía de los materiales en las fases del ciclo de vida.

Sucede de igual forma con la emisión de gases contaminantes inherentes a la producción y dependientes también del material empleado.

En la Figura 6.42 se puede apreciar la huella de carbono del FG2S es menor que el material homogéneo con la misma dureza, por ejemplo.

Figura 6.42. Huella ecológica de CO₂ de los materiales en las fases del ciclo de vida.

6.4.2 Impacto Económico del Acero con Gradiente de Composición

La fabricación de piezas de acero sinterizado con control local de la composición permite diseñar piezas con los materiales que respondan a los esfuerzos solicitados. De manera que se puede evitar el uso de elementos químicos de refuerzo en puntos donde no se requiere.

Esta innovación en el proceso requiere de una modificación de la operación de compactación. Esta operación es de las que tienen un menor coste en el proceso pulvimetalúrgico frente a los costes de la materia prima y de las inversiones en maquinaria (Barradas Martinez 2004, Powder 2000).

En esta línea de trabajo, un cambio se produciría en la estructura de costes del proceso: se trasladarían los costes de materia prima, de materiales, a los costes de maquinaria, utillaje y tiempo de operación muy relacionados entre sí con el tamaño de los lotes de producción necesarios, pero son costes financieros y recursos locales (intrínsecos). Una primera consecuencia de esta reestructuración de los costes es una mayor autonomía respecto de la materia prima (que puede ser incluso materia catalogada como crítica) que tiene menos peso.

Tabla 6.1 Costes de la materia prima: polvo de metal. Elaboración propia

Costes de la materia prima				
Interior	€/kg	%w	11	€/kg INT
Iron Powder < 50 um	10	98%	9,8	€/kg INT
Copper powder < 150 um	60	2%	1,2	€/kg INT
Exterior	€/kg	%w	21,65	€/kg EXT
Iron Powder < 50 um	10	93,5%	9,35	€/kg EXT
Copper powder < 150 um	60	3,0%	1,8	€/kg EXT
Molybdenum powder < 50 um	300	3,5%	10,5	€/kg EXT

El resultado de la innovación se puede ver una aproximación de los ahorros de costes de material cuando se sustituye por un material más económico o se concentra con un gradiente de composición que aumente el rendimiento de la materia prima, los polvos metálicos.

Figura 6.43. Coste y descuento relativo a la sustitución de material INT 20 en la pieza de 35MoEXT 30.

Este resultado es el que se pretende alcanzar con el ecodiseño, la economía circular y la estrategia de materias primas impulsada por la comisión europea (Comisión Europea, 2016, Comisión Europea, 2011)

7 CONCLUSIONES

La combinación FG2S de dos aceros con distinta composición y en una geometría definida ofrece propiedades con gradiente funcional. Estudiando la compatibilidad de las composiciones se pueden producir piezas con propiedades que satisfagan múltiples requerimientos.

En este estudio, la combinación de los materiales dedicados es viable y destaca porque:

1. El proceso de compactación en matriz diseñado es válido para la fabricación de aceros sinterizados con gradiente funcional en una geometría definida.
2. La unión metalúrgica de los aceros sinterizados INT20 y 35MoEXT (al molibdeno) es buena, sin fisuras de sinterización y con variación dimensional admisible.
3. Las piezas no presentan distorsión o deformación tras la sinterización. El diseño de tres capas proporciona simetría en el plano con mayor área. Aunque sí se puede entender que existen tensiones residuales derivadas de la diferencia de variación dimensional durante la sinterización.
4. Se observa una variación gradual de la resistencia mecánica a lo largo del material.
5. La composición más resistente resulta menos densa que la composición más blanda que se compacta y se densifica en mayor medida.
6. Se produce un gradiente de porosidad en las piezas FG2S, debido a la diferente compresibilidad de los polvos que constituyen los materiales base y su diferente composición química que provoca diferentes mecanismos de sinterización con aparición de fases líquidas transitorias.
7. Se alcanzan durezas, que ofrece el material estructurado, un 25 % mayores que la misma composición global equivalente, es decir, comparado con los materiales que emplean los mismos aleantes sin estructurar la pieza.
8. Los resultados de resistencia del material ordenado ofrecen una mayor resistencia y rigidez similar a la que se obtiene de la regla de mezclas de los materiales compuestos. Y aumenta el límite elástico en relación a la resistencia a tracción.
9. El diseño de combinaciones de composiciones posibilita la modificación las propiedades en la pieza según requerimiento.

10. El incremento de cobre reduce el tamaño de los grandes poros residuales del proceso de compactación.
11. La huella ecológica de los materiales con gradiente es menor que los materiales homogéneos de igual dureza superficial.

8 PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN

La tecnología pulvimetalúrgica que se ha empleado para fabricar los nuevos materiales FG2S es muy flexible en cuanto a composiciones y operaciones.

A consecuencia de esto, esta nueva línea de investigación de materiales con gradiente funcional permite:

- El estudio de la compatibilidad de otras aleaciones y límites de variación dimensional.
- Generación de mapas de compatibilidad de aleaciones.
- Consecuencia del gradiente de densidad. El material superficial más duro y menos denso ofrece una porosidad mayor conveniente para **infiltraciones o tratamientos superficiales**.
- Tratamientos térmicos posteriores a la sinterización para los materiales con previsibles tensiones internas y/o mejorar las propiedades obtenidas.

9 PUBLICACIONES

El trabajo de un investigador, tan importante como su hallazgo, tiene la necesidad de su difusión y publicación. A día de hoy de los trabajos y hallazgos presentados en este documento se han presentado un póster en un congreso nacional de materiales y se ha publicado un artículo en revista de impacto internacional:

- Cisneros Belmonte, Manuel; Ruiz Román, José Manuel; Sánchez Fernández, Miguel y García Cambronero, Luis Enrique (2014). "Aceros al molibdeno sinterizados con gradiente funcional". En: "XIII Congreso Nacional de Materiales.", 18-20 Junio 2014, Barcelona. pp. 156-157. <http://oa.upm.es/36374>
- Cisneros-Belmonte, M., Ruiz-Román, J.M., Cambronero, L.E.G. (2016) "Aceros sinterizados al Mo con gradiente funcional". Rev. Metal. 52(4):e081. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.081>

10 BIBLIOGRAFÍA

AEMA., 2011. *The European Environment: State and Outlook 2010. Assessment of Global Megatrends*. Copenhagen: European Environment Agency ISBN 9789292132088.

AEMA., 2010. *El Medio Ambiente En Europa: Estado Y Perspectivas 2010 – Síntesis*. Luxemburgo: Oficina de Publicaciones Oficiales de la Unión Europea ISBN 978-92-9213-115-9.

AENOR, 2010. UNE-EN ISO 2740:2010 - Materiales Metálicos Sinterizados, Excepto Metal Duro. Probetas Para El Ensayo De Tracción. (ISO 2740:2009). *International Standards Organization*.

ASHBY, M.F., 2012. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier, 04 May 2012 ISBN 9780123859716.

BARRADAS MARTINEZ, J.A., 2004. Process-Based Cost Modeling of Tool-Steels Parts by Transient Liquid-Phase Infiltration of Powder-Metal Preforms Massachusetts Institute of Technology.

BAS, J.A., 2005. La Pulvimetalurgia Y Su Aplicación En La Industria De Automoción. *STA: Revista De La Sociedad De Técnicos De Automoción*, no. 168, pp. 34-40.

BEISS, P., 2006. Alloy Cost Optimization of High Strength Mn-Cr-Mo Steels with Kerosene-Atomized Master Alloy. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 1, pp. 07.

BERG, S., ENGSTRÖM, U. and LARSSON, C., 2012. *PM Applications: Material and Process Optimization for a Small Engine PM Connecting Rod*. The European Powder Metallurgy Association.

BLANCO, L., CAMPOS, M., TORRALBA, J. and KLINT, D., 2005. Quantitative Evaluation of Porosity Effects in Sintered and Heat Treated High Performance Steels. *Powder Metallurgy*, vol. 48, no. 4, pp. 315-322 DOI <http://dx.doi.org/10.1179/174329005X82199>.

BOULAMA, A., BRUNEL, G. and CIZERON, G., 1990. *Processes Involved during the Elaboration of Fe--Mo Alloys by Powder Metallurgy*.

BRIS CABRERA, J.L., 2006. Comportamiento Mecánico De Aceros Sinterizados De Alta Densidad., no. Tesis doctoral.

BRUNDTLAND, G.H., 1987. *Report of the World Commission on Environment and Development: "Our Common Future"*. United Nations.

CANDELA, N., et al, 2001. Mechanical Properties and Wear Behaviour of Nitrided Fe-3· 5Mo Base Sintered Steels. *Materials Science and Technology*, vol. 17, no. 3, pp. 309-314.

CANDELA, N., VELASCO, F., MARTINEZ, M. and TORRALBA, J., 2005. Influence of Microstructure on Mechanical Properties of Molybdenum Alloyed P/M Steels. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 168, no. 3, pp. 505-510.

CANDELA, N., VELASCO, F. and TORRALBA, J.M., 1999. Fracture Mechanisms in Sintered Steels with 3.5%(Wt.) Mo. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 259, no. 1, pp. 98-104.

CHAGNON, F., OLSCHESKI, G. and ST-LAURENT, S., 2001. *Sintering: Effects of Product and Process Parameters on Dimensional Stability of Sinter Hardened Materials*. The European Powder Metallurgy Association.

COBELLI, P., 2003. Development of Ultrahigh Strength Austenitic Stainless Steel Alloyed with Nitrogen. *Tesis*.

Comisión Europea,, 2016. *Research in Materials - Key Enabling Technologies - Research - European Commission*. [This is an introduction to the Research in Materials].viernes, 13 de mayo de 2016 11:41:22, Available from: http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/materials_en.html.

Comisión Europea,, 2011. **COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES ABORDAR LOS RETOS DE LOS MERCADOS DE PRODUCTOS BÁSICOS Y DE LAS MATERIAS PRIMAS**. [/ * COM/2011/0025 final */], 02/02/2011.

CORPAS IGLESIAS, F., RUIZ ROMAN, J., RUIZ PRIETO, J. and IGLESIAS GODINO, F., 2003. Effect of Nitrogen on Sintered Duplex Stainless Steels. *Powder Metallurgy*, vol. 46, no. 1, pp. 39-42 DOI <http://dx.doi.org/10.1179/003258903225010532>.

CRISTOFOLINI, I., RAO, A., MENAPACE, C. and MOLINARI, A., 2010. Influence of Sintering Temperature on the Shrinkage and Geometrical Characteristics of Steel Parts Produced by Powder Metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, no. 13, pp. 1716-1725.

DANNINGER, H., 1992a. Sintering of Mo Alloyed P/M Steels Prepared from Elemental Powders. I: Sintering Temperature and Mechanical Properties. *PMI.Powder Metallurgy International*, vol. 24, no. 2, pp. 73-79.

DANNINGER, H., 1992b. Sintering of Mo Alloyed P/M Steels Prepared from Elemental Powders. II: Mo Homogenization and Dimensional Behaviour. *PMI.Powder Metallurgy International*, vol. 24, no. 3, pp. 163-168.

DIRECTIVE, C., 1967. 67/548/EEC of 27 June 1967 on the Approximation of Laws, Regulations and Administrative Provisions Relating to the Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances. *Official Journal of the European Communities*, vol. 10, no. 16.8.

DOBLINGER, M. and DANNINGER, H., 1992. *Influence of Starting Powder Size on Sintering and Properties of Molybdenum Alloyed PM Steels*.

- DRENCHEV, J. and Jerzy J. Sobczak Ludmil Drenchev, 2013. Metallic Functionally Graded Materials : A Specific Class of Advanced Composites. *Journal of Materials Science & Technology*, no. 4, pp. 297-316 ISSN 1005-0302; 19411162.
- DUBOIS, M., LEFEBVRE, L., LEMIEUX, P. and DUSABLON, E., 2004. *Compaction of SMC Powders for High Saturation Flux Density*. ICEM.
- DUFTSCHMID, S., 1932. Schubardt: The Technical Treatment of Carbonyl Iron by the Sintering Process. *Stahl Und Eisen*, vol. 52, pp. 845-848.
- DURDALLER, C., 1971. *Furnace Atmospheres*. Hoeganaes Corporation.
- ENDO, H., 2003. Technology Trends in Sintered Structural Part. *P/M Science & Technology Briefs*, vol. 5, no. 2, pp. 21-25.
- ENGSTROM, U. and ALLROTH, S., 1986. *Horizons of Powder Metallurgy*.
- FERNÁNDEZ ELIZALDE, C.A., 1992. *Aceros Al Molibdeno Sinterizados Obtenidos a Partir De Polvos Prealeados Y De Mezcla De Polvos Elementales*. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas - Departamento de Ingeniería de Materiales.
- FRYKHOLM, R. and LITSTRÖM, O., 2013a. *Heat Treatment of Distaloy AQ—Processing Aspects and Properties Achievable*.
- FRYKHOLM, R. and LITSTRÖM, O., 2013b. *Heat Treatment of Distaloy AQ—Processing Aspects and Properties Achievable*.
- GARCÍA ÁLVAREZ, P., 2013. *Aceros Sinterizados De Altas Prestaciones Y Baja Aleación Para La Industrialización De Cubos Sincronizadores*.
- GARCÍA SÁNCHEZ, L., 2012. *Claves Metalúrgicas De La Fabricación De Espadas Con Acero De Damasco (Al-Hindi) Según El Taller Persa Medieval Del Shamshirsaz Assad Allâh De Isfahân*.
- GARG, P., PARK, S. and GERMAN, R.M., 2007. Effect of Die Compaction Pressure on Densification Behavior of Molybdenum Powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1, vol. 25, no. 1, pp. 16-24 ISSN 0263-4368. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.10.014>.
- GERMAN, R.M., 1998. *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. Wiley USA.
- GERMAN, R.M., 1984. *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ.
- GERMAN, R., 1992. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. Princeton: MPIF. 1992. 359-372. *Princeton: MPIF*, pp. 359-372.
- GIANNETTI, B.F., BONILLA, S.H. and ALMEIDA, C.M.V.B., 2013. An Emergency-Based Evaluation of a Reverse Logistics Network for Steel Recycling. *Journal of Cleaner Production*, 5, vol. 46, no. 0, pp. 48-57 ISSN 0959-6526. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.024>.

- HAMIUDDIN, M., 1983. Role of Molybdenum in Sintered Steels. *Powder Metall.Int.*, no. 3, pp. 147-150.
- HEANEY, D., SURI, P. and GERMAN, R., 2003. Defect-Free Sintering of Two Material Powder Injection Molded Components Part I Experimental Investigations. *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 24, pp. 4869-4874.
- HIRSCHHORN, J.S., 1969. *Introduction to Powder Metallurgy*. American Powder Metallurgy Institute Princeton, NJ.
- HÖGANÄS, A., 1997. Höganäs Handbook for Sintered Components. *Design and Mechanical Properties*, vol. Chapter 9 Sintered Iron-based Materials, pp. 57-58-61.
- HRÝHA, E. and DUDROVA, E., 2007. *The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System, Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Mn Distribution and Microstructure*. Trans Tech Publ.
- ISSF., 2014. *Stainless Steel in Figures 2014*. International Stainless Steel Forum ed., Belgica: .
- JIMÉNEZ, J.M., PORTAL, A.J.C., MARTÍNEZ, J.A. and MOLINA, R.C., 2000. La Espada Del Cid. *Investigación Y Ciencia*, no. 289, pp. 54-60.
- KAMDEM, Y., et al, 2010. Production of Bi-Material Tubular Structures by Powder Metallurgy. *Powder Metallurgy*, vol. 53, no. 4, pp. 274-277.
- KARLSSON, M., 2000. Iron and Steel Technology in Hispano-Arabic and Early Castilian Written Sources. *Gladius*, vol. 20, no. 1, pp. 239-250.
- KIEBACK, B., NEUBRAND, A. and RIEDEL, H., 2003. Processing Techniques for Functionally Graded Materials. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 362, no. 1, pp. 81-106.
- LARSSON, C. and ENGSTRÖM, U., 2012. High Performance Sinter-Hardening Materials for Synchronising Hubs. *Powder Metallurgy*, vol. 55, no. 2, pp. 88-91.
- LENEL, F.V., 1980. *Powder Metallurgy: Principles and Applications*. Metal Powder Industry.
- MAHAMOOD, R.M., AKINLABI, E.T., SHUKLA, M. and PITYANA, S., 2012. *Functionally Graded Material: An Overview*. Proceedings of the World Congress on Engineering, WCE 2012.
- MORTENSEN, A. and SURESH, S., 1995. Functionally Graded Metals and Metal-Ceramic Composites: Part 1 Processing. *International Materials Reviews*, vol. 40, no. 6, pp. 239-265.
- OLSCHEWSKI, G. and BARROW, D. *Dynamic Properties of Pre-Alloyed Mo-Steel Powders for High-Loaded P/M Applications*.

ORO, R., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M. and CAPDEVILA, C., 2012. Lean Alloys in PM: From Design to Sintering Performance. *Powder Metallurgy*, vol. 55, no. 4, pp. 294-301.

PASCAL, C., CHAIX, J., DORÉ, F. and ALLIBERT, C., 2009. Design of Multimaterial Processed by Powder Metallurgy: Processing of a (Steel/Cemented Carbides) Bilayer Material. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 3, pp. 1254-1261.

POWDER, M., 2000. INDUSTRY SEGMENT PROFILE SIC 33991.

RANNINGER HERNÁNDEZ, J.M., 2015. *BIODETERIORO Y OXIDACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS, FERRITICOS Y DUPLEX SINTERIZADOS*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, Noviembre 2015,.

RECIO, E., BARREIRO, A. and OCAMPO, P., 2007. Medio Ambiente Y Derecho Internacional: Una Guía Práctica.
 ISSN 978-84-690-8175-4.

RENNER, M., 2009. *Metales: El Incremento De La Producción Mundial*. Available from: http://www.relec.es/relec/index.php?option=com_content&view=article&id=303:metales-el-incremento-de-la-produccion-mundial&catid=19:sostenibilidad&Itemid=56.

ROLL, K., 1984. History of Powder Metallurgy. *AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook*, vol. 9, pp. 14-20.

RUIZ-ROMÁN, J., 1995. *La Tecnología Del Moldeo Por Inyección Del Polvos Aplicada a La Obtención Del Acero Rápido M2. Comparación Con El Proceso Pulvimetalúrgico Convencional*. Universidad Politécnica de Madrid.

RUIZ-ROMÁN, J.M., et al, 2005. Tratamiento Térmico Del Acero Inoxidable Ferrítico AISI 430L Sinterizado En Atmósfera De N₂-H₂. *Revista De Metalurgia*, vol. 41, no. Extra, pp. 269-273 ISSN 0034-8570. DOI <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.2005.v41.iExtra.1038>.

SACCAROLA, S., KARUPPANNAGOUNDER, A., SAINZ, S. and CASTRO, F., 2010. *Sintered Steels: Microstructure: Newly Developed Lean Sinter-Hardening Cr-Mo-Ni PM Steels*. The European Powder Metallurgy Association.

SCHAEFER, D.L. and TROMBINO, C.J., 2005. State of the North American P/M Industry-2005. *ADVANCES IN POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS*, vol. 1, pp. 1.

SICRE-ARTALEJO, J., CAMPOS, M. and TORRALBA, J., 2008a. Modification of Cr-Mo Low Alloyed Steels by Addition of Mn Via Mechanical Milling. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 28, no. 2, pp. 199-202.

SICRE-ARTALEJO, J., et al, 2008b. Estudio De La Degradación De Elementos Refractarios De Alúmina En La Sinterización De Aceros

Modificados Con Mn. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, vol. 47, no. 5, pp. 305-310.

STEPHENSON, T.F., KOROTKIN, M. and METCALFE, S., 2008. Lean Nickel PM Steels for High Performance Applications. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*.

TENGZELIUS, J., 2005a. *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*.

TENGZELIUS, J., 2005b. *Advances in Steel Powders for High Performance PM Parts*.

THOMAZIC, A., et al., 2010. *Fabrication of Bimaterial Components by Conventional Powder Metallurgy*.

TORRALBA, J., et al, 1995a. Caracterización De Los Aceros Sinterizados Obtenidos a Partir De Polvos Prealeados Fe-1, 5% Mo. *Revista De Metalurgia*, vol. 31, no. 1, pp. 14-22.

TORRALBA, J., et al, 1995b. Tratamientos Térmicos De Los Aceros Sinterizados Obtenidos a Partir De Polvos Prealeados Fe-1, 5% Mo. *Revista De Metalurgia*, vol. 31, no. 2, pp. 71-77.

TORRALBA, J.M. and CAMPOS, M., 2014. Hacia Las Altas Prestaciones En Pulvimetalurgia. *Revista De Metalurgia*, vol. 50, no. 2, pp. e017 DOI <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.017>.

TORRALBA, J.M., DE ORO, R. and CAMPOS, M., 2011. *From Sintered Iron to High Performance PM Steels*. Trans Tech Publ.

UNEP, 2011. Keeping Track of our Changing Environment: From Rio to Rio+20 (1992-2012). *Division of Early Warning and Assessment (DEWA), United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi*.

VALLE Y DÍAZ, F.d., 1997. *La Espada En Toledo : Exposición Homenaje a Los Históricos Gremios De Espaderos Toledanos*. F.d. VALLE Y DÍAZ ed., [Guadalajara] (sp): Fundación Centro de Promoción de la Artesanía, Mezquita de las Tornerías ISBN 8492239301.

WANG, J., UGGOWITZER, P.J., MAGDOWSKI, R. and SPEIDEL, M.O., 1998. Nickel-Free Duplex Stainless Steels. *Scripta Materialia*, 12/4, vol. 40, no. 1, pp. 123-129 ISSN 1359-6462. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00396-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00396-0).

WARZEL, R., et al, 2010. Lean Diffusion Alloyed Steel for Heat Treated Applications. *Presented at PowderMet2010 in Fort Lauderdale on June*, vol. 28, pp. 1.

World Steel Association., 2015. *World Steel in Figures 2015*. ISBN 978-2-930069-82-1.

YILMAZ, R., GÖKÇE, A. and KAPDIBAŞ, H., 2007. The Effect of Molybdenum Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Steel. *Advanced Materials Research, Materials and Technologies*, pp. 22-23.

YOUSEFFI, M., WRIGHT, C. and JEYACHEYA, F., 2000. Effect of Carbon Content, Sintering Temperature, Density, and Cooling Rate upon Properties of Prealloyed Fe-1·5Mo Powder. *Powder Metallurgy*, vol. 43, no. 3, pp. 270-274.

ANEXOS

Sinterización en Metalurgia de Polvos

La etapa de Sinterización en Metalurgia de Polvos (Ranninger Hernández 2015)

5.1 Introducción

La sinterización es la etapa más importante de la fabricación de un producto por metalurgia de polvos. Se trata de un proceso complejo, debido a los cambios y transformaciones que ocurren en un material. Los fenómenos que ocurren durante la sinterización, no sólo tienen lugar en estado sólido, sino que la sinterización puede realizarse también en presencia de fase líquida, transitoria o permanente. Actualmente la sinterización en fase líquida es uno de los métodos más interesantes para conseguir una buena densificación en la pieza y obtener mejores propiedades mecánicas.

Hay variedad de definiciones para el proceso de sinterización.

Sands y Shakespeare [89] definen la sinterización como "el calentamiento de un compacto por debajo de la temperatura de fusión del constituyente principal a fin de provocar la aglomeración entre partículas".

Según Thummler y Thomma [90], la sinterización es "el tratamiento térmico de las partículas individuales o de un cuerpo poroso, con o sin aplicación de presión externa, en el cual algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificadas por la reducción de la entalpía libre, en el sentido de las del sistema sin porosidad; a este respecto, quedan retenidas las suficientes fases sólidas para asegurar la estabilidad de la forma".

Por último, Hirschhorn [58], afirma que "la sinterización puede ser considerada como el proceso por el cual un conjunto de partículas, compactadas a una cierta presión o no compactadas, se aglomeran o unen químicamente formando un cuerpo coherente bajo la influencia de una elevada temperatura.

Resulta claro que la temperatura es el factor predominante del proceso, generalmente de $2/3$ a $4/5$ de la temperatura de fusión del componente principal. La temperatura hace que las partículas pierdan su identidad y se integren dentro de un cuerpo coherente, con una cantidad de poros uniformemente distribuidos. Hay que tener en cuenta, que otras variables como el tiempo y la atmósfera tienen mucha importancia en el proceso de sinterización [91].

Según la norma ISO/TC 119 define la sinterización como "el tratamiento térmico de un polvo o compacto, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente principal, con el propósito de aumentar la resistencia del compacto, por unión de las partículas del material".

Teoría y mecanismos de la sinterización

El trabajo más clásico sobre la sinterización y sus mecanismos es el de Kuczynski [92], que ha sido tomado como referencia durante más de cuarenta años. Este trabajo se basa en que dos partículas en contacto mutuo, forman un sistema que no está en equilibrio termodinámico, porque su energía superficial no es la misma. El tiempo y la temperatura inducirán al sistema a alcanzar la mínima, energía, mediante la aglomeración de las dos partículas. A este fenómeno de aglomeración de dos o más partículas, por el efecto de una temperatura inferior a la de fusión, se denomina sinterización.

Para determinar los mecanismos básicos de la sinterización, se recurrió al estudio de la interfase, en función del tiempo y la temperatura, de un sistema formado por varias partículas esféricas y una placa del mismo material. Las interfases se examinaron mediante un microscopio, obteniéndose los siguientes resultados:

- El mecanismo predominante a presión atmosférica es la difusión en volumen
- Es posible medir el coeficiente de autodifusión, midiendo sólo la velocidad de crecimiento de la interfase entre las partículas redondas y la placa metálica
- Al comienzo de la sinterización, tiene lugar una activa difusión de superficie
- Se determinó el coeficiente de difusión superficial del cobre

Paralelamente a este trabajo, Rhines [93] publicó uno en el cual, se estudian los diversos factores como la densidad y la resistencia en verde, que viene dados en función de la naturaleza de los polvos, condiciones de compactación y sinterización, así como su efecto sobre la microestructura y las propiedades mecánicas.

Como se ha indicado anteriormente, la densidad y la resistencia en verde aumentan con la presión de compactación, con lo cual, se da un aumento de la superficie de contacto entre las partículas, pero estas pueden ser irregulares y pueden estar cubiertas por óxidos, con lo que el contacto no resulta tan eficaz. En general, en los metales blandos se consiguen una mayor densificación y resistencia en verde, puesto que se deforman mayormente y la superficie de contacto que se forma es mucho mayor. Los polvos fino y/o con formas regulares dan menores densidades y resistencias en verde que los de mayor tamaño y/o formas irregulares.

La variación dimensional está unida con la densidad, pues al producirse la densificación se da por lo general, una contracción en volumen (en algunos casos se producen dilataciones). Esta contracción, también se puede dar por la eliminación de los óxidos durante la sinterización. Este factor debe tenerse en cuenta a la hora de realizar el diseño del componente. Una alta densificación casi siempre va acompañada de una contracción muy grande, con lo cual se debe imponer una solución de compromiso, puesto que también es importante que se produzca una variación dimensional pequeño y esto se consiguen mediante una alta densidad en verde, obtenida por una alta presión de compactación. La temperatura y el tiempo influyen de forma positiva sobre la densificación ya la vez, sobre la contracción [94].

La porosidad del compacto varía tanto de tamaño como de forma, y no se consigue que desaparezca por completo después de las etapas de conformado, con lo que las propiedades mecánicas serán menores que la de los productos densos. Es por ello por lo que se han desarrollado procesos de sinterización destinados a eliminar cualquier tipo de porosidad, como son la infiltración y la sinterización en fase líquida [95]. Desde el punto de vista estructural cuando un compacto es sinterizado se producen cambios estructurales en el mismo, ya que el límite original de las partículas no pueden ser observadas, pues el compacto después de la sinterización posee una estructura similar a la de un producto laminado, pero con presencia de poros. Los compactos presentan una estructura de granos equiaxiales separados por bordes de grano, pero teniendo en cuenta que esta estructura va a depender de la temperatura y tiempo de sinterización, entre otras variables.

La influencia de la presión de compactación sobre la etapa de sinterización, viene producida por que a mayores presiones de compactación hace que se produzcan mayores densidades y menores variaciones dimensionales de las piezas sinterizadas [96]. En un estudio realizado por Squire [97] se indicó que el efecto de la presión de compactación sobre las propiedades mecánicas a través de gráficas presión-resistencia a la tracción y presión-densidad, constató que los compactos que no se contraen demasiado durante la sinterización influyen dos efectos de manera predominante sobre la resistencia a la tracción como son: la compresibilidad del polvo (relacionada con la presión de compactación) y la densidad después de la sinterización. Finalmente, se indica que la densidad de sinterización incide directamente sobre la resistencia a la tracción, con lo que este parámetro se puede utilizar para realizar un control de calidad de las piezas sinterizadas.

En resumen de todo lo indicado anteriormente, el aumento de la presión de compactación, tiempo y temperatura de sinterización, provoca un aumento de la densidad del compacto. Pero hay que añadir que las propiedades mecánicas también aumentan. El tiempo influye de una forma positiva en la ductilidad, pero en cambio se observa que no se produce un fuerte aumento en la resistencia a la tracción y en la densidad, pues con el aumento del tiempo de sinterización lo que se produce es que los poros se redondean y por lo tanto, se elimina el efecto de entalla.

El tipo de atmósfera tiene mucha importancia en la densificación. El compacto en verde tendrá una gran superficie y por lo tanto, es propenso a sufrir oxidaciones, que pueden impedir o disminuir los procesos de difusión. Por lo cual, la atmósfera debe ser de tipo protector y reductora para poder eliminar los óxidos existentes en el compacto. Por lo general, en la metalurgia de polvos se suelen utilizar atmósferas reductoras, neutras o de vacío.

Con la sinterización se suele dar por terminado el proceso de obtención de piezas, por lo que el producto obtenido después de esta etapa, debe estar en condiciones de ser utilizado directamente, pero en determinadas ocasiones se ha de recurrir a una serie de operaciones opcionales como son: pequeños maquinados, impregnación, recompactación, etc.

En este estudio no se han diseñado

A continuación pasaremos a ver con más detalle los diferentes estados o etapas de la sinterización, al igual que sus fuerzas impulsoras y los mecanismos de transporte de masa que se presenta en esta etapa.

5.2 Estados de la sinterización

Dado que la sinterización ocurre a temperatura constante, parece lógico estudiar su progresión en el tiempo, y en este sentido se pueden distinguir distintos estados. Según diferentes autores, los estados no se encuentran totalmente diferenciados, sino que se encuentran entremezclados.

Hirschhorn [52] distingue los siguientes estados en un proceso de sinterización en sistemas de un constituyente:

- Formación de contactos entre partículas
- Crecimiento de cuellos
- Cierre de canales entre poros
- Esferoidización de poros
- Contracción de poros
- Coalescencia de poros

La figura 1.13 muestra la evolución de la porosidad en un modelo de esferas. [98]

Figura 0.1 - Evolución de la porosidad en un modelo de esferas [98]

De todos ellos hay evidencias si bien no todos forzosamente se desarrollan en los procesos de sinterización. En la obtención de productos porosos tiene lugar el primero de los estados o etapas y parcialmente el segundo y en la obtención de productos densos ocurren los cinco primeros y rara vez el sexto.

Otros autores como Lenel [99] y German[100] consideran sólo tres estados:

- 1 Primer Estado o Estado Inicial

Abarcaría la formación de contactos, fenómeno que ocurre durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización y el crecimiento de los cuellos. Figura 1.14.

Durante este periodo los contactos entre partículas se transforman en auténticos bordes de grano, pero las partículas conservan todavía su individualidad, pues no existe una aproximación perceptible entre los centros, y por tanto, ninguna contracción sensible del compacto.

Figura 0.2 - Formación de cuellos

2 Segundo Estado o Estado Intermedio

Ocurre cuando la relación entre el diámetro de la partícula y el diámetro del cuello alcanza el valor tres aproximadamente de la figura nº21. Durante este estado, se desarrollan las principales propiedades del compacto, ya que se caracteriza por la densificación del mismo, produciéndose un aislamiento de los canales entre las partículas. En el inicio de este periodo, el compacto posee una microestructura constituida por granos con sus bordes anclados por poros. Al final de este período, se produce un movimiento de los bordes de grano que hacen que algunos poros queden aislados. A pesar de todo ello, la porosidad puede considerarse abierta al finalizar este período.

El estado intermedio es el estado más importante para el desarrollo de las propiedades definitivas del compacto. Este estado se caracteriza por la densificación del compacto y por un aumento del tamaño de grano. Las fuerzas motrices y el mecanismo de transporte es el mismo que en el estado inicial.

Al iniciarse este estado, la geometría de los poros está muy distorsionada, estando localizados poros en los bordes de grano ya medida que progresa la sinterización, la geometría de los poros se asemeja a la cilíndrica, quedando interconectados y situados en los bordes de grano, adoptando éstos forma tetradecaédrica.[102]. Figura 1.15.

Figura 0.3 - Formas que adoptan los granos durante la sinterización [102]

Las fuerzas motrices en este estado al igual que en el estado inicial, Son las fuerzas de tensión superficial y los mecanismos de transporte de masa; así como la difusión en volumen Con los bordes de grano como sumideros de vacantes y la difusión en bordes de grano.

Durante el estado intermedio, se produce una fuerte interacción entre los poros y los bordes de grano, que pueden resumirse como:

- 3 El poro es arrastrado por el borde de grano en su movimiento
- 4 El poro es abandonado por el borde de grano en su movimiento

A medida que la sinterización progresa, los poros se van cerrando y esferoidizando por procesos de difusión en volumen, difusión superficial y por evaporación-condensación, con que la fuerza que los une a los bordes de grano disminuye y quedan separados y aislados, con lo que su contracción es más difícil. En la figura 1.16, se representa el fenómeno de aislamiento de los poros [103].

Figura 0.4 - Fenómeno de aislamiento de poros [103]

El proceso indicado, supone un aumento del tamaño de grano y la densificación del compacto, siendo ésta última tanto mayor cuanto menor sea el crecimiento de grano y para lo cual, los poros deben permanecer anclados en los bordes de grano.

La velocidad de crecimiento de grano dependerá de las fuerzas impulsoras como son: radio de curvatura, energía superficial y tamaño de grano, también, será función de las fuerzas que lo frenan, como son los poros anclados en él. Nichols [81] da la siguiente ley para el crecimiento de grano, suponiendo los poros anclados en él.

$$G^C = G_0^C + K^{-Q_g / RT}, \text{ en donde:}$$

C= es un exponente que depende del mecanismo de transpone de masa para el movimiento del poro, con valores que oscilan entre 3 y 5.

K = Constante del material.

Q_g = Energía de activación para el movimiento del grano.

T= temperatura absoluta.

G = Tamaño de grano a un tiempo t.

G_0 = Tamaño de grano en el instante inicial.

t = Tiempo de permanencia a la temperatura T .

Para el modelo estudiado existe una relación entre el radio del poro r, tamaño de gran G y la porosidad ε , dada por la fórmula:

$$\varepsilon = 4\pi\left(\frac{r}{G}\right)^2$$

Asumiendo una estructura de poros anclados en los bordes de grano, se deduce que el tamaño de grano aumentará si disminuye la porosidad, y si los poros coalescen aumentando su radio.

Si lo que se trata es de obtener grandes densidades, es preciso limitar el crecimiento de grano durante la sinterización, lo que conlleva el empleo de temperaturas bajas, ya que la movilidad de los bordes de grano crece con la temperatura.

El estado intermedio está caracterizado por una gran densificación de compacto, como ya se ha indicado anteriormente, siendo ésta función únicamente de la difusión de las vacantes desde los poros. La velocidad de eliminación de la porosidad vendrá dada por la expresión:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = JAN\Omega, \text{ en donde:}$$

ε = Porosidad.

J = Flujo de átomos por unidad de área.

A= Área sobre la que se produce la difusión.

N = Número de átomos por unidad de volumen.

Ω =Volumen atómico.

Si se asume como sumidero de vacantes el borde de grano, y por la combinación de la primera ley de Fick, la geometría de los granos y la ecuación de Kelvin, podemos escribir:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{(96\pi\gamma\Omega D_0 e^{\frac{-D}{RT}})}{KTG^a}$$

Siendo la densidad $\rho = 1 - \varepsilon$, podemos escribir:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{d\varepsilon}{dt}$$

La integración de la ecuación diferencial, suponiendo una ley de crecimiento de grano, en función del tiempo, nos permite escribir:

$$\rho = \rho_i + B_i \ln\left(\frac{t}{t_i}\right) \text{ en donde:}$$

ρ_i = Densidad al iniciarse el estado intermedio.

t_i = Tiempo transcurrido hasta iniciarse el estado intermedio.

B_i = Constante del material, cuyo valor es inverso al crecimiento de grano.

La ecuación última, es válida para la densificación en volumen como mecanismo en transporte. Si se considera la difusión en borde de grano como mecanismo que controla la densificación, la expresión vendrá regulada por la expresión:

$$\varepsilon^{\frac{3}{2}} = C_1 + \frac{B_b}{t^{\frac{1}{3}}}, \text{ en donde:}$$

C_1 = Representa las condiciones al inicio del estado intermedio.

B_b = Constante en la que se integran varias propiedades geométricas y del material.

La última ecuación ha sido confirmada experimentalmente para polvo de cobre de 8 μm , sinterizadas a distintas temperaturas, en la que la temperatura es un factor muy influyente.

La contracción, esferoidización y la eliminación de poros dan lugar a una disminución del área superficial durante este estado que viene dada por la expresión:

$$\frac{dS}{dt} = -Fs^3, \text{ en donde:}$$

F representa una combinación de parámetros del material.

5 Tercer Período o Estado Final

La contracción de los poros hace que su forma cilíndrica pase a esférica cuando la porosidad total se aproxima al 8%. Estos poros están aislados y suponen poco freno al movimiento de los bordes de grano, lo que motiva una disminución de la velocidad de densificación. En el momento en que ocurre el aislamiento y esferoidización de los poros, se considera como el inicio del estado final de la sinterización, cuya cinética es tan lenta que rara vez se produce en los procesos industriales. pero que podría dar lugar a la aparición de grandes poros.

El estado final de la sinterización se inicia con una microestructura constituida por tetradecaedros con poros esféricos con poros también esféricos en sus vértices.

Con esta geometría los poros se contraerán por difusión volumétrica muy lentamente, con las vacantes fluyendo desde los poros pequeños a los grandes, creciendo éstos últimos mientras los anteriores desaparecen, manteniéndose constante la porosidad. Este proceso es conocido como maduración de Ostwald.

La porosidad total también desaparecerá por difusión de vacantes desde los poros a los bordes de grano, pero este proceso es muy lento, tanto que es imposible obtener por simple sinterización productos totalmente densos.

La velocidad de eliminación de poros en el estado final viene dada por la expresión:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon_f - C_f \ln\left(\frac{t}{t_f}\right), \text{ en donde:}$$

ε_f = Porosidad al inicio del estado final.

t_f = Tiempo al inicio del estado final.

Un aspecto importante a considerar en este estado es el gas atrapado en los poros. Si es soluble en la matriz, éste es eliminado, con lo que se produce una relentización del proceso de eliminación de los poros; pero si es el gas no es soluble, entonces sobre las paredes de los poros, se ejerce una tensión que modifica la velocidad de densificación, según la siguiente expresión: [81]

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{12D_r\Omega}{RTG^3}\right)[(2\gamma - r) - P_g], \text{ en donde;}$$

ρ = Densidad.

t = Tiempo.

Ω = Volumen atómico.

D_r = Difusibilidad en volumen.

R = Constante de los gases.

T= Temperatura absoluta.

γ = tensión superficial sólido-vapor.

r= Radio de poro.

P_g = presión del gas en el poro.

Por lo que se deduce fácilmente, que la densificación sólo podrá lograrse si, se cumple:

$$\frac{2\gamma}{r - P_g} = 0$$

Tampoco en esta clasificación de los estados de la sinterización, más general que la de Hirschhorn, existe una clara distinción entre los estados o etapas de la sinterización. En general, podemos considerar que el estado inicial se relaciona microestructuralmente con un tamaño de grano menor que el tamaño de partícula, claramente perceptible y con un gran gradiente de curvatura. El estado intermedio conlleva un aislamiento de los canales interporos. La microestructura estará constituida, inicialmente por bordes de grano anclados por poros y al final por la aparición de poros aislados. La densidad será inferior al 92% de la teórica. El estado final corresponderá a una microestructura con poros esféricos aislados ya una densidad superior al 92% de la teórica.

5.3 Fuerzas motrices de la sinterización.

Los compactos en verde se caracterizan por su gran superficie, a la que corresponde una gran energía libre en forma de energía superficial. El sistema evolucionará en el sentido de disminuir esa energía libre, que constituye la principal fuerza motriz de la sinterización, y que en sistemas de un único constituyente sólo puede traducirse en una disminución de la superficie o en disminuir el exceso de defectos cristalinos. Conviene señalar, que no toda la energía superficial es aprovechable como fuerza motriz, ya que la aparición de los bordes de grano conlleva una energía asociada al mismo, inferior a la que corresponde a dos superficies en contacto. Los contactos son sustituidos por bordes de grano al inicio de la sinterización, provocando una disminución de la energía superficial.

En resumen, el sistema tenderá a disminuir el exceso de energía reduciendo la superficie del sistema esferoidizando y eliminando la porosidad. Dado que el exceso de energía libre superficial es muy superior a la energía relacionada con los defectos cristalinos, se puede afirmar, que la principal fuerza impulsora es la disminución de la energía superficial.

Podemos también considerar otras fuerzas impulsoras, si se considera el equilibrio de fuerzas en el interior del compacto; así en la intercara sólido vapor, la presión que ejerce el vapor sobre el sólido es mayor que la que ejerce el sólido sobre el vapor, lo que propicia el crecimiento de los cuellos. Además considerando que la presión de vapor sobre las zonas cóncavas es superior a la presión vapor sobre las zonas convexas, este fenómeno hace aún mucho más viable el crecimiento de los cuellos.

También hay que reseñar, que existe una mayor concentración de vacantes en la zona de crecimiento de los cuellos, lo que produce movimientos de átomos hacia esas zonas.

En la figura 1.17 se representa el modelo de sinterización de dos esferas [104].

Figura 0.5 - Modelo de sinterización de dos esferas [104]

5.4 Mecanismos de transporte de masa

Bajo la acción de las fuerzas motrices anteriormente indicadas, la masa de los compactos en verde experimenta diversos movimientos regidos por diversos mecanismos, que se expondrán a continuación.

6 Flujo Plástico

Se entiende por flujo plástico, el movimiento de masa que acompaña a las dislocaciones en el compacto en verde. El grado de contribución de este mecanismo de transporte de masa e incluso su existencia, no está definitivamente probado.

El flujo plástico está basado en el ascenso de las dislocaciones, es decir en el movimiento de las mismas, en un sentido perpendicular a su plano de deslizamiento, lo cual es posible al flujo de vacantes.

De acuerdo con el modelo propuesto por Weertman [105,106], el mecanismo es el siguiente:

- Las dislocaciones son generadas por la acción de tensiones aplicadas en determinadas zonas, denominadas fuentes.
- Las dislocaciones se deslizan sobre sus planos, pudiendo colisionar en su camino con otras generadas en otras fuentes, que se mueven en planos paralelos.
- Debido al proceso anterior, se pueden producir el ascenso de unas dislocaciones sobre otras, produciéndose su aniquilación.
- A continuación se produce la generación de otras dislocaciones.

- Se produce una acumulación de las dislocaciones en el borde de grano.

Para que exista un transporte apreciable de masa no basta con la existencia de dislocaciones, situación que se produce en un compacto en verde en las zonas de contactos entre las partículas donde se han producido las deformaciones plásticas, si no que son necesarias nuevas dislocaciones generadas por la acción de la tensión superficial.

Cuando se trata de evaluar cuantitativamente la contribución de cada mecanismo de sinterización, es cuando se producen divergencias entre diferentes autores. Swinkels y Ashby [107], presentan los diagramas de mecanismos de sinterización, en los cuales se representan el tamaño del cuello o la densidad en función de la temperatura, identificándose los dominios donde predominan cada mecanismo. Además consideran como un conjunto, la difusión de superficie-borde de grano y la relación de fuentes y sumidero de vacantes e indican su origen, desarrollo y los caminos de difusión.

7 Evaporación-Condensación

La evaporación-condensación es un fenómeno debido a la temperatura y debido a la diferencia de presión de vapor entre las zonas cóncavas y convexas, que producen un transporte de materia, desde las segundas hasta las primeras, lo que motiva un crecimiento de los cuellos y la esferoidización de los poros.

La presión de vapor es importante en los sólidos cuanto más se acerca la temperatura a la del punto de fusión de dicho sólido. Pero para que este mecanismo sea importante, se tiene que cumplir que la presión de vapor del material a sinterizar sea elevada, lo que no ocurre con la mayoría de los metales salvo casos excepcionales como el cinc y el cadmio.

8 Difusión

Este mecanismo de transporte de masa es el más importante durante la difusión. El movimiento de los átomos, se produce como consecuencia del movimiento de vacantes desde las fuentes hacia las zonas de anclaje de las mismas, con objeto de alcanzar el equilibrio del sistema.

El movimiento de las vacantes será simultáneo al de los átomos, pero en direcciones opuestas.

La magnitud de este proceso vendrá condicionada por la difusividad, cuyo valor viene dado por la expresión:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}, \text{ en donde:}$$

D= difusividad a una temperatura T.

Q= Energía de activación o energía necesaria para crear y mover una vacante.

R= Constante de los gases.

T = temperatura absoluta.

D_0 = Constante del material.

Por lo que se deduce, que la difusión será mayor cuanto más elevada sea la temperatura. A las temperaturas de sinterización utilizadas, la difusibilidad es tan elevada que la difusión es completa.

El proceso de difusión puede realizarse por varias vías:

9 Difusión superficial

La difusión superficial es típica del inicio de la sinterización y supone el movimiento de los átomos en la interfase de vapor. El proceso, regido por el movimiento de vacantes, requiere una energía de activación inferior a la requerida por la difusión en volumen; de ahí que se realice fundamentalmente, al principio de la sinterización, hasta alcanzar la temperatura máxima. La difusión superficial también se verá afectada por la absorción de átomos de la atmósfera.

La difusión superficial supondrá la migración de los átomos desde la superficie Convexa de las partículas a la cóncava de los cuellos, con lo que se producirá el crecimiento de éstos últimos. El redondeamiento de los poros y un posible cierre de canales, pueden ser fenómenos subsecuentes de este mecanismo, que en ningún caso producirá la contracción y cierre de los poros, por lo que no modificará ni la densidad, ni las dimensiones del compacto.

Los fenómenos de difusión superficial serán tanto más importantes cuanto más pequeño sea el tamaño de las partículas y cuanto menor sea la densidad en verde.

10 Difusión en borde de grano

Los bordes de grano son zonas altamente distorsionadas, por lo que son vías favorables para el movimiento de vacantes, principalmente en aquellos bordes desarrollados en los contactos y en los asociados en los poros. Las vacantes pueden moverse a lo largo de estos bordes, hacia la superficie externa o quedarse ancladas a lo largo de ellos.

Los átomos, por otra parte, se moverán en sentido contrario, originando crecimiento de cuellos, redondeamiento de poros y, probablemente, también su contracción.

Al igual que la difusión superficial, este mecanismo de transporte de masa, tendrá importancia a bajas temperaturas ya que la energía de activación será inferior a la de la difusión en volumen, siendo aproximadamente la mitad, y la longitud del borde de grano también será mayor.

11 Difusión en volumen

La difusión en volumen es con diferencia respecto a los otros tipos, el mecanismo más importante de la sinterización.

Por difusión en volumen se entiende el movimiento de átomos a través de la masa del compacto, en todas las direcciones. Como todos los procesos de difusión, la difusión en volumen vendrá regido por el movimiento de vacantes desde las fuentes a los sumideros, lo que supone el movimiento de los átomos en sentido contrario. El número de vacantes existentes dependerá de la temperatura, el potencial químico o las tensiones a la que se encuentra sometida la superficie del compacto.

Según el modelo ideal de dos esferas (figura nº25), el potencial químico viene dado por la ecuación de Gibbs-Thomson, entre la superficie cóncava y la superficie convexa adyacente (superficie plana), en función de las vacantes del material:

$$\mu - \mu_0 = -\gamma \frac{\Omega}{\rho} = RT(\ln C - \ln C_0), \text{ siendo:}$$

μ = Potencial químico.

μ_0 = Potencial químico en condiciones estándar .

γ = Tensión superficial.

Ω = Volumen atómico.

ρ = Densidad.

C = Concentración de vacantes en la superficie cóncava.

C_0 = Concentración de vacantes en la superficie convexa.

Cuando el valor de: $-\gamma\Omega/\rho < 1$, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mu - \mu_0 = -RT \frac{(C - C_0)}{C}$$

La diferencia en la concentración de vacantes provoca un flujo de las mismas, desde la superficie del cuello hacia la superficie convexa, lo cual indica, que existe un flujo de átomos en dirección opuesta es decir van hacia los cuellos.

Como lo que se está demostrando es el transporte de masa por difusión, por lo cual, hay que utilizar la 1ª Ley de Fick que determina la velocidad de difusión en función de la diferencia de concentraciones. Por lo que se necesita conocer la difusividad de las vacantes (D_{vac}) la difusividad en volumen (D):

$$D_{vac} = DC_0, \text{ siendo:}$$

C_0 la concentración en vacantes en el equilibrio (superficie convexa).

El transporte de átomos desde la superficie plana del cuello a la parte bajo la superficie con pequeño radio, provoca el crecimiento del cuello y suponiendo que el transporte de materia ocurre por difusión en volumen, Kuczynski [92], derivó la ecuación para la velocidad de crecimiento del cuello entre dos esferas, obteniendo que:

$$\frac{X^5}{a^2} = \frac{40\gamma\Omega D}{RTt}, \text{ siendo:}$$

X= Radio del cuello.

a = Radio de la esfera.

D = Coeficiente de difusión en volumen.

t = tiempo.

Este autor dedujo la ecuación para la velocidad de crecimiento del cuello, cuando el transporte de materia se da en superficie.

Por otro lado Nabarro [108] y Herring [109] sugirieron que los bordes de grano podrían actuar como sumideros de vacantes, al desarrollar el siguiente concepto: que una tensión de cizallamiento aplicada a un sólido policristalino provoca una difusión desde el borde de o bajo la tensión de compresión hacia el borde de grano, bajo tensiones de tracción, lo que indicará que el flujo de vacantes va en dirección contraria.

Johnson [113] demostró que el proceso de sinterización, podía demostrarse tomando simultáneamente el transporte por difusión superficial, de volumen y por bordes de grano.

Por otro lado Ashby [114] teniendo en cuenta la temperatura, el tiempo y el tamaño de la partícula, en los "diagramas de sinterización", delimitó la influencia de los distintos mecanismos.

5.5 Fenómenos que ocurren durante la sinterización.

Los fenómenos que ocurren durante la sinterización [58] son los siguientes:

12 Crecimiento de grano

El crecimiento de grano se debe al efecto de la temperatura y de la disminución de la energía libre superficial. Este fenómeno se puede impedir por la existencia de poros, impurezas y partículas dispersas. Cuanto menor sea el tamaño del poro o mayor la cantidad de fase dispersa, más difícil es el crecimiento de grano.

13 Aleación

En el proceso de sinterización se puede producir una aleación homogénea, a partir de dos o más polvos elementales. La aleación de partículas mecánicas se produce por difusión sólida, superficial y los bordes de grano, favorecidas por la temperatura. El grado de aleación aumenta bastante con pequeños incrementos de la temperatura. Con el tiempo de sinterización también se aumenta de grado de aleación, al igual que con la disminución del tamaño de partícula. El proceso de aleación es mucho más favorable si se utilizan polvos prealeados.

14 Transformación de fase

Tiene lugar durante la sinterización a temperatura constante y durante el enfriamiento, al igual que en los tratamientos térmicos convencionales.

15 Reacciones químicas

Las reacciones de tipo químico pueden ser indeseables para las propiedades del producto final o en cambio pueden ser beneficiosas. Todo dependerá del empleo de las atmósferas adecuadas, pudiendo evitarlas o provocarlas, como por ejemplo las reacciones de oxidación, nitruración o cementación.

16 Cambios dimensionales y de densidad

Este es un aspecto importante, debido a que una de las ventajas que presenta la metalurgia de polvos es que se obtienen componentes sin tener que realizar procesos de maquinado, por lo cual las variaciones dimensionales debido a la contracción y eliminación de poros, eliminación de gases atrapados, eliminación de lubricante, cambios de fase, etc., hay que tenerlas muy en cuenta.

5.6 Sinterización de mezclas de polvos en fase sólida

Es un proceso que permite la producción de piezas de materiales aleados a partir de polvos que han sido mezclados. Desde el punto de vista del proceso de sinterización, es fenómeno más importante es el de transporte de masa.

En la sinterización de piezas obtenidas a partir de mezclas de polvos actúan:

- La autodifusión, favorecida por la temperatura
- La interdifusión, originada por el gradiente de concentración

Cuando el proceso se realiza a partir de la mezcla de polvos elementales, la interdifusión requiere altas temperaturas o largos tiempos de sinterización. Además se presenta el fenómeno de endurecimiento por solución sólida. Con lo que la resistencia y la dureza aumentan. Por lo general, los polvos elementales necesitan menores presiones de compactación que los polvos prealeados.

Los parámetros que controlan la cinética de la homogeneización en la sinterización de polvos en fase sólida son:

17 El tamaño de partícula

La difusividad está directamente relacionada con el tamaño de las partículas, y en el caso que existan dos o más polvos, el constituyente de menor tamaño estará diseminado por toda la masa.

18 La temperatura

Debido a que la difusividad depende de la temperatura, ésta influirá en la velocidad de homogeneización. La difusividad es lo suficientemente alta a las temperaturas de sinterización usuales, para completar el proceso de homogeneización. En el caso de aleaciones, las temperaturas de sinterización tienen que ser mayores para conseguir que el factor difusivo sea importante.

En el caso de los polvos prealeados, los productos terminados poseen excelentes propiedades mecánicas, debido a su estructura homogénea y su nula segregación [114,115]. Estos procesos fueron estudiados por Rhines y Colton [116], posteriormente por Fisher y Rudman [117], y Heckel [118] que presentó un modelo matemático que prevé los efectos.

5.7 Sinterización en fase líquida

Existen procesos de sinterización en los cuales aparece una fase líquida. Por este método se consigue una mayor densificación de la pieza final y por lo tanto, se obtienen mejores propiedades. El 70 % de la producción de piezas metálicas pulvimetalúrgicas, se sigue este tipo de sinterización [119].

Las características principales del método de sinterización con fase líquida son:

- La composición de la aleación, según el diagrama de equilibrio, debe permitir que la fase líquida y sólida coexisten durante el tiempo suficiente a la temperatura de sinterización
- La fase sólida tiene que tener una solubilidad limitada en la fase líquida
- La cantidad de fase líquida tiene que ser pequeña, para que la forma del compacto se mantenga durante la sinterización, y además se produzca la densificación
- El componente que permanece en estado sólido debe tener un tamaño pequeño para facilitar la densificación
- Como la densificación se produce durante la sinterización, la presión de compactación debe ser relativamente baja
- Después del proceso de sinterización, las partículas que permanecieron en estado sólido quedan envueltas por el componente que estuvo en fase líquida

La sinterización en estado líquido presenta una serie de ventajas, como son [89]:

- Se puede conseguir la completa eliminación de la porosidad, bajo unas determinadas condiciones
- Se consiguen unas altas velocidades de difusión a través de la fase líquida, la cual, acelera el transporte de masa y la homogeneización del compacto
- Se pueden sinterizar metales insolubles o poco solubles
- Se pueden sinterizar metales con alto punto de fusión
- Las velocidades de sinterización son elevadas
- Entre las desventajas hay que destacar:
- Se necesita un exhaustivo control de las condiciones del proceso
- Al ser un proceso complejo es muy difícil de modelizar

5.8 Etapas de la sinterización en fase líquida

En 1938 fueron formuladas las primeras teorías de la sinterización con fase líquida por parte de Price, Smithells y Williams [120], y posteriormente por otros autores como Chardwick et al [121], Gurland y Norton [122] y Canon y Lenel [123], que sugirieron tres etapas en la cinética de la sinterización en fase líquida. Las etapas se representan en la figura 1.18 [124].

Figura 0.6 - Secuencia clásica de la sinterización en fase líquida [124]

Las tres etapas son las siguientes [95, 124]:

19 Etapa: Reapilamiento de las partículas

Al calentarse los polvos mezclados a la temperatura de sinterización, se empieza a formar la fase líquida. Con la formación del líquido se produce una rápida densificación inicial, debidas a las fuerzas de capilaridad ejercidas por el "mojado" del líquido sobre las partículas sólidas. En esta etapa se comienza a eliminar la porosidad como efecto de la energía libre superficial del sistema. En este momento el compacto se comporta como un sólido viscoso frente al efecto de la capilaridad y con la eliminación de la porosidad, se produce un aumento de la viscosidad del compacto, por lo que la velocidad de densificación decrece continuamente. La densificación

obtenida en esta etapa dependerá de la cantidad de líquido, del tamaño de las partículas sólidas y de la solubilidad del sólido en el líquido.

Normalmente, las partículas más finas permiten un mejor reordenamiento. La densidad absoluta, es decir porosidad cero, puede conseguirse mediante el reapilamiento, consiguiéndose éste, por la formación de suficiente cantidad de líquido (se estima en un 35%, como mínimo, el líquido necesario para obtener la densidad absoluta, mediante reapilamiento). No obstante, los fenómenos de reapilamiento pueden inhibirse debido a una excesiva densidad en verde o por partículas de formas irregulares. Los contactos entre las partículas resultantes de la compactación provocan uniones sólidas durante el calentamiento, que a su vez inhiben el reapilamiento.

20 Etapa: Disolución y reprecipitación de las partículas

Esta etapa se caracteriza por el engrosamiento microestructura¹. Para que se dé este fenómeno, es preciso que exista una solubilidad limitada del sólido en el líquido que se forma. La solubilidad de las partículas sólidas en el líquido que las rodea, es inversamente proporcional al tamaño de las partículas; las partículas pequeñas tienen mayor solubilidad que las partículas más gruesas. El material se transporta por difusión desde las partículas pequeñas a las mayores, este proceso se denomina "engrosamiento" o "maduración de Ostwald".

El fenómeno de disolución-reprecipitación contribuye no solamente al engrosamiento de granos, sino que también contribuye a la densificación. La alteración de la forma de las partículas conduce, además a mayores empaquetamientos ya la eliminación de los poros. La densificación en esta etapa es mucho más lenta que en la etapa anterior, puesto que el transporte de masa se efectúa por disolución.

21 Etapa: Coalescencia

La última etapa es una sinterización en fase sólida. La coalescencia hace que las partículas sólidas densifiquen por vía de la difusión en fase sólida. La característica principal de la etapa final, es la formación de esqueleto sólido rígido que limita la densificación. La rigidez de este esqueleto inhibe posteriores reapilamientos, aunque el engrosamiento estructural continúa por difusión. Los poros residual es pueden crecer debido a la oclusión de gases y provocan un ligero hinchamiento. En general las propiedades de la mayoría de los materiales obtenidos por sinterización en fase líquida, se degradan con etapas finales prolongadas, por lo que en la práctica se suelen utilizar cortos tiempos de sinterización. Todas estas etapas sufrirían modificaciones si considerásemos una fase líquida transitoria.

Un ejemplo claro de la sinterización con fase líquida es el sistema formado por hierro y cobre, con formación de una fase de cobre (con mínima cantidad de hierro disuelto) que moja al hierro. Muchos autores han estudiado el efecto del cobre en la sinterización de aceros [125,126]. Otras aplicaciones importantes son la producción

de materiales de bronce, de carburos cementados, en especial wideas [127,128], aleaciones W-Ni-Cu y aceros rápidos.

5.9 Variantes de la sinterización con fase líquida

Existen varios casos particulares de sinterización en fase líquida como son:

22 La sinterización Supersólidos (1974)

Se utiliza para la sinterización de polvos prealeados. A la temperatura de sinterización, el líquido que se forma entre las partículas sólidas provoca una mayor fragmentación una mayor distribución del líquido, un mayor empaquetamiento de las partículas, y por lo tanto, una mayor densificación. Este proceso se realiza a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de sólidos de la composición, por lo que se forma una pequeña cantidad de fase líquida. con lo que se facilita la densificación. Las aplicaciones de este tipo de sinterización son aceros para herramientas de corte rápido [130,131], piezas de aceros inoxidables [132], superaleaciones base níquel y en la industria del automóvil [132]. Figura 1.19.

Figura 0.7 - Secuencia de la sinterización supersólidos

23 La infiltración. [39, 95, 124]

La infiltración consiste en rellenar la porosidad interconectada de una pieza, con otro metal con un punto de fusión inferior al de la pieza original. Este proceso se realiza en dos etapas: En una primera se obtiene un presinterizado compacto, rígido mediante la sinterización convencional en estado sólido, de forma que se obtiene un esqueleto sólido; en una segunda etapa se añade un segundo material en estado líquido o que se funde a temperatura de sinterización, rellenando los huecos interconectados del compacto. El llenado de los poros se produce gracias al efecto de la capilaridad, por lo que se requiere una porosidad abierta o interconectada (por lo menos el 10%). Con este método no se consigue una densificación total, puesto que existen zonas de capilaridad muy finas, y además existe porosidad cerrada dentro del compacto. Este proceso se emplea en componentes base hierro infiltrados con cobre, hierro-boro, TiC-níquel, Co-Cu, W-Ag, W-Cu, Wc-Cu, ~'C-Ag, Mo-Ag y para contactos eléctricos.

En la figura 1.20, se indica la secuencia de infiltración de un compacto [124].

Figura 0.8 - Secuencia de proceso de infiltración [124]

Las mayores dificultades que presenta el proceso de infiltración, son las siguientes:

- Se puede producir contaminación superficial, lo que produce dificultad en el mojado del líquido que se utiliza para la infiltración
- Sí el líquido formado es muy agresivo, se pueden formar cráteres debidos a la erosión que produce
- La penetración por ángulos diedros cero o próximos, puede ocasionar hinchamientos
- Si no se calcula adecuadamente la cantidad de líquido, se pueden producir fenómenos de exudación o fenómenos de porosidad residual

Las principales ventajas de este proceso serían:

- Presenta un buen control dimensional
- Se elimina la porosidad interconectada

24 Sinterización en fase líquida transitoria

En este proceso, la fase líquida desaparece, por difusión de un componente en otro, durante la sinterización. Por lo que es imprescindible que exista, para las composiciones presentes, una total solubilidad entre los elementos presentes. El mayor inconveniente que presenta, es que es necesario un control exhaustivo de los parámetros de la sinterización. La aplicación más conocida de este tipo de sinterización, es la de los bronce porosos utilizados para la fabricación de cojinetes autolubricados.

25 Sinterización reactiva

En la sinterización reactiva se consigue la formación de un compuesto por reacción entre sus componentes. Este proceso se caracteriza por la gran liberación de calor

debida a la reacción entre los polvos constituyentes, puesto que normalmente la reacción es exotérmica. En este proceso es muy importante conseguir un perfecto control de la temperatura y de la composición. Mediante este tipo de sinterización se obtienen compuestos como carburo de titanio, nitruro de titanio o nitruro de aluminio. La mayoría de las cerámicas técnicas se obtienen por este procedimiento.

5.10 Atmósferas de sinterización

La atmósfera del horno debe cumplir una serie de funciones, como son:

- La de proteger al material de la oxidación durante la sinterización.
- Reducir los óxidos superficiales que pueda tener el material en su superficie, a fin de mejorar el contacto entre las partículas adyacentes.
- Impedir la carburación o la descarburación de los compactos fabricados de acero.
- Impedir reacciones indeseables con la atmósfera.
- Eliminar los residuos de lubricante que se produce por descomposición del mismo, en la zona de calentamiento.

El control de la atmósfera del horno es muy importante, pues los compactos en verde son productos porosos, por lo tanto con una alta superficie específica, por lo que reaccionan fácilmente, con los elementos presentes en la misma. Las reacciones que se producen en estos materiales, no solamente se producen sobre la superficie sino que pueden penetrar en su estructura porosa, debido a su porosidad interconectada, y reaccionar en su interior.

Las atmósferas comerciales más usadas son:

26 Hidrógeno

La atmósfera de hidrógeno, debido a su alto potencial reductor a puntos de rocío relativamente bajos, la hace una atmósfera óptima, siempre que se necesite un determinado poder reductor.

El hidrógeno utilizado en la industria pulvimetalúrgica, se produce mediante:

- Por electrólisis. Mediante este procedimiento se obtiene una alta pureza, presentando como única impureza el vapor de agua, que puede ser eliminado por enfriamiento o por la utilización de desecantes.
- Por craqueo de gas natural. Se obtiene una mezcla de gases como son el hidrógeno, el monóxido de carbono, dióxido de carbono y vapor de agua, que posteriormente son separados del hidrógeno. Con este procedimiento se obtiene una riqueza del 98%.

El empleo de hidrógeno presenta una serie de problemas como son su alto coste, la utilización de equipos complejos y es inflamable.

Esta atmósfera se utiliza para la sinterización de aceros inoxidables donde no se desea ninguna nitruración y para componentes magnéticos.

27 Amoníaco disociado

Una fuente barata para producir hidrógeno es calentar amoníaco líquido anhidro en presencia de un catalizador de níquel o hierro.

La reacción anterior es endotérmica., y por tanto, requiere suministro de calor. La descomposición del amoníaco comienza a 315 °C, aumentando la descomposición a medida que se aumenta la temperatura. Los disociadores de amoníaco operan generalmente entre las temperaturas de 900-1000 °C. En la figura 1.22 se presentan el esquema de un disociador de amoníaco [137].

Figura 0.9 - Disociador de amoníaco [137]

El amoníaco disociado es la atmósfera de hidrógeno más usada en los hornos, y aunque no es la atmósfera más barata, elimina mucho de los problemas que se presentan en la producción de piezas pulvimetalúrgicas, y además se obtiene una calidad aceptable.

28 Nitrógeno con o sin adición de pequeñas cantidades de hidrógeno

El nitrógeno molecular puro es una atmósfera inerte, y su uso como atmósfera inerte va a depender del tipo y cantidad de impurezas que lleve presente.

Las atmósferas de nitrógeno presentan el inconveniente frente a los otros dos tipos anteriores como es el de no ser reductora y de reaccionar con algunos elementos, formando soluciones sólidas o provocando precipitación de nitruros. Se pueden emplear mezclas de nitrógeno e hidrógeno, aunque este tipo de atmósfera no es tan reductora como la de hidrógeno puro, presentan la ventaja de ser más manejables. Las ventajas que presentan este tipo de atmósfera son que su coste es bajo y no son inflamables.

29 Endogás

El endogás se produce en un generador, por la combustión incompleta de una mezcla de aire y combustibles (metano, propano o gas natural). Los productos obtenidos en la combustión son: hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, nitrógeno y metano.

Su composición varía con la composición del aire y el combustible empleado. El gas obtenido en el proceso se denomina endogás cuando se obtiene endotérmicamente y exogás cuando se obtiene exotérmicamente.

El endogas se usa para la sinterización de piezas de acero, pero presenta una serie de problemas como son: que es venenoso, forma mezclas explosivas con el aire y son nocivo para los elementos calefactores del horno.

En la metalurgia de polvos, sobre todo, en la fabricación de piezas base hierro, hoy en día el uso de exogás es poco común.

En la sinterización, también se pueden emplear gases inertes como el argón y el helio, pero su coste es muy alto. Pero el hecho de ser inertes con los metales más reactivos lo hace muy ventajoso.

5.11 Consolidación en caliente de polvos

Se trata de procesos en los que la aplicación de la presión se realiza a alta temperatura, combinándose con la sinterización. Con estos procesos se consiguen productos finales más densos. Entre los procesos de consolidación de polvos en caliente destacan.

30 Hot pressing.[43]

En este proceso, el polvo es introducido en el molde con la forma deseada, donde se calienta a la temperatura adecuada. Los distintos métodos difieren entre sí, en la forma de calentar el polvo, que habitualmente se realiza en atmósfera controlada. Con este método se puede alcanzar la densidad teórica, pero con precisiones dimensionales muy bajas. Este método de conformado, se emplea para la fabricación de berilio, magnesio, carburos cementados, superaleaciones y aleaciones de aluminio y cobre.

31 Extrusión en Caliente. [43]

El proceso es similar a la extrusión convencional, siendo la diferencia entre ambos, la alimentación de la máquina en la que se realiza la extrusión. Con este procedimiento se pueden extruir polvos sin compactar o bien polvos compactados y presinterizados. El primer procedimiento se emplea para polvos de magnesio y el segundo para aleaciones de aluminio.

32 Compactación isostática en caliente (HIP).

La compactación isostática en caliente es una técnica avanzada en la que se realiza la sinterización bajo presión. En esta técnica se aplica una alta presión al polvo o compacto, de forma isostática a una elevada temperatura, hasta los 2000 °C, produciéndose una unión entre las partículas. Durante el proceso, el compacto está sometido a igual presión en todos sus puntos. Las operaciones del proceso son largas y costosas, además de necesitar equipos con pequeña capacidad de producción. Este método solo es factible para la fabricación de materiales cuyo coste de producción no sea un factor determinante en los mismos.

Actualmente se intenta abaratar el proceso, mediante el control del tiempo de los distintos ciclos y la utilización de presinterizados.

El principal inconveniente que presenta este método es que su precisión dimensional es baja.

Esta aleación se aplica para la fabricación de aleaciones base titanio, superaleaciones base níquel, aceros rápidos, carburos cementados y metales refractarios.

33 Proceso Ceracón y Proceso ROC. [37,38]

Es un proceso cuasi-isostático, en el que se ahorra tiempo, por lo cual es un proceso más económico que la HIP, pero presenta menores niveles de eficacia.

Con este método se han obtenido materiales, en las que los problemas de segregación durante la solidificación impedían avances en los mismos.

En este proceso, una preforma se introduce en un medio cerámico granular con calentamiento exterior que transfiere la presión a la misma.

El proceso Ceracón se aplica a la fabricación de aceros de baja aleación, aceros inoxidables, superaleaciones base níquel y aleaciones de titanio.

El proceso ROC "Rapid Omnidirectional Compactation" es muy similar al anterior, pero en este caso, se emplea como fluido una matriz polimérica, que con el calor se comporta como un fluido. Este método no requiere altas temperaturas, presentando un buen control dimensional y las propiedades mecánicas que se obtienen son muy, similares a las obtenidas por HIP. El tamaño de la prensa es una de las limitaciones, además del coste del proceso y las inversiones requeridas para la fabricación a gran escala.

34 Sinterforjado (*Powder Forging*)

En este proceso, unas preformas presinterizadas o sinterizadas son forjadas hasta llevarlas a sus dimensiones finales, aumentando así su densificación. La forja de estas preformas obtenidas por los sistemas convencionales, bien directamente, desde el horno de sinterización, o calentadas tras un periodo de almacenaje.

Esta tecnología, frente a la forja convencional, presenta una serie de ventajas como son: que las operaciones son menos costosas, se produce un ahorro de materia prima, presenta un mejor acabado superficial y presentan las piezas mejores propiedades mecánicas.

Este proceso se aplica para la fabricación de piezas en la industria del automóvil.

5.12 Operaciones de acabado.

Existen diversas operaciones que se llevan a cabo sobre las piezas sinterizadas, cuando es necesario, como por ejemplo: tratamientos térmicos, limpieza, protección, maquinado, etc. .

Los procesos que se aplican a las piezas obtenidas por procedimientos convencionales son factibles para los componentes sinterizados, pero teniendo en cuenta el factor de la porosidad que es inherente en este tipo de materiales.

Los tratamientos térmicos que se aplican a las piezas pulvimetalúrgicas, se suelen realizar en aceite, para evitar problemas de corrosión. La templabilidad de estos materiales se ve afectada por la porosidad, porque se reduce la conductividad térmica.

Estas piezas, también se pueden someter a procesos de endurecimiento superficial, como por ejemplo la nitruración, carburación y carbonitruración.

Las operaciones de limpieza son difíciles, debido a la porosidad, por lo que se suele emplear un lavado cáustico en caliente, y para la eliminación de aceites y grasas se suelen emplear técnicas de ultrasonidos y electrólisis en medio alcalino.

En algunas ocasiones, las piezas de acero son sometidas a un tratamiento llamado "al vapor", para que la superficie de la pieza produzca una capa de óxido, aumentando así la resistencia de la pieza a la corrosión y presentando un mejor acabado superficial. Las piezas, también se pueden recubrir mediante pintado, galvanizado o por recubrimiento de tipo mecánico.

Los procesos de maquinado difieren de los que se les aplica a las piezas obtenidas por procedimientos convencionales, porque aunque la precisión dimensional es superior en las piezas pulvimetalúrgicas, éstas presentan una serie de limitaciones, con se ha podido observar en el apartado dedica al diseño de las mismas. Para el maquinado de las piezas pulvimetalúrgicas se emplean herramientas de metal duro con bajas velocidades de corte.

Hojas de datos CES-Edupack

The element

Symbol	Fe	
Element name	Iron	
Periodic table row	Row 4	
Periodic table column	Column 8	
Atomic number	26	
Atomic weight	55,8	kg/kmol
Date of discovery ("-" = BCE)	-1400	
Group	Transition	

Structure

Crystal structure	Cubic: Body centered
-------------------	----------------------

Crystal structure image

Space group	Im3m	
Lattice parameter, a	0,287	nm
Atomic radius	0,124	nm
Atomic volume	1,18e-29	m^3
Molar volume	0,00709	m^3/kmol
State at 300K (Metal / Non-metal)	Metal	
Phase at 300K (Solid / Liquid / Gas)	Solid	

Geo-economic data

Typical exploited ore grade	45,1	-	49,9	%
Minimum economic ore grade	25	-	70	%
Abundance in the Earth's crust	4,1e4	-	6,3e4	ppm
Abundance in seawater	0,0025	-	0,003	ppm
Annual world production	2,95e9			tonne/yr
World reserves	8,1e10			tonne

Main mining areas (metric tonnes per year)

Australia, 530e6
Brazil, 389e6
Canada, 40e6
China, 1.32e9
India, 150e3
Iran, 37e3
Kazakhstan, 25e6
Russia, 102e6
South Africa, 67e6
Sweden, 26e6
Ukraine, 80e6
United States of America, 52e6
Venezuela, 30e6
Other countries, 88e6

Eco properties

Embodied energy, primary production	23,2	-	25,6	MJ/kg
Notes 23.1 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 25 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 25 MJ/kg (Hammond and Jones, 2008)				
CO2 footprint, primary production	2,18	-	2,4	kg/kg
Notes 1.52 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 1.56 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 2.03 kg/kg (Hammond and Jones, 2008); 2.06 kg/kg (Voet, van der and Oers, van, 2003); 4.28 kg/kg (Voet, van der and Oers, van, 2003)				
Water usage, pure element	44,9	-	49,6	l/kg

Critical materials information

In EU Critical list?	✗	
In US Critical list?	✗	
Abundance risk level	Very low	
Environmental country risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	0,9	
Environmental country risk level	Very low	
Sourcing and geopolitical risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	1,16	
Sourcing and geopolitical risk level	Low	
Price volatility	403	%
Price volatility risk	Very high	

Physical properties

Density at 300K	7,87e3	kg/m^3
-----------------	--------	--------

Mechanical properties

Young's modulus at 300K	211	GPa
Shear modulus at 300K	83,1	GPa
Bulk modulus at 300K	168	GPa
Poisson's ratio	0,28	
T- dependence of modulus	-0,81	

Thermal properties

Melting temperature	1,53e3	°C
Boiling point	2,75e3	°C
Heat of fusion	13,8	kJ/mol

Heat of vaporization	350	kJ/mol
Cohesive energy	416	kJ/mol
Thermal expansion coefficient at 300K	12,3	μstrain/°C
Specific heat capacity	440	J/kg.°C
Debye temperature	197	°C
Thermal conductivity at 300K	80,2	W/m.°C

Diffusion data

Pre-exponential, lattice self-diffusion	2e-4	m ² /s
Activation energy, lattice self-diffusion	251	kJ/mol
Pre-exponential, g-boundary diffusion	1,1e-12	mm ³ /s
Activation energy, g-boundary diffusion	174	kJ/mol

Surface energies

Surface energy, solid	2,08	J/m ²
Surface energy, liquid	1,87	J/m ²

Electrical and superconducting properties

Electrical resistivity at 300K	9,71	μohm.cm
T - dependence of resistivity	0,00657	/°C
Hall coefficient, RH	2e-11	m ³ /C
Work function	4,5	eV
Standard electrode potential	-0,447	V

Magnetic properties

Magnetic classification	Ferromagnetic	
Magneton moment per atom	2,22	Bohr magneton
Saturation magnetization	2,19	T
Curie temperature	770	°C

Nuclear properties

Neutron absorption cross section (0.025 eV)	2,55	Barns
Neutron scattering cross section (0.025 eV)	10,9	Barns
Binding energy per nucleon	8,79e3	keV

Principal uses and substitutes

Principal uses and substitutes

48% used in construction of buildings, bridges and highways.
Alternative: wood. Quality: adequate.

31% used in machine tools, construction equipment, farm implements, and electricity power lines.
Alternative: fiber-reinforced polymer. Quality: adequate.

13% used in transportation: cars, trucks, aircraft, subways, and trains.
Alternative: aluminum. Quality: good.

8% used in metal goods such as cans and containers, household appliances and electronic equipment.
Alternative: aluminum. Quality: good.

Notes

1. MCI (2009) World Steel Industry. (Metals Consulting International Limited, http://cdn.steelonthenet.com/kb/files/World_steel_industry_review_2009.pdf, www.steelonthenet.com, accessed July 2013).
2. Fenton MD (2005) Mineral Commodity Profiles - Iron and Steel. (Open-File Report 2005-1254, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia).

Notes

Energy conversion factors

- * To convert energy from kJ/mol to kJ/kg multiply by $1000 / (\text{Atomic weight in kg / kmol})$.
- * To convert energy from kJ/mol to J/atom multiply by $1000 / (\text{Avogadro's number})$.
Avogadro's number is the number of atoms or molecules in a kmol, 6.02×10^{23} .
- * To convert energy from kJ/mol to kJ/m³, multiply by $1000 / (\text{Molar volume in m}^3/\text{kmol})$
- * The energy unit eV is a unit of convenience. The SI unit is J ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Links

Materials containing this element

Nations mining this element

Reference

The element

Symbol	Mo	
Element name	Molybdenum	
Periodic table row	Row 5	
Periodic table column	Column 6	
Atomic number	42	
Atomic weight	95,9	kg/kmol
Date of discovery ("-" = BCE)	1778	
Group	Transition	

Structure

Crystal structure	Cubic: Body centered
-------------------	----------------------

Crystal structure image

Space group	Im3m	
Lattice parameter, a	0,315	nm
Atomic radius	0,136	nm
Atomic volume	1,56e-29	m^3
Molar volume	0,00939	m^3/kmol
State at 300K (Metal / Non-metal)	Metal	
Phase at 300K (Solid / Liquid / Gas)	Solid	

Geo-economic data

Typical exploited ore grade	0,096	-	0,106	%
Minimum economic ore grade	0,002	-	0,2	%
Abundance in the Earth's crust	0,8	-	1,5	ppm
Abundance in seawater	0,01			ppm
Annual world production	2,7e5			tonne/yr
World reserves	1,1e7			tonne

Main mining areas (metric tonnes per year)

Armenia, 6.5e3
Canada, 9e3
Chile, 36.5e3
China, 110e3
Iran, 6.3e3
Mexico, 11e3
Mongolia, 2e3
Peru, 16.9e3
Russia, 4.8e3
Turkey, 5e3
United States of America, 61e3
Uzbekistan, 550

Eco properties

Embodied energy, primary production	107	-	118	MJ/kg
Notes 74.6 MJ/kg (Fthenakis, Wang, Kim, 2009); 151 MJ/kg (Ecoinvent v2.2)				
CO2 footprint, primary production	7,3	-	8,04	kg/kg
Notes 7.66 kg/kg (Ecoinvent)				
Water usage, pure element	341	-	377	l/kg

Critical materials information

In EU Critical list?
In US Critical list?
Abundance risk level	Medium	
Environmental country risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	1	
Environmental country risk level	Low	
Sourcing and geopolitical risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	1,27	
Sourcing and geopolitical risk level	Low	
Price volatility	89,9	%
Price volatility risk	Very low	

Physical properties

Density at 300K	1,02e4	kg/m ³
-----------------	--------	-------------------

Mechanical properties

Young's modulus at 300K	322	GPa
Shear modulus at 300K	118	GPa
Bulk modulus at 300K	273	GPa
Poisson's ratio	0,3	
T- dependence of modulus	-0,42	

Thermal properties

Melting temperature	2,62e3	°C
Boiling point	4,61e3	°C
Heat of fusion	32	kJ/mol
Heat of vaporization	598	kJ/mol
Cohesive energy	658	kJ/mol

Thermal expansion coefficient at 300K	5,43	$\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$
Specific heat capacity	250	$\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$
Debye temperature	177	$^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity at 300K	138	$\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$

Diffusion data

Pre-exponential, lattice self-diffusion	5e-5	m^2/s
Activation energy, lattice self-diffusion	405	kJ/mol
Pre-exponential, g-boundary diffusion	5e-14	mm^3/s
Activation energy, g-boundary diffusion	263	kJ/mol

Surface energies

Surface energy, solid	1,98	J/m^2
Surface energy, liquid	2,25	J/m^2

Electrical and superconducting properties

Electrical resistivity at 300K	5,2	$\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$
T - dependence of resistivity	0,0047	$/^{\circ}\text{C}$
Hall coefficient, R_H	1,8e-10	m^3/C
Work function	4,6	eV
Superconducting transition temperature T_c	-272	$^{\circ}\text{C}$
Critical superconduction magnetic field	0,0095	T
Standard electrode potential	-0,2	V

Magnetic properties

Magnetic classification	Paramagnetic
Magnetic susceptibility	1,19e-4

Nuclear properties

Neutron absorption cross section (0.025 eV)	2,65	Barns
Neutron scattering cross section (0.025 eV)	5,8	Barns
Binding energy per nucleon	8,64e3	keV

Principal uses and substitutes

Principal uses and substitutes

35% used in constructional engineering steels for oil and gas exploration (piping and refineries), heavy machinery, transportation (automotive for powertrain systems, off-road vehicles and ships), power generation, and petrochemical machinery and tanks.

Alternative: molybdenum-free constructional engineering steels. Quality: adequate.

25% used for stainless steel in chemical and petrochemical machinery, building and construction, food processing, pulp and paper industry, oil and gas exploration and pollution control in power generation.

Alternative: molybdenum-free stainless steels. Quality: adequate.

11% used for tool and high speed steel in metal processing, automotive systems (powertrain and exhaust), machining tools and consumer goods (e.g. drills).

Alternative: molybdenum-free tool and high speed steel. Quality: adequate.

10% used chemically as catalysts in desulfurization, pigments, coatings and lubricants.

Alternative: none.

8% used in cast-iron for transportation (including automotive exhaust systems), heavy machinery and metal processing.

Alternative: molybdenum-free cast iron. Quality: adequate.

6% used in superalloys for aerospace, chemical and petrochemical machinery, oil and gas, and pollution control in power generation.

Alternative: niobium. Quality: poor.

6% used as molybdenum metal in automotive, electronic, chemical and petrochemical applications.

Alternative: none.

Notes

1. ISSF (2007) The ferritic solution. (International Stainless Steel Forum, <http://www.worldstainless.org/news/show/34>, accessed July 2013).
2. SMR (2009) Molybdenum End Use Analysis 2008. (Steel & Metals Market Research (SMR GmbH), Reutte, Austria).

Notes

Energy conversion factors

* To convert energy from kJ/mol to kJ/kg multiply by $1000 / (\text{Atomic weight in kg} / \text{kmol})$.

* To convert energy from kJ/mol to J/atom multiply by $1000 / (\text{Avogadro's number})$.
Avogadro's number is the number of atoms or molecules in a kmol, 6.02×10^{23} .

* To convert energy from kJ/mol to kJ/m³, multiply by $1000 / (\text{Molar volume in m}^3/\text{kmol})$

* The energy unit eV is a unit of convenience. The SI unit is J ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Links

Legislations and Regulations

Materials containing this element

Nations mining this element

Reference

The element

Symbol	Cu	
Element name	Copper	
Periodic table row	Row 4	
Periodic table column	Column 11	
Atomic number	29	
Atomic weight	63,5	kg/kmol
Date of discovery ("- " = BCE)	-8000	
Group	Transition	

Structure

Crystal structure	Cubic: Face centered
-------------------	----------------------

Crystal structure image

Space group	Fm3m	
Lattice parameter, a	0,361	nm
Atomic radius	0,128	nm
Atomic volume	1,18e-29	m^3
Molar volume	0,00709	m^3/kmol
State at 300K (Metal / Non-metal)	Metal	
Phase at 300K (Solid / Liquid / Gas)	Solid	

Geo-economic data

Typical exploited ore grade	2,52	-	2,78	%
Minimum economic ore grade	0,3	-	5	%
Abundance in the Earth's crust	27	-	70	ppm
Abundance in seawater	2e-4	-	0,003	ppm
Annual world production	1,79e7			tonne/yr
World reserves	6,9e8			tonne

Main mining areas (metric tonnes per year)

Australia, 990e3
Canada, 630e3
Chile, 5.7e3
China, 1.65e3
Congo, 900e3
Indonesia, 380e3
Kazakhstan, 440e3
Mexico, 480e3
Peru, 1.3e6
Poland, 430e3
Russia, 930e3
United States of America,
1.22e6
Zambia, 830e3
Other countries, 2e6

Eco properties

Embodied energy, primary production	56,1	-	61,9	MJ/kg
-------------------------------------	------	---	------	-------

Notes

17.4 MJ/kg (Fthenakis, Wang, Kim, 2009); 33 MJ/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 34.5 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 36.1 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 43 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 54.2 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 57 MJ/kg (Hammond and Jones, 2008); 60.4 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 61 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 64 MJ/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 64.6 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 93.1 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 95.4 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 111 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010)

CO2 footprint, primary production	3,44	-	3,79	kg/kg
-----------------------------------	------	---	------	-------

Notes

1.85 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 2 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 2.18 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 2.87 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 3.15 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 3.23 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 3.3 kg/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 3.81 kg/kg (Hammond and Jones, 2008); 4.79 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 4.87 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 5.05 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 6.2 kg/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007)

Water usage, pure element	297	-	328	l/kg
---------------------------	-----	---	-----	------

Critical materials information

In EU Critical list?	✗	
In US Critical list?	✗	
Abundance risk level	Medium	
Environmental country risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	0,42	
Environmental country risk level	Very low	
Sourcing and geopolitical risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	0,474	
Sourcing and geopolitical risk level	Very low	
Price volatility	53,6	%
Price volatility risk	Very low	

Physical properties

Density at 300K	8,96e3	kg/m ³
-----------------	--------	-------------------

Mechanical properties

Young's modulus at 300K	124	GPa
Shear modulus at 300K	46	GPa
Bulk modulus at 300K	131	GPa
Poisson's ratio	0,35	
T- dependence of modulus	-0,54	

Thermal properties

Melting temperature	1,08e3	°C
---------------------	--------	----

Boiling point	2,57e3	°C
Heat of fusion	13,1	kJ/mol
Heat of vaporization	300	kJ/mol
Cohesive energy	339	kJ/mol
Thermal expansion coefficient at 300K	16,5	μstrain/°C
Specific heat capacity	380	J/kg.°C
Debye temperature	69,9	°C
Thermal conductivity at 300K	401	W/m.°C

Diffusion data

Pre-exponential, lattice self-diffusion	2e-5	m ² /s
Activation energy, lattice self-diffusion	197	kJ/mol
Pre-exponential, g-boundary diffusion	5e-15	mm ³ /s
Activation energy, g-boundary diffusion	104	kJ/mol

Surface energies

Surface energy, solid	1,72	J/m ²
Surface energy, liquid	1,29	J/m ²

Electrical and superconducting properties

Electrical resistivity at 300K	1,67	μohm.cm
T - dependence of resistivity	0,00433	/°C
Free electron concentration/unit volume	8,45e19	/mm ³
Electron mobility	0,0032	m ² /V.s
Hall coefficient, RH	-5,4e-11	m ³ /C
Work function	4,65	eV
Standard electrode potential	0,342	V

Magnetic properties

Magnetic classification	Diamagnetic
Magnetic susceptibility	-9,63e-6

Nuclear properties

Neutron absorption cross section (0.025 eV)	3,79	Barns
Neutron scattering cross section (0.025 eV)	7,9	Barns
Binding energy per nucleon	8,75e3	keV

Principal uses and substitutes

Principal uses and substitutes

26% used in electrical applications; electric motors and generators, power transmission lines and housing and industrial wiring.

Alternative: aluminum. Quality: poor.

19% used in industrial equipment and machine tools.

Alternative: steel. Quality: adequate.

13% used in transportation for aircraft, marine, tank, automotive and train systems.

Alternative: aluminum. Quality: poor.

7% used for cooling systems in air conditioning equipment and heating tubing.

Alternative: aluminum. Quality: adequate.

6% used for fixtures and piping in plumbing.

Alternative: plastics (polyvinyl chloride). Quality: good.

5% used in telecommunications wiring.

Alternative: optical fiber (silicon). Quality: exemplary.

4% used in electronic components such as switches, printed circuit foils, transistor bases and microwave tubes.

Alternative: aluminum. Quality: poor.

2% used in architecture: roofing and decorative items.

Alternative: aluminum. Quality: good.

1% used in building materials, including nails, rivets, soldering copper and metal seals.

Alternative: steel. Quality: adequate.

17% other uses including chemical and inorganic pigments, watches, clocks and jewelry.

Alternative: N/A.

Notes

1. International Copper Study Group (2009) The world copper factbook 2009. (International Copper Study Group, Lisbon, Portugal).
2. USGS (2011) Mineral Commodity Summaries (U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia).

Notes

Energy conversion factors

* To convert energy from kJ/mol to kJ/kg multiply by $1000 / (\text{Atomic weight in kg} / \text{kmol})$.

* To convert energy from kJ/mol to J/atom multiply by $1000 / (\text{Avogadro's number})$.
Avogadro's number is the number of atoms or molecules in a kmol, 6.02×10^{23} .

* To convert energy from kJ/mol to kJ/m³, multiply by $1000/(\text{Molar volume in m}^3/\text{kmol})$

* The energy unit eV is a unit of convenience. The SI unit is J ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Links

Reference

The element

Symbol	Ni	
Element name	Nickel	
Periodic table row	Row 4	
Periodic table column	Column 10	
Atomic number	28	
Atomic weight	58,7	kg/kmol
Date of discovery ("-" = BCE)	1751	
Group	Transition	

Structure

Crystal structure	Cubic: Face centered
-------------------	----------------------

Crystal structure image

Space group	Fm3m	
Lattice parameter, a	0,352	nm
Atomic radius	0,125	nm
Atomic volume	1,09e-29	m^3
Molar volume	0,00659	m^3/kmol
State at 300K (Metal / Non-metal)	Metal	
Phase at 300K (Solid / Liquid / Gas)	Solid	

Geo-economic data

Typical exploited ore grade	0,997	-	1,1	%
Minimum economic ore grade	0,1	-	2	%
Abundance in the Earth's crust	59	-	90	ppm
Abundance in seawater	5e-4	-	0,002	ppm
Annual world production	2,49e6			tonne/yr
World reserves	7,4e7			tonne

Main mining areas (metric tonnes per year)

Australia, 240e3
Brazil, 149e3
Canada, 225e3
China, 95e3
Colombia, 75e3
Cuba, 66e3
Dominican Republic, 12.5e3
Indonesia, 440e3
Madagascar, 26e3
New Caledonia, 145e3
the Philippines, 440e3
Russia, 250e3
South Africa, 48e3
Other countries, 274e3

Eco properties

Embodied energy, primary production	159	-	175	MJ/kg
<p>Notes</p> <p>114 MJ/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 121 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 122 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010); 145 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 148 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010); 160 MJ/kg (Nickel Institute, 2003); 167 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010); 186 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010); 187 MJ/kg (Ecoinvent v2.2); 194 MJ/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 224 MJ/kg (Sullivan and Gaines, 2010); 237 MJ/kg (Nickel Institute, 2003)</p>				
CO2 footprint, primary production	11,2	-	12,3	kg/kg
<p>Notes</p> <p>6.68 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 7.36 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 10.9 kg/kg (Ecoinvent v2.2); 11.4 kg/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007); 14.6 kg/kg (Nickel Institute, 2003); 15.1 kg/kg (Voet, van der and Oers, van, 2003); 16.1 kg/kg (Norgate, Jahanshahi, Rankin, 2007)</p>				
Water usage, pure element	79	-	377	l/kg

Critical materials information

In EU Critical list?	✗	
In US Critical list?	✗	
Abundance risk level	Medium	
Environmental country risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	0,378	
Environmental country risk level	Very low	
Sourcing and geopolitical risk Herfindahl-Hirschman Index (HHI)	0,538	
Sourcing and geopolitical risk level	Very low	
Price volatility	106	%
Price volatility risk	Low	

Physical properties

Density at 300K	8,9e3	kg/m^3
-----------------	-------	--------

Mechanical properties

Young's modulus at 300K	208	GPa
Shear modulus at 300K	76,5	GPa
Bulk modulus at 300K	186	GPa
Poisson's ratio	0,31	
T- dependence of modulus	-0,64	

Thermal properties

Melting temperature	1,45e3	°C
---------------------	--------	----

Boiling point	2,73e3	°C
Heat of fusion	17,5	kJ/mol
Heat of vaporization	370	kJ/mol
Cohesive energy	429	kJ/mol
Thermal expansion coefficient at 300K	13,3	μstrain/°C
Specific heat capacity	440	J/kg.°C
Debye temperature	177	°C
Thermal conductivity at 300K	90,7	W/m.°C

Diffusion data

Pre-exponential, lattice self-diffusion	1,9e-4	m ² /s
Activation energy, lattice self-diffusion	284	kJ/mol
Pre-exponential, g-boundary diffusion	3,5e-15	mm ³ /s
Activation energy, g-boundary diffusion	115	kJ/mol

Surface energies

Surface energy, solid	1,81	J/m ²
Surface energy, liquid	1,78	J/m ²

Electrical and superconducting properties

Electrical resistivity at 300K	6,84	μohm.cm
T - dependence of resistivity	0,00675	/°C
Hall coefficient, RH	-6,1e-11	m ³ /C
Work function	5,15	eV
Standard electrode potential	-0,257	V

Magnetic properties

Magnetic classification	Ferromagnetic	
Magneton moment per atom	0,62	Bohr magneton
Saturation magnetization	0,656	T
Curie temperature	358	°C

Nuclear properties

Neutron absorption cross section (0.025 eV)	4,43	Barns
Neutron scattering cross section (0.025 eV)	17,3	Barns
Binding energy per nucleon	8,73e3	keV

Principal uses and substitutes

Principal uses and substitutes

31% used in industrial machinery, for the petrochemical and chemical industries, food processing, industrial plumbing and heat exchangers.

Alternative: nickel-free stainless steels. Quality: poor.

28% used in household appliances and metal goods, e.g. in dishwashers, washing machines, rice cookers, tools, fasteners, cutlery, pots and pans.

Alternative: nickel-free stainless steels. Quality: good.

17% used in architectural applications and street furniture.

Alternative: nickel-free stainless steels. Quality: good.

15% used in transportation (excluding aerospace): automotive, shipbuilding, railway applications, bicycles.

Alternative: aluminum. Quality: adequate.

4% used in aerospace, particularly in jet engine blades.

Alternative: none.

5% used in electronic components of computers and mobile devices.

Alternative: N/A

Notes

1. Pariser HH (2010) End use of nickel 2000-2009 (modified). (Pariser, H. H., Alloy Metals & Steel Market Research, Report to the Nickel Institute, Xanten, Germany), p 420.
2. ISSF (2007) The ferritic solution. (International Stainless Steel Forum, <http://www.worldstainless.org/news/show/34>, accessed July 2013).
3. Bewlay BP, Weimer M, Kelly T, Suzuki A, & Subramanian PR (2013) The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines. (MRS Proceedings, 1516, pp 49-58, <http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=online&aid=8823972>, accessed September 2013).
4. Kothari KB (2010) Manufacturing techniques for titanium aluminide based alloys and metal matrix composites. PhD dissertation. (University of Maryland).

Notes

Energy conversion factors

* To convert energy from kJ/mol to kJ/kg multiply by $1000 / (\text{Atomic weight in kg} / \text{kmol})$.

* To convert energy from kJ/mol to J/atom multiply by $1000 / (\text{Avogadro's number})$.
Avogadro's number is the number of atoms or molecules in a kmol, 6.02×10^{23} .

* To convert energy from kJ/mol to kJ/m³, multiply by $1000 / (\text{Molar volume in m}^3/\text{kmol})$

* The energy unit eV is a unit of convenience. The SI unit is J ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Links

Reference

Eco Audit Report

Product name EXTERIOR 30
Country of manufacture World
Country of use World
Product life (years) 1

Summary:

[Energy details](#)

[CO2 footprint details](#)

[Cost details](#)

Phase	Energy (MJ)	Energy (%)	CO2 footprint (kg)	CO2 footprint (%)	Cost (EUR)	Cost (%)
Material	35,9	47,0	2,59	44,5	1,82	18,5
Manufacture	39,9	52,1	3,19	54,7	8,03	81,4
Transport	0	0,0	0	0,0	0	0
Use	0	0,0	0	0,0	0	0
Disposal	0,7	0,9	0,049	0,8	0,00588	0,0597
Total (for first life)	76,5	100	5,83	100	9,86	100
End of life potential	-26,8		-1,88			

Energy Analysis

[Summary](#)

	Energy (MJ/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	76,5

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	Energy (MJ)	%
	Carbon steel, AISI 1060, normalized	Virgin (0%)	0,94	1	0,94	30	84,1
	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,03	1	0,03	1,8	4,9
	Molybdenum, 360 grade, fully recrystallized	Virgin (0%)	0,035	1	0,035	3,9	11,0
Total				3	1	36	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	Energy (MJ)	%
	Metal powder forming	-	0,94 kg	37	93,1
	Metal powder forming	-	0,03 kg	0,79	2,0
	Metal powder forming	-	0,035 kg	1,9	4,9
Total				40	100

Transport:

[Summary](#)

Breakdown by transport stage

Stage name	Transport type	Distance (km)	Energy (MJ)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	Energy (MJ)	%
	0,94	0	
	0,03	0	
	0,035	0	
Total	1	0	100

Use:

[Summary](#)

Relative contribution of static and mobile modes

Mode	Energy (MJ)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:

[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
	Recycle	100,0	0,65	93,5
	Recycle	100,0	0,021	3,0
	Recycle	100,0	0,025	3,5
Total			0,7	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
	Recycle	100,0	-22	83,1
	Recycle	100,0	-1,4	5,1
	Recycle	100,0	-3,2	11,8
Total			-27	100

Notes:[Summary](#)

Exterior ; €/kg ; %w ; 1,534405 €/kg EXT
Carbon Steel AISI 1060 normalized ; 0,413 ; 93,5% ; 0,386155 €/kg EXT
Copper cast hc ; 5,55 ; 3,0% ; 0,1665 €/kg EXT
Molybdenum fully recryst ; 28,05 ; 3,5% ; 0,98175 €/kg EXT

CO2 Footprint Analysis

[Summary](#)

	CO2 (kg/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	5,83

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	CO2 footprint (kg)	%
	Carbon steel, AISI 1060, normalized	Virgin (0%)	0,94	1	0,94	2,2	85,5
	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,03	1	0,03	0,11	4,2
	Molybdenum, 360 grade, fully recrystallized	Virgin (0%)	0,035	1	0,035	0,27	10,3
Total				3	1	2,6	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	CO2 footprint (kg)	%
	Metal powder forming	-	0,94 kg	3	93,1
	Metal powder forming	-	0,03 kg	0,063	2,0
	Metal powder forming	-	0,035 kg	0,16	4,9
Total				3,2	100

Transport:

[Summary](#)

Breakdown by transport stage

Stage name	Transport type	Distance (km)	CO2 footprint (kg)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	CO2 footprint (kg)	%
	0,94	0	
	0,03	0	
	0,035	0	
Total	1	0	100

Use:

[Summary](#)

Relative contribution of static and mobile modes

Mode	CO2 footprint (kg)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:

[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
	Recycle	100,0	0,046	93,5
	Recycle	100,0	0,0015	3,0
	Recycle	100,0	0,0017	3,5
Total			0,049	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
	Recycle	100,0	-1,6	84,8
	Recycle	100,0	-0,077	4,1
	Recycle	100,0	-0,21	11,1
Total			-1,9	100

Notes:[Summary](#)

Exterior ; €/kg ; %w ; 1,534405 €/kg EXT
Carbon Steel AISI 1060 normalized ; 0,413 ; 93,5% ; 0,386155 €/kg EXT
Copper cast hc ; 5,55 ; 3,0% ; 0,1665 €/kg EXT
Molybdenum fully recryst ; 28,05 ; 3,5% ; 0,98175 €/kg EXT

Eco Audit Report

Cost Analysis

[Summary](#)

	Cost (EUR/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	9,86

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	Cost (EUR)	%
	Carbon steel, AISI 1060, normalized	Virgin (0%)	0,94	1	0,94	0,53	29,1
	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,03	1	0,03	0,23	12,4
	Molybdenum, 360 grade, fully recrystallized	Virgin (0%)	0,035	1	0,035	1,1	58,5
Total				3	1	1,8	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:[Summary](#)

Country of manufacture World

Component	Process	Length (m)	% Removed	Amount processed		Cost (EUR)	%
	Metal powder forming	-	-	0,94	kg	5,2	65,3
	Metal powder forming	-	-	0,03	kg	1,3	16,8
	Metal powder forming	-	-	0,035	kg	1,4	17,8
Total						8	100

Transport:[Summary](#)**Package dimensions**

Height (m)	Width (m)	Depth (m)
0	0	0

Breakdown by transport stage

Stage name	Transport type	Distance (km)	Cost (EUR)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	Cost (EUR)	%
	0,94	0	
	0,03	0	
	0,035	0	
Total	1	0	100

Use:[Summary](#)**Relative contribution of static and mobile modes**

Mode	Cost (EUR)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	Cost (EUR)	%
	Recycle	100,0	0,0055	93,5
	Recycle	100,0	0,00018	3,0
	Recycle	100,0	0,00021	3,5
Total			0,0059	100

Notes:[Summary](#)

Exterior ; €/kg ; %w ; 1,534405 €/kg EXT
Carbon Steel AISI 1060 normalized ; 0,413 ; 93,5% ; 0,386155 €/kg EXT
Copper cast hc ; 5,55 ; 3,0% ; 0,1665 €/kg EXT
Molybdenum fully recryst ; 28,05 ; 3,5% ; 0,98175 €/kg EXT

Eco Audit Report

Product name FG2S EcoAudit

Country of use World

Product life (years) 1

Summary:

[Energy details](#)

[CO2 footprint details](#)

Phase	Energy (MJ)	Energy (%)	CO2 footprint (kg)	CO2 footprint (%)
Material	34,2	46,2	2,49	43,8
Manufacture	39,5	53,2	3,16	55,6
Transport	0	0,0	0	0,0
Use	0	0,0	0	0,0
Disposal	0,5	0,7	0,035	0,6
Total (for first life)	74,2	100	5,68	100
End of life potential	-12,7		-0,897	

Energy Analysis

[Summary](#)

	Energy (MJ/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	74,2

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	Energy (MJ)	%
HIERRO	Carbon steel, AISI 1050, normalized	Virgin (0%)	0,96	1	0,96	31	90,8
COBRE	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,02	1	0,02	1,2	3,4
	Molybdenum, 360 grade, fully recrystallized	Virgin (0%)	0,018	1	0,018	2	5,7
Total				3	1	34	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	Energy (MJ)	%
HIERRO	Metal powder forming	-	0,96 kg	38	96,2
COBRE	Metal powder forming	-	0,02 kg	0,53	1,3
	Metal powder forming	-	0,018 kg	0,97	2,5
Total				39	100

Transport:[Summary](#)**Breakdown by transport stage**

Stage name	Transport type	Distance (km)	Energy (MJ)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	Energy (MJ)	%
HIERRO	0,96	0	
COBRE	0,02	0	
	0,018	0	
Total	1	0	100

Use:[Summary](#)**Relative contribution of static and mobile modes**

Mode	Energy (MJ)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
HIERRO	Downcycle	100,0	0,48	96,3
COBRE	Downcycle	100,0	0,01	2,0
	Downcycle	100,0	0,0088	1,8
Total			0,5	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
HIERRO	Downcycle	100,0	-11	90,2
COBRE	Downcycle	100,0	-0,45	3,6
	Downcycle	100,0	-0,79	6,2
Total			-13	100

Notes:[Summary](#)

CO2 Footprint Analysis

[Summary](#)

	CO2 (kg/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	5,68

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	CO2 footprint (kg)	%
HIERRO	Carbon steel, AISI 1050, normalized	Virgin (0%)	0,96	1	0,96	2,3	91,7
COBRE	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,02	1	0,02	0,072	2,9
	Molybdenum, 360 grade, fully recrystallized	Virgin (0%)	0,018	1	0,018	0,13	5,4
Total				3	1	2,5	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	CO2 footprint (kg)	%
HIERRO	Metal powder forming	-	0,96 kg	3	96,2
COBRE	Metal powder forming	-	0,02 kg	0,042	1,3
	Metal powder forming	-	0,018 kg	0,078	2,5
Total				3,2	100

Transport:[Summary](#)**Breakdown by transport stage**

Stage name	Transport type	Distance (km)	CO2 footprint (kg)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	CO2 footprint (kg)	%
HIERRO	0,96	0	
COBRE	0,02	0	
	0,018	0	
Total	1	0	100

Use:[Summary](#)**Relative contribution of static and mobile modes**

Mode	CO2 footprint (kg)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
HIERRO	Downcycle	100,0	0,034	96,3
COBRE	Downcycle	100,0	0,0007	2,0
	Downcycle	100,0	0,00061	1,8
Total			0,035	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
HIERRO	Downcycle	100,0	-0,82	91,4
COBRE	Downcycle	100,0	-0,026	2,8
	Downcycle	100,0	-0,052	5,8
Total			-0,9	100

Notes:

[Summary](#)

Eco Audit Report

Product name INTERIOR

Country of use World

Product life (years) 1

Summary:

[Energy details](#)

[CO2 footprint details](#)

Phase	Energy (MJ)	Energy (%)	CO2 footprint (kg)	CO2 footprint (%)
Material	32,8	44,6	2,4	42,4
Manufacture	40,1	54,5	3,21	56,8
Transport	0	0,0	0	0,0
Use	0	0,0	0	0,0
Disposal	0,7	1,0	0,049	0,9
Total (for first life)	73,7	100	5,66	100
End of life potential	-24,2		-1,72	

Energy Analysis

[Summary](#)

	Energy (MJ/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	73,7

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	Energy (MJ)	%
	Carbon steel, AISI 1030, normalized	Virgin (0%)	0,98	1	0,98	32	96,4
	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,02	1	0,02	1,2	3,6
Total				2	1	33	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	Energy (MJ)	%
	Metal powder forming	-	0,98 kg	40	98,7
	Metal powder forming	-	0,02 kg	0,53	1,3
Total				40	100

Transport:

[Summary](#)

Breakdown by transport stage

Stage name	Transport type	Distance (km)	Energy (MJ)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	Energy (MJ)	%
	0,98	0	
	0,02	0	
Total	1	0	100

Use:

[Summary](#)

Relative contribution of static and mobile modes

Mode	Energy (MJ)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:

[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
	Recycle	100,0	0,69	98,0
	Recycle	100,0	0,014	2,0
Total			0,7	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	Energy (MJ)	%
	Recycle	100,0	-23	96,2
	Recycle	100,0	-0,91	3,8
Total			-24	100

Notes:

[Summary](#)

Price:
Steel AISI 1030 , normalised(98%)= 0,393-0,433 €/kg
Interior ;€/kg ; %w ; 0,51574 €/kg INT
Carbon Steel AISI 1030 normalized ; 0,413 ; 98% ; 0,40474 €/kg INT
Copper cast hc ; 5,55 ; 2% ; 0,111 €/kg INT

CO2 Footprint Analysis

[Summary](#)

	CO2 (kg/year)
Equivalent annual environmental burden (averaged over 1 year product life):	5,66

Detailed breakdown of individual life phases

Material:

[Summary](#)

Component	Material	Recycled content* (%)	Part mass (kg)	Qty.	Total mass processed** (kg)	CO2 footprint (kg)	%
	Carbon steel, AISI 1030, normalized	Virgin (0%)	0,98	1	0,98	2,3	97,0
	Copper, C10100, soft (electrolytic tough-pitch h.c. copper)	Virgin (0%)	0,02	1	0,02	0,072	3,0
Total				2	1	2,4	100

*Typical: Includes 'recycle fraction in current supply'

**Where applicable, includes material mass removed by secondary processes

Manufacture:

[Summary](#)

Component	Process	% Removed	Amount processed	CO2 footprint (kg)	%
	Metal powder forming	-	0,98 kg	3,2	98,7
	Metal powder forming	-	0,02 kg	0,042	1,3
Total				3,2	100

Transport:

[Summary](#)

Breakdown by transport stage

Stage name	Transport type	Distance (km)	CO2 footprint (kg)	%
Total				100

Breakdown by components

Component	Mass (kg)	CO2 footprint (kg)	%
	0,98	0	
	0,02	0	
Total	1	0	100

Use:

[Summary](#)

Relative contribution of static and mobile modes

Mode	CO2 footprint (kg)	%
Static	0	
Mobile	0	
Total	0	100

Disposal:

[Summary](#)

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
	Recycle	100,0	0,048	98,0
	Recycle	100,0	0,00098	2,0
Total			0,049	100

EoL potential:

Component	End of life option	% recovered	CO2 footprint (kg)	%
	Recycle	100,0	-1,7	97,0
	Recycle	100,0	-0,051	3,0
Total			-1,7	100

Notes:

[Summary](#)

Price:
Steel AISI 1030 , normalised(98%)= 0,393-0,433 €/kg
Interior ;€/kg ; %w ; 0,51574 €/kg INT
Carbon Steel AISI 1030 normalized ; 0,413 ; 98% ; 0,40474 €/kg INT
Copper cast hc ; 5,55 ; 2% ; 0,111 €/kg INT