

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

"EFECTO DEL MOLIBDENO Y PARÁMETROS DE PROCESO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA ALEACIÓN BASE HIERRO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

> PRESENTA: ING. GERARDO VALLE CORONA

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROBERTO MARTÍNEZ SÁNCHEZ

CHIHUAHUA, CHIH., ENERO 2010

TABLA DE CONTENIDO

OBJETIVOS	1
HIPOTESIS	2
CAPITULO 1: PROPIEDADES DE LOS MATERIALES INICIALES	3
1.1 MOLIBDENO	3
1.2HIERRO	4
1.3 ALEACIONES FERROSAS	5
1.4 DIAGRAMAS DE FASE	6
CAPITULO 2: INTRODUCCION AL ALEADO MECANICO	8
2.1 HISTORIA DEL ALEADO MECANICO	8
2.2ETAPAS DEL PROCESO	9
2.2.1 ALEADO MECANICO	9
2.2.2 COMPACTADO	10
2.2.3 SINTERIZADO	11
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
3.1GENERALIDADES	12
3.2 CARACTERIZACION	15
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION	16
4.1 PROPIEDADES MECANICAS	16

OBJETIVO GENERAL:

El propósito primordial del presente trabajo es determinar el efecto en las propiedades mecánicas en una aleación FN-0200, al variar la concentración de Mo, tiempo de molienda y temperatura de sinterizado.

OBJETIVOS ESPECÍFICO:

- Analizar el efecto sobre la microestructura de las diferentes variables de proceso (tiempo de molienda, temperatura y tiempo de sinterizado y del contenido de Mo en los materiales sinterizados.
- Estudiar las propiedades mecánicas (mediante ensayos de compresión y microdureza) como una función de las variables de proceso (tiempo de molienda, temperatura y tiempo de sinterizado) y del contenido de Mo.
- Realizar la caracterización microestructural de los productos consolidados empleando difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido (MEB).

HIPOTESIS

Se espera mejorar las propiedades mecánicas de una aleación FN- 0200 base hierro, mediante la modificación del contenido de Mo utilizando diferentes variables del proceso, debido a que dentro de las características de este elemento se encuentra la de proporcionar dureza y mejorar la resistencia.

CAPITULO 1: PROPIEDADES DE LOS MATERIALES INICIALES

1.1 MOLIBDENO

Descubierto por Peter Jacob Hjelm en el año de 1781, su símbolo es Mo. En su estado elemental es un metal duro, de color blanco plateado y su punto de fusión es de 2623°C. Es uno de los elementos de transición y su número atómico es 48.

Este elemento es obtenido como un subproducto de la minería del cobre y del wolframio, mientras que el metal en polvo se obtiene por reducción en caliente de trióxido de molibdeno con hidrógeno.

Dentro de sus aplicaciones está el empleo de este elemento en aleaciones para proporcionar dureza y eliminar la fragilidad en los aceros templados, pues impide la separación de las laminillas de grafito. Como ferrromolibdeno proporciona resistencia al acero a alta temperatura. También es usado en aleaciones refractarias, junto al níquel, ya que son resistentes al calor y a la corrosión por compuestos químicos.

En aceros grafíticos, sus principales funciones son las de promover una alta dureza y mejorar la resistencia a alta temperatura. En composiciones de aceros enfriados, las adiciones pequeñas de Mo incrementan la profundidad de enfriamiento. El propósito primordial de las pequeñas adiciones (0.25 a 0.75% en peso) de molibdeno en aceros templados es la de aumentar la resistencia de la superficie enfriada.

El Mo es más efectivo cuando se usa en combinación con cobre, níquel, cromo, o ambos cromo y níquel. El molibdeno tiene una ventaja sobre el níquel, cobre y manganeso en que este incrementa la dureza a menos que se sobreestabilize apreciablemente la austenita, de este modo se previene la retención de grandes cantidades de austerita indeseable en la estructura final. La adición de 1 a 4% de Mo es efectivo en la supresión de la formación de perlita, siempre y cuando la fundición sea enfriada lentamente en grandes secciones.

El Mo puede remplazar algunas propiedades del níquel en hierros blancos martensíticos al Ni-Cr. En grandes secciones donde un 4.5% de Ni debería ser usado, la adición de 1% de Mo permite la reducción del contenido del Ni a cerca de un 3%. En ligeras secciones de colada de este tipo, donde el 3% de níquel debería ser usado normalmente, la adición de 1% de Mo permite la reducción de Ni a 1.5%.

El Mo en cantidades de 1-4%, es efectivo en el mejorado de la resistencia a la corrosión, en cantidades de 0.5 a 2% de Mo aumenta la resistencia a alta temperatura y resistencia a la fluencia en hierros gris y dúctil con matrices ferriticas y austeniticas.

1.2 HIERRO

Es un elemento metálico, magnético, maleable y de color blanco plateado. Al igual que el Mo es un elemento de transición en el sistema periódico, siendo su número atómico el 26.

El hierro fue descubierto desde la prehistoria, donde sus primeros usos fueron como adornos y para fabricar armas; el objeto más antiguo, aún existente, es un grupo de cuentas oxidadas encontrado en Egipto, y data de 4000 a. C. El término arqueológico "Edad del Hierro" se aplica solo al periodo en el que se extiende la utilización y el trabajo del hierro. El procesado moderno del hierro no comenzó en Europa central hasta la mitad del siglo XIV.

El hierro puro es blando, maleable y dúctil, y su dureza varía entre 4 y 5 en la escala mosh. Se magnetiza fácilmente a temperatura ordinaria; es difícil magnetizarlo en caliente, y aproximadamente a 790 °C desaparecen las propiedades magnéticas. Tiene un punto de fusión de aproximadamente 1535 °C, y un punto de ebullición de 2750 °C.

El metal existe en tres formas alotrópicas distintas: hierro-alfa (BCC), hierro-gamma (FCC), hierro-delta (BCC). La disposición interna de los átomos en la red del cristal varía en la transición de una forma a otra. La transición de hierro-alfa a hierro-gamma se produce aproximadamente a 900 °C y la transición de hierro-gamma a hierro-delta; se produce aproximadamente a 1400°C.

Las distintas propiedades físicas de las formas alotrópicas y la diferencia en cantidad de carbono admitida por cada una de las formas desempeñan un papel importante en la formación, dureza y temple del acero.

El hierro solo se puede encontrar en estado libre en unas pocas localidades. También se encuentra en los meteoritos, normalmente aleado con níquel. En forma de compuestos químicos, está distribuido por todo el mundo, y ocupa el cuarto lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. El hierro comercial contiene invariablemente pequeñas cantidades de carbono y otras impurezas que alteran sus propiedades físicas, pero estas pueden mejorarse considerablemente añadiendo más carbono y otros elementos de aleación.

La mayor parte del hierro se utiliza en formas sometidas a un tratamiento especial, como el hierro forjado, el hierro colado y el acero.

1.3 ALEACIONES FERROSAS

Los metales juegan un papel central en el diseño de ingeniería, en especial como elementos estructurales. Más del 90% en peso de los materiales que se utilizan para ingeniería se basan en el hierro, las cuales incluyen los aceros (que contienen 0.05 a 2.0% de peso de carbono) y los hierros fundidos (con 2.0 a 4.5% de peso de carbono).

Las aleaciones de ingeniería pueden dividirse en dos tipos: ferrosas y no ferrosas. Las aleaciones ferrosas tienen al hierro como su principal metal de aleación, mientras que las aleaciones no ferrosas tienen un metal distinto del hierro. Las aleaciones ferrosas, son las más importantes principalmente por su costo relativamente bajo y la variedad de aplicaciones por sus propiedades mecánicas. Los elementos de aleación tales como el níquel, cromo y molibdeno se añaden a los aceros al carbono para producir aceros de baja aleación. Los aceros de baja aleación presentan buena combinación de alta resistencia y tenacidad, y son de aplicación común en la industria de automóviles para usos como engranajes y ejes.

Los aceros inoxidables son las aleaciones ferrosas más importantes a causa de su alta resistencia a la corrosión en medios oxidantes, para ser un acero inoxidable debe contener al menos 12% de cromo.

Los hierros para fundición son otra familia industrialmente importante de las aleaciones ferrosas. Son de bajo costo y tienen propiedades especiales tales como un buena moldeabilidad, resistencia a la corrosión, al choque térmico, al desgaste y durabilidad. La fundición gris tiene un alta maquinabilidad y capacidad de amortiguamiento de vibraciones, debido a las hojuelas de grafito en su estructura.

1.4 DIAGRAMAS DE FASE

1.4.1SISTEMA Fe-Mo

El sistema Fe-Mo es caracterizado por una cerrada curva de γ y un notable intervalo de solubilidad de Mo en Fe- α y de Fe en Mo. Comenzando desde el punto de fusión del Fe, la temperatura de liquidus sobre el lado rico en Fe cae a un mínimo a medida que el Mo aumenta. En este sistema se presentan cuatro fases intermetálicas en el sistema: σ , R, μ , y λ .

Las dos primeras fases aparecen a temperaturas altas como un resultado de las reacciones peritecticas, L + Mo $\leftrightarrow \sigma$ y L + $\sigma \leftrightarrow R$, respectivamente. σ y R se descomponen mediante reacción eutectoide a temperaturas en que μ es estable, a través de $\sigma \leftrightarrow Mo^+ \mu$ y R \leftrightarrow (Fe- α) + μ , respectivamente. La fase μ aparece a altas temperaturas desde la reacción peritéctica, R+ $\sigma \leftrightarrow \mu$.



CAPITULO 2: INTRODUCCION AL ALEADO MECANICO

Fundamentalmente, el termino molienda puede ser referido como la fractura de materiales relativamente gruesos a altamente finos. Además de la molienda de minerales, la molienda es también usada para la preparación de materiales para algunas aplicaciones industriales. Durante las décadas pasadas, las moliendas fueron desarrolladas por ser una técnica estándar en el corte de minerales y la metalurgia de polvos (MP), usada principalmente en la reducción de tamaño de partículas, a ser presentada como un método importante para la preparación de cada uno de los materiales con buenas propiedades físicas o mecánicas, o nuevos materiales de ingeniería.

2.1 HISTORIA DEL ALEADO MECANICO

Aunque el empleo de los metales en polvo se remonta a cientos de años atrás, no fue sino hasta el siglo pasado cuando esta técnica se generó como tal.

Esta técnica fue desarrollada en la década de los 60's por John S. Benjamin y sus colegas en el laboratorio de investigación Paul D. Merica de la Compañía Internacional de Níquel (INCO). Este proceso fue el resultado de una larga búsqueda para producir superaleaciones base níquel, para aplicaciones en turbinas de gas (Benjamín, J. S., 1970), el cual se conocía entonces como "molienda/mezclado". El termino aleación mecánica o mechanical alloying (MA) fue introducido por Ewan C. MacQueen a finales de los 60's y la primera producción comercial de un material endurecido por dispersión, obtenido por este método, se realizó a principios de la década de los 70 con la aleación INCONEL MA754, seguida de las MA758 y MA 6000; todas ellas superaleaciones base níquel (Benjamín, J. S., 1992) y 1970).

A partir de aquí se han generado una gran variedad de aleaciones en polvo por medio del aleado mecánico, además de que se han logrado desarrollar diversas aplicaciones para esta técnica y se han extendido sobre materiales cerámicos y polímeros; hoy en día debido a diversos trabajos dedicados al proceso de molienda se conocen distintos parámetros (energía del molino, número de bolas, tipo de impactos, etc.), lo que aún falta por explicar es la cinética de la formación de fases por medio del aleado mecánico (M. Seidel, 2000).

2.2 ETAPAS DEL PROCESO

2.2.1 ALEADO MECANICO

El aleado mecánico (AM) es un proceso en el cual se forman aleaciones a partir de la continua deformación, fractura y soldadura de partículas, debido a una fuerza externa producida por choque mecánico constante, esto se lleva a cabo en molinos denominados de alta energía en los cuales se introduce la mezcla de polvos que se desea alear y un medio de molienda como bolas o rodillos, los cuales interactúan con los polvos, se aplican los impactos logrando con esto que queden atrapadas las partículas entre sí por medios mecánicos (P. G. McCormick et al. 1998); logrando mediante estos eventos la integración de los polvos con una microestructura ultrafina que le proporciona al producto final propiedades únicas. Cabe mencionar que durante el proceso es necesario determinar cada uno de los parámetros con los que se van a trabajar, uno de ellos puede ser el tiempo de molienda, el cual puede variar desde unos cuantos minutos, horas e incluso días.

Posteriormente, la mezcla de polvos procesados se vacían en moldes a los cuales se les aplica una fuerza de compresión para así obtener piezas útiles de ingeniería, a las cuales, se les conoce como compacto en verde, como estos carecen de una aceptable resistencia y dureza es necesario aplicarles un tratamiento térmico conocido como sinterizado el cual, mediante proceso de difusión, le brinda a las piezas una mejora a las propiedades antes mencionadas.

Una de las ventajas más importantes del AM es que en el proceso no se requieren de instalaciones y equipos tan costosos como los que se utilizan en una fundición, además de que es más seguro y menos contaminante, ya que no es necesario el uso de temperaturas elevadas de procesamiento (G. Cocco, 1992 y S. D. De la Torre, 2000). Y aunque los metales en polvo son más costosos que los metales sólidos, esto se justifica debido a que se pueden lograr mezclas de polvos con diferentes puntos de fusión y alear dos o más metales inmiscibles en estado sólido logrando con esto materiales con propiedades excepcionales (G. Cocco y J. S. Benjamín, 1992).

La molienda de alta energía (J. S. Benjamín, Vol. 7, 1992.) es un proceso el cual puede ser adaptado a nivel industrial para desarrollar materiales a gran escala. Debido a la importancia en la industria de los aceros aleados mecánicamente, la mayoría de los estudios estan dirigidos a los aspectos de su procesamiento y comportamiento (K. Narassimhan, 1992- A. Graham, 1997). Sin embargo, cada estudio ha sido usado en

aleaciones o métodos de tratamiento un poco diferentes y las comparaciones además de las propiedades estandarizadas son difíciles de averiguar.

2.2.2 COMPACTADO

En esta etapa se le da la forma deseada a los polvos obtenidos mediante el aleado mecánico, esto se logra introduciendo los polvos en los moldes y comprimiéndolos mediante el empleo de prensas mecánicas o hidráulicas.

Las prensas comúnmente usadas para esta etapa son uniaxiales en las cuales la presión que se aplica a los polvos corre en una misma dirección, por lo que las partículas de los polvos se mueven principalmente en dirección a la fuerza aplicada; debido a que la presión es aplicada por un solo embolo, la mayor densidad ocurre en el área más cercana a este y va disminuyendo conforme se aleja de esta zona, por lo que la relación longitud diámetro que puede obtenerse en las piezas disminuye. Sin embargo cuando se utilizan prensas de doble embolo se pueden obtener piezas con una densidad más uniforme y productos con un mayor espesor pueden ser compactados.

Otro método de compactación es el Spark Sinterig el cual combina la presión con la aplicación de corriente continua y alterna. La finalidad de la aplicación de electricidad es doble. Por una parte, produce un calentamiento por efecto de Joule, y por otra, elimina las cargas eléctricas de la superficie de los polvos.

La presión isostática es una técnica que permite compactar uniformemente y en todas las direcciones. Así se puede obtener una pieza compactada en verde de mayor densidad y más homogénea que con las otras técnicas, gracias a la eliminación de fricciones entre el polvo y las paredes de la matriz. Este método se llama también de la presión hidrostática, porque emplea, generalmente, agua como fluido.

2.2.3 SINTERIZADO

Este es un tratamiento térmico que se le realiza a las piezas obtenidas durante el compactado con la finalidad de unir sus partículas, incrementando con esto, notoriamente, su resistencia y dureza.

Este tratamiento se realiza por lo general, bajo un ambiente de atmósfera controlada y en un intervalo de temperatura de entre el 60 y 90% de la temperatura de fusión del elemento más significativo contenido en las piezas a sinterizar; en este caso se habla de sinterización en fase sólida. Esta temperatura jamás debe llegar a la temperatura de fusión, ya que esto ocasionaría la deformación de la pieza. Cuando se mezclan polvos de diferentes metales de diferente punto de fusión, la temperatura de sinterización puede ser mayor a la temperatura de fusión de algún metal lo cual provoca que se acelere la difusión de las partículas, en este caso se habla de sinterización en fase líquida, sin embargo se recomienda que la parte fundida no sobrepase un 30% de la masa total para evitar deformaciones en las piezas a sinterizar.

De este proceso se puede decir que se genera una difusión atómica y que las distintas partículas unidas durante la etapa del compactado se juntan y crecen hasta formar una pieza uniforme, además la temperatura de sinterización debe de ser lo suficientemente alta para que se alcance una recristalización completa y que esta desaparezca los límites de cada partícula y queden contenidas en una masa total, a esto se le conoce como difusión atómica en estado sólido.

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 GENERALIDADES

La composición desarrollada en el presente trabajo se tomo de la reportada para materiales estructurales en metalurgia en polvos cuya composición nominal según la MPIF (Metallurgy Powder Industrial Federation) es la mostrada en la tabla 3.1.

Designación MPIF	%Fe	%Ni	%Cu	%C	%Mo
FN-0200	92.2-99.0	1.0-3.0	2.5 max	0.3 max	>2.0

Tabla 3.1.- Composición, límites y rangos para FN-0200 (% en peso)

Los elementos iniciales fueron polvos metálicos puros de Fe, Mo, Ni, Cu y C de la marca ALFA AESAR con las características mostradas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Tamaño original de partícula y pureza de los polvos precursoresde Fe, Ni, Cu y Mo empleados en el presente trabajo.

Elemento	Tamaño de Partícula	Pureza (Metal Basis)
Fe	Malla -200 (- 74.0 µm)	99.9
Мо	Malla -200 (- 74.0 µm)	99.7
Ni	Malla -300 (- 51.8 µm)	99.9
Cu	Malla -150 (- 105 µm)	99.5
С	Malla -50 (-250 µm)	99.9

Para todas las corridas de A.M. se utilizó un recipiente de acero (D2) grado herramienta templado con una capacidad de 60 ml y las bolas de acero endurecido como medio de molienda (13 mm de diámetro). Una relación (en peso) bolas:polvo de 4:1 se mantuvo constante para todas las corridas. Además se le añadió a cada una de las muestras 3 gotas de metanol como agente de control de proceso, este recipiente fue cargado y sellado dentro de una cámara de atmosfera controlada con argón y posteriormente fue colocado en un molino de alta energía (Spex 8000M).

En la parte experimental se desarrollaron tres etapas para la prueba de compresión. En la primera etapa se usaron bajos porcentajes de Mo con un tiempo de molienda de 0, 5, 10 y 15 horas y las condiciones de sinterizado fueron de 900°C durante 5 horas.

		I	
%Mo	%Ni	%Cu	%Fe
1.0			
1.5	2.15	1.4	Balance
2.0			
2.5			

 Tabla 2.2.- Composición de los elementos empleados en la Primera etapa

 experimental.

Para la segunda etapa se incrementó el contenido de Mo y solo se uso un tiempo de molienda de 5 horas. Las condiciones de sinterizado fueron de 850, 900 y 950°C durante 5 horas.

 Tabla 2.3.- Composición de los elementos empleados en la Segunda etapa experimental.

%Mo	%Ni	%Cu	%Fe
1.0			
2.0	-		
3.0	2.15	1.4	Balance
4.0			
5.0			

Para la etapa final el procesamiento de los polvos metálicos se dividió en dos partes; en la primera se preparó una aleación madre mediante AM, empleando únicamente polvos de Fe-Mo, donde la composición nominal fue de Fe75Mo25 (% en peso). Los tiempos de molienda empleados fueron de 0, 5, 10 y 15 horas.

Identificación	%Aleación Madre (Mo25Fe75)	%Cu	%Ni	%C	%Fe
1	2	1.4	2.15	0.3	94.15
2	4	1.4	2.15	0.3	92.15
3	6	1.4	2.15	0.3	90.15

Tabla 3.3.- Porcentajes empleados en cada muestra

En la segunda parte se determinó la cantidad a adicionar de la aleación madre para cada una de las muestras a analizar en nuestro estudio a los polvos de Fe, Ni, Cu y C para así obtener la aleación final a estudiar (tabla 3.3). Todos los polvos se colocaron en el recipiente y se sometió al mismo proceso mencionado anteriormente, pero en esta etapa el tiempo de procesamiento sólo fue de 1 hora. En esta ocasión las temperaturas de sinterizado fueron de 900, 950 y 1000°C

Se preparó adicionalmente, una mezcla de los materiales anteriores, la cual se denominó sin moler (SM), donde las condiciones de procesamiento fueron similares a las utilizadas durante la molienda de las muestras anteriores, pero en este caso no se emplearon bolas ni agente de control de proceso. Todo esto se llevó a cabo con la finalidad de obtener una mezcla inicial homogénea donde sea posible apreciar las características propias de los materiales sin modificación microestructural por efecto del AM.

Una vez obtenidos los polvos de cada una de las diferentes muestras se elaboraron las pastillas a estudiar mediante el proceso de compactado uniaxial aplicándoles una carga de 3 Ton durante un tiempo de 2 minutos (las pastillas tienen en promedio un diámetro de 6.87 mm y una longitud de 7.8 mm) para posteriormente sinterizarlas al vacío en un horno Neytech a diferentes rampas de temperatura, el tiempo empleado para la primera y la segunda etapa fue de 5 horas mientras que para la tercera etapa se empleó un tiempo de 3 horas y enfriados dentro del horno, la Figura 3.1 muestra un diagrama esquemático del ciclo térmico empleado.



Figura 3.1.- Diagrama de condiciones de sinterizado.

3.2 CARACTERIZACION

Los productos de la molienda, las mezclas de polvos y los productos sinterizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, ensayo de microdureza y pruebas mecánicas de compresión. La Tabla 3.4 presenta los equipos y condiciones empleadas en la caracterización.

Técnica	Equipo	Condiciones	
DDV	Difractómetro Siemens	20-120 en 2θ	
DKA	D5000	Paso 0.05°	
MEB	IFOL- ISM-5800 LV	20 KV	
	JLOL- JSIM-3600 L V	100, 1000 y 2500X	
Microdureza (HV)	Future Tech-FM7	500 gf-20s	
Compresión	Instron- 1169	Desplazamiento del cabezal	
Compresion	IIISU0II- 4407	1 mm/min	

Tabla 3.4.-Técnicas, equipos y condiciones utilizadas en la caracterización en el presente trabajo.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION 4.1 DIFRACCION DE RAYOS-X

La Figura 4.1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la aleación madre sin molienda. El difractograma nos presenta las reflexiones características para cada uno de los elementos iniciales. Es evidente la presencia de picos bastante afilados y altos valores en intensidad, característico de muestras cristalinas.



Figura 4.1.- Patrón de DRX de una muestra de FeMo mezclada 30 min en molino Spex, sin agente de control ni medio de molienda.

Se puede observar que las líneas de difracción características del Fe presentan mayor intensidad, este comportamiento puede deberse a varios factores como: diferente concentración en la mezcla y número atómico. Los elementos iniciales utilizados muestran picos estrechos y afilados.

La Figura 4.2 nos muestra las distintas variaciones en los difractogramas como una función del tiempo de molienda. Se puede observar una marcada disminución en las intensidades, así como un ensanchamiento y desaparición de picos. En tiempos cortos, se presenta una evidente disminución en las intensidades relativas debido al refinamiento de cristal.



Figura 4.2.- Variación de los patrones de DRX a diferentes tiempos de molienda.



Figura 4.3.-0.5 % Mo



Figura 4.4.-1.0 % Mo



Las figuras 4.3-4.5 muestran los difractogramas de las mezclas con diferente contenido de Mo, aleadas mecánicamente a diferentes tiempos.

Para los tres casos es evidente que la reflexión característica del molibdeno desaparece a las 5 horas de molienda.



Figura 4.6.- Variación del tamaño de cristalita con respecto al tiempo de molienda en la composición Fe₇₅Mo₂₅

La figura 4.6 presenta la variación de tamaño de cristal de Mo y Fe como una función del tiempo de molienda.

Se observa una disminución importante a 5h de molienda y un aparente estado estable al aumentar el mismo.

No se observan picos de Mo a 15h de procesado lo que puede indicar dos cosas, que el Mo se encuentra en una solución sólida, ó que el tamaño de los cristales disminuyó considerablemente.

4.2 DENSIDAD

En la figura 4.7se representa la evolución de la densidad de las muestras sinterizadas conforme se incrementa el contenido de molibdeno, cabe mencionar que dichas pruebas solo se le realizaron a las muestras que presentaron los mejores resultados en las pruebas mecánicas.

Asimismo se observa en la grafica la densidad teórica la cual se determino por medio de la ecuación de la regla de las mezclas.



Figura 4.7-Densidades obtenidas de muestras compactadas y sinterizadas a diferentes temperaturas, con 0 y 5 horas de molienda, así como densidad teórica obtenida por medio de la regla de las mezclas.

Los resultados obtenidos nos muestran un comportamiento en lo general estable para las muestras con 5 horas de molienda, quedando por encima de las muestras S.M. Además de que las muestras sinterizadas presentan una buena densificación respecto a la densidad teórica como se puede observar en la tabla 4.1

	0.5% Mo	1.0% Mo	1.5% Mo
900°C	96.3	96.8	96.9
950°C	96.5	96.7	96.7
1000°C	97.0	97.6	96.7

 Tabla 4.1.- Porcentaje de densificación obtenida a diferentes temperaturas de sinterizado y contenidos de molibdeno, para muestras con 5h de molienda.

4.2 PROPIEDADES MECANICAS

Las muestras sinterizadas fueron evaluadas en ciertas propiedades mecánicas, como resistencia a la compresión y microdureza Vickers (HV). Los resultados son comparados con datos de aleaciones comerciales, ver tabla 4.2

4.1.1 Ensayos de Compresión

A continuación se presentan los resultados de la prueba de compresión como una función del contenido de Mo y de la temperatura de sinterizado.

En las gráficas también se incluye valores de esfuerzo encontrados en la literatura de metalurgia en polvos [ASM Handbook, Volume 7, Mechanical Properties, p 464], los cuales son muy similares a los encontrados en este trabajo.

Codigo de Designación del Material	Esfuerzo Cedenc MPa	o de ia 0.2% Kg/mm ²	Dureza Aparente (HV)
Aceros Níquel y Hierro-Níquel			
FN-XXYY-ZZ			
FN-0200-25	205	20.89	74
FN-0205-35	275	28.03	146
FN-0208-50	380	38.73	174
FN-0405-45	345	35.16	162
FN-0408-55	415	42.30	170
Donde:			

Tabla 4.2.- Aceros Ni y FeNi obtenidos mediante la técnica de Metalurgia de Polvos

F indica que es Hierro

N indica que es Níquel

XX indica el % del segundo elemento que es el Níquel

YY indica el % de carbono que tiene un rango

ZZ indica el mínimo esfuerzo de cedencia [MPa ó Kg/mm²]

Para los ensayos de compresión fueron realizadas tres repeticiones por muestra y después se obtuvo un promedio de estas tres.

Como se puede observar en la figura 4.8, las muestras sin moler presentan una mejor resistencia que las muestras ya molidas, además que las muestras con bajo contenido de molibdeno presentan en general un mejor comportamiento que la que tiene la mayor concentración de este elemento, ya que se observa que hay una fuerte tendencia a disminuir el punto de cedencia conforme se incrementa el Mo. Esto puede atribuirse a que conforme aumenta el tiempo de molienda, los polvos empleados disminuyen su tamaño por lo que al realizarse el compactado no queda a lugar un mejor reacomodo entre partículas ocasionando un sinterizado de baja calidad.



I Etapa

Figura 4.8.- Ensayo de compresión para diferentes tiempos de molienda a bajas concentraciones de Mo.

Para la segunda etapa se incrementó el contenido de Mo y sólo se uso un tiempo de molienda de 5 horas, aquí las condiciones de sinterizado fueron de 850, 900 y 950°C durante 5 horas.

Como se puede ver en la figura 4.9, los resultados obtenidos muestran que no se presenta un comportamiento estable conforme se aumenta el contenido de molibdeno o varía la temperatura de sinterizado.



II Etapa

Figura 4.9.- Ensayo de compresión para diferentes temperaturas de sinterizado a 5 horas de molienda.

En la figura 4.10 se puede observar que a cero horas de molienda el esfuerzo de cedencia obtenido a diferentes temperaturas de sinterizado presenta un comportamiento relativamente bajo, siendo las muestras sinterizadas a 950°C las que presentan una mejor tendencia conforme aumenta el contenido de Mo, pero todos los resultados quedan por debajo de los reportados para la aleación FN-0200.



temperaturas de sinterizado a 0 horas de molienda.

Para las muestras que contienen polvos con 5 horas de molienda se observa que hay un aumento notable en los esfuerzos de cedencia obtenidos (figura 4.11), donde las muestras sinterizadas a 950°C presentan un comportamiento más estable al aumentar el contenido de Mo, también se puede ver que al incrementar la concentración de Mo el esfuerzo obtenido a diferentes temperaturas de sinterizado tiende a converger en un mismo punto. Todos los resultados obtenidos quedaron por encima de los reportados para la aleación FN-0200, que es la muestra más parecida a nuestros materiales.



Figura 4.11.- Ensayo de compresión para diferentes temperaturas de sinterizado a 5 horas de molienda.

A 10 horas de molienda hay una disminución del valor de esfuerzo de cedencia, aunque en general los resultados son mejores en comparación a cuando no hay molienda, sin embargo se puede observar que no hay un comportamiento estable al incrementar el contenido de Mo o aumentar el tiempo de sinterizado.



Figura 4.12.- Ensayo de compresión para diferentes temperaturas de sinterizado a 10 horas de molienda.

Finalmente a 15 horas de molienda, en los resultados obtenidos se observa que las muestras sinterizadas a 950°C son las que tienen un comportamiento más estable al ir aumentando el contenido de Mo, mientras que las muestras sinterizadas a 900°C tienen un aumento considerable al incrementar la concentración de Mo, llegando a obtener con 1.5% de Mo los mismos valores alcanzados con las muestras que contienen polvos con 5 horas de molienda y con este mismo contenido de Mo.



Figura 4.13- Ensayo de compresión para diferentes temperaturas de sinterizado a 15 horas de molienda.

En las figuras 4.11-4.13 se observa que el tiempo de molienda tiene un efecto importante en el valor de la resistencia mecánica de las aleaciones, siendo el tiempo de 5h el que presenta mejores resultados. Así mismo se observa que el simple mezclado (proceso convencional) no reditúa en buenas propiedades de los productos consolidados. De estas graficas se aprecia que para bajas concentraciones de molibdeno el efecto de este elemento de aleación no es muy notorio, siendo más notorio en el efecto del tiempo de molienda.

Graficando los resultados previos con respecto al tiempo de molienda (figuras 4.14, 4.15 y 4.16) se puede observar que la composición que presenta un mejor comportamiento es la de 5 horas de procesamiento, la cual, sin importar la temperatura de sinterizado los resultados obtenidos siempre quedaron por encima de los reportados para FN-0200.



Figura 4.14.- Ensayos de compresión para diferentes tiempos de molienda, sinterizado a 900°C



Figura 4.15.- Ensayos de compresión para diferentes tiempos de molienda, sinterizado a 950°C



Figura 4.16.- Ensayos de compresión para diferentes tiempos de molienda, sinterizado a 1000°C

De las figuras 4.14-4.16 se observa que la mejores propiedades se obtienen a bajos tiempos de molienda (5h) y 1000°C de temperatura de sinterización. Sin embargo, se observa que a 950°C de temperatura de sinterización no hay incremento de propiedades al aumentar el contenido de Mo.

Finalmente en la figura 4.17 se puede observar una comparación entre las muestras con 5 horas de molienda, sinterizadas a diferentes temperaturas y con un contenido de molibdeno distinto, y las reportadas por la literatura para los aceros mencionados en la tabla 4.1 y las aleaciones Fe-Ni de este trabajo obtenidos mediante la combinación de AM y metalurgia en polvos.



Figura 4.17.- Comparación entre muestras con 5 horas de molienda y aceros Ni y Fe-Ni.

De esta figura se observa que las aleaciones procesadas por AM y MP presenta valores de resistencia competitivos con las aleaciones industriales reportados en literatura.

4.1.2 Pruebas de Microdureza

Para las pruebas de microdureza se realizaron 5 identaciones a cada una de las muestras a analizar, estas identaciones se efectuaron de la parte central de la muestra hacia la parte exterior de esta. Cabe mencionar que dichas pruebas solo se realizaron a las muestras obtenidas en la tercera etapa ya que son las que presentaron un mejor comportamiento durante los ensayos de compresión.

Los resultados obtenidos en las pruebas de microdureza son muy similares a los obtenidos en los ensayos de compresión donde nuevamente los mejores resultados se presentan con polvos que tienen 5 horas de molienda (figura 4.19), al igual que los resultados más bajos son los que no se les realizó molienda (figura 4.18). Por el contrario los resultados obtenidos para 10 horas de molienda no presentan tendencia alguna al igual que con los ensayos de compresión aunque los valores obtenidos en forma general se puede decir que son buenos. Finalmente los resultados logrados a 15 horas de molienda nuevamente se observa un comportamiento estable donde los mejores resultados se presentan con 1000° C de sinterizado.



Figura 4.18- Pruebas de microdureza a diferentes temperaturas de sinterizado con 0 horas de molienda.



Figura 4.19 Pruebas de microdureza para diferentes temperaturas de sinterizado con 5 horas de molienda.



Figura 4.20 Pruebas de microdureza para diferentes temperaturas de sinterizado con 10 horas de molienda.



Figura 4.21- Pruebas de microdureza para diferentes temperaturas de sinterizado con 15 horas de molienda.

Graficando los resultados respecto al tiempo de molienda, figura 4.22, se puede observar que las composiciones que presenta un mejor comportamiento, al igual que con los ensayos de compresión, son las que el tiempo de molienda fue de 5 horas, donde al ir incrementando la temperatura de sinterizado de igual forma fue aumentando el valor de dureza encontrado.



Figura 4.22.- Pruebas de microdureza para diferentes tiempos de molienda, sinterizado a a) 900°c, b)950°C y c)1000°C

4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

Mediante el uso del MEB fue observada la morfología de los polvos aleados mecánicamente, así como la microestructura de las muestras compactadas después del sinterizado.

En las siguientes micrografías se muestra la evolución morfológica del polvo de la aleación madre en función del tiempo de molienda. A través de esta figura se observan las distintas morfologías que presenta el polvo.

En un estado inicial se puede observar como las partículas presentan una forma laminar (figura 4.23 a), pero conforme se incrementa el tiempo de molienda, la forma de estas tiende a volverse casi equiaxial (figuras 4.23 b-d), además es notable como existe una disminución en el tamaño de las partículas.



Fig. 4.23 Evolución morfológica de los polvos de la aleación madre: a) 0h, b) 5h, c) 10h, d) 15h.

El la figura 4.24 se puede observar el cambio que hay en la composición de las partículas de los polvos empleados, mientras que en los polvos sin moler se encontraron por separado las partículas de Fe y Mo (figura 4.24 a-b), los obtenidos a diferentes tiempos de molienda muestran una composición más homogénea para cada una de las partículas



Fig. 4.24 Análisis puntual por difracción de rayos x para polvos de la aleación madre;a) y b) polvos sin moler, c) polvos con 5 horas de molienda.

Las micrografías obtenidas por MEB fueron mediante electrones retrodispersados que proporcionan imágenes con contraste en el número atómico.

Para el caso de las muestras compactadas y sinterizadas se muestran únicamente las de 5h de molienda porque son las que presentaron mejores propiedades mecánicas (cedencia y dureza HV).

En las micrografías obtenidas de las muestras en la condición de mezcla se puede observar que existe poca interacción entre los diferentes elementos contenidos en las muestra, se puede mencionar de manera general que:

- Las zonas oscuras nos muestran que la matriz en las muestras es Fe.
- Las zonas más claras son partículas de FeNi, las cuales presentan una pequeña formación de ramificaciones, que incrementan un poco al aumentar la temperatura de sinterizado.
- Las partículas brillantes se componen de FeMo donde se puede observar que el Fe se encuentra rodeando a la partícula de Mo, además que se presenta una dispersión homogénea de estos elementos dentro de la matriz.
- En estas muestras no se encontró una diferencia significativa al ir incrementando el tiempo de sinterizado o al aumentar el contenido de Mo.



Figura 4.25.- Muestras sin moler sinterizadas a 900°C, con 1% de Mo.



Figura 4.26.- Muestras sin soler sinterizadas a 900°C, con 1.5% de Mo.



Figura 4.27.- Muestras sin moler sinterizadas a 950°C, con 0.5% de Mo.



Figura 4.28.- Muestras sin moler sinterizadas a 950°C, con 1.5% de Mo.



Figura 4.29.- Muestras sin moler sinterizadas a 1000°C, con 0.5% de Mo.



Figura 4.30.-Muestras sin moler sinterizadas a 1000°C, con 1% de Mo.

En las fotografías de las muestras con 5 horas de molienda y sinterizadas a 900°C, figuras 4.31-4.33, se puede observar que hay una formación de pequeñas colonias de FeMo dispersas dentro de la matriz de hierro, de igual manera se ve también la presencia de FeNi, aunque las ramificaciones aquí presentes todavía son mas notorias que las obtenidas en las muestras sin moler.



Figura 4.31.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 900°C, con 0.5% de Mo.



Figura 4.32.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 900°C, con 1% de Mo.



Figura 4.33.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 900°C, con 1.5% de Mo.

En las muestras molidas durante 5h y sinterizadas a 950°C, figuras 4.34, 4.35 y 4.36 se observa que las partículas de FeMo son más pequeñas que las descritas anteriormente, en estas muestras también se puede ver la presencia de partículas FeNi, que al igual que en las muestras sinterizadas a 900°C presentan una formación de ramificaciones, en estas muestras también se puede observar la formación de pequeñas partículas de Fe₃C dispersas en la matriz.



Figura 4.34.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 950°C, con 0.5% de Mo en su composición química.



Figura 4.35.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 950°C, con 1% de Mo en su composición química.



Figura 4.36.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 950°C, con 1.5% de Mo.

Para las muestras sinterizadas a 1000°C (figuras 4.37-4.39), con 5 horas de molienda la presencia de partículas FeMo es muy escasa, localización fue principalmente a las orillas de la muestra, además aquí ya no se observa la formación de pequeñas colonias, sino más bien la presencia de partículas aisladas de FeMo. Asimismo, la formación de partículas de FeNi ya no presentan las ramificaciones como en las muestras anteriores.



Figura 4.37.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 1000°C, con 0.5% de Mo.



Figura 4.38.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 1000°C, con 1% de Mo.



Figura 4.39.- Muestras con 5 horas de molienda sinterizadas a 1000°C, con 1.5% de Mo.

Al comparar las micrografías de las muestras mezcladas y sinterizadas con aquellas aleadas mecánicamente y sinterizadas, se observa una mejor incorporación de las partículas Fe-Mo dentro de la matriz de Fe.

Es evidente el efecto positivo que tiene un corto tiempo (5h) de molienda.

CONCLUSIONES

- Las muestras S.M. presentaron en general un menor esfuerzo de cedencia, de estas las muestras sinterizadas a 950°C son las que muestran un mejor comportamiento conforme aumenta el % de Mo.
- A 5 horas de molienda hay un notable aumento en el valor de esfuerzo de cedencia de los cuales los sinterizados a 950°C mostraron un comportamiento más estable.
- El tiempo de molienda posee un efecto importante en el incremento de la resistencia mecánica de las aleaciones, siendo el tiempo de 5 horas el que registro los mejores resultados.
- El contenido de Mo tiene un efecto importante en las muestras sinterizadas a 900°C, en las cuales se observa una tendencia positiva al incrementar la cantidad de este elemento.
- 5. En general la muestra que presenta un mejor comportamiento mecánico, es la procesada a 5 horas quedando siempre por encima de la reportada para FN-0200.
- 6. Al igual que en las pruebas de compresión, en los ensayos de microdureza las muestras que presentaron un mejor comportamiento son aquellas las que el tiempo de molienda fue de 5 horas.
- 7. Mediante el empleo del MEB se pueden observar diferencias en la morfología de las muestras después del sinterizado. En las cuales es evidente que a 5 horas de molienda hay una notable diferencia en la formación de las partículas de Mo, con respecto a las muestras con 0 horas de molienda.
- 8. El tiempo de molienda tiene un efecto importante en las propiedades mecánicas.
- 9. En general una alta temperatura de sinterización no favorecen las propiedades mecánicas
- La combinación de 5h de molienda y sinterizada a 950 ó 1000°C dan los mejores resultados.

REFERENCIAS

1 G. Cocco, X-ray analysis of changes to the atomic structure around Ni associated with the Interdiffusion and mechanical alloying of pure Ni and Mo powders, Physical Review B, Vol. 45, No. 13, April 1992-I, pgs. 7066-7076.

2 J. S. Benjamin, Fundamentals of Mechanical Alloying, Materials Science Forum, Vols. 88-90, 1992, pgs. 1-18.

3 J. S. Benjamin, Scientific American, 234, 40-48 (1970)

4 M. Seidel, J. Eckert, I. Bacher, bold and L. Schultz, Acta mater., 48, 3657-3670 (2000)

5 P. G. McCormick and F. H. Froes, The Fundamentals of Mechanochemical Processing, JOM, November 1998, pgs. 61-65.

6 S. D. De la Torre, D. Oleszak, F. Almeraya, A. Martinez-V., R. Martinez-S, D. Rios-J and H. Miyamoto, Electrochemical Characterization of Rapidly-Densified Ni-Mo Electrodes, Materials Science Forum, Vols. 343-346, 2000, pgs. 855-860, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 8, 2000, pgs. 855-860.

7 John s. Benjamin. Mechanical Allying- History and Future Potential Novel Powder Processing, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Vol. 7, 1992, pags, 85-90.

8 K. Narassimhan, J. Tengzelius, Adv. Powder Metall. Part Mater. 5 (1992) 153.

9 A. Graham, T. Cimino, A. Rawlings, H. Rutz, Adv. Powder Metall. Part Mater. 13 (1997) 75.

10 L. Pease, Int. J. Powder Metall. 37 (2001) 28.

11 T. Ziller, G. Le Caer and P. Delcroix, Mixing of Elements during Mechanical Alloying of Powder Mixtures of Fe and of T (T = V, Cr, Mn), Materials Science Forum, Vols. 312-314, 1999, pgs. 33-42.

12 Giorgio Cocco, Stefano Enzo, Nick Barrett y Kevin J. Roberts. Structural Investigation of Amorphisation Reaction by Mechanical Alloying of the $Mo_{50}Ni_{50}$ System. Journal of the Less-Common Metals, Vol. 154, 1989, págs. 177-186

13 A.E. Bayer, Determination of lattice Parameters, Diffracting Crystallite Size and Thermal Stability in Mechanically Alloyed Cu-Zn Solid Solutions, Journals of Materials Engineering and Performance, Vol. 6(2), April 1997, pgs. 149-152.

14 B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, Assison-Wesley Publishing Company, Inc, second Edition, 1978. pgs. 102,355.

15 P. Kedzierzawsky, D Oleszak y M. Janik-Czachor. Hydrogen Evolution on Hot and Cold Consolidated Ni-Mo Alloys Produced by Mechanical Alloying, Materials Science and Engineering A000, 2000, 10 págs.

16 Zheng Ming Sun, Qian Wang, Hitoshi Hashimoto, Shuji Tada y Toshihiko Abe. Synthesis and consolidation of TiAl by MA-PDS process from aponge-Ti and Chip-Al, Intermetallics, Vol. 11, 2003, págs. 63-69.

17 Tao, N. R. et al. An Investigation of Surface Nanocrystallization Mechanism in Fe Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment. Acta Materialia, vol. 50, pp. 4603-4616, 2002.

18 C. Suryanarayana and F.H. Froes, Light Metals Synthesis By Mechanical Alloying, Materials Science Forum, Vols. 88-90, 1992, pgs. 445-452.

19 G. Cocco, Structural Studies By X-Ray And Neutron Diffraction Techniques On Mechanically Alloyed Powders, Materials Science Forum. 88-90, 1992, pgs. 703-710.