

Formación de microporosidad interna en polvos de acero inoxidable: cinética y mecanismo^(*)

M. Martínez*, W. Suwardjo**, L. García**, A. Formoso*** y A. Cores***

Resumen El Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME) de La Habana, en colaboración con el Instituto Superior Pedagógico para la Educación Técnica Profesional (ISPETP), ha desarrollado una tecnología para la obtención de los polvos de acero inoxidable con microporosidad interna. La tecnología consiste en enriquecer la aleación con carbono durante la fusión y, una vez atomizado el polvo, someterlo a un recocido de descarburación. La microporosidad interna, que puede alcanzar hasta un 10 % en volumen de la partícula, reduce la densidad de los polvos y mejora su compresibilidad, al tiempo que reduce los costes de instalación. El presente trabajo muestra la tecnología de obtención de la microporosidad, los modelos matemáticos del proceso y las transformaciones estructurales que sufre el polvo de acero inoxidable. Se concluye que la microporosidad tiende a desaparecer para contenidos de carbono menores de 0,05 %.

Palabras clave Pulvimetalurgia. Atomización. Polvo de acero inoxidable. Microporosidad. Recocido de descarburación.

Internal microporosity formation in stainless steel powders: kinetics and mechanism

Abstract The internal microporosity of stainless steel powders is obtained by a technology developed in the Metallurgical Research Center (CIME) in collaboration with ISPETP, which consists of carbon enrichment of alloy during the fusion process, and after powder atomization a subsequent decarburization annealing. The internal microporosity, which can reach up to 10 volume percent of the steel particle, reduces powder density and improves powder compressibility, while costs for technology installation are also reduced. In this paper the technology for obtaining the microporosity, the mathematical models of the process, and the structural transformations undergone by stainless steel powder are shown. It is concluded that for carbon contents lower than 0.05% internal microporosity tends to disappear.

Keywords Powder metallurgy. Atomizing. Stainless steel powders. Microporosity. Decarburisation annealing.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de obtención de polvos de acero inoxidable con microporosidad interna ha sido desarrollada en el Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), en colaboración con el Instituto Superior Pedagógico para la Educación Técnica Profesional (ISPETP), como una vía para la mejora de la compresibilidad de los polvos y la reducción de su densidad, al tiempo que se reducen los costes de instalación de equipos.

La tecnología para la obtención de la microporosidad en los polvos de acero inoxidable se fundamenta^[1-3] en enriquecer la aleación con carbono durante la fusión, extrayéndolo, posteriormente, mediante un recocido en atmósfera descarburante (Fig.1)^[2].

En la fusión, el contenido en carbono se eleva a, aproximadamente, 4,3 % y, posteriormente, después de la atomización, durante el recocido de descarburación del polvo se reduce a 0,06 %. Como resultado, la morfología y la estructura

(*) Trabajo recibido el día 1 de Junio de 2001 y aceptado en su forma final el día 5 de abril de 2002.

(*) Instituto Superior Pedagógico para la Educación Técnica Profesional (ISPETP), Calzada. Arday, Rpto. Trigal, Boyeros, Ciudad de la Habana, Cuba.

(**) Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), Avda. 51, 23611, Ciudad de la Habana, Cuba.

(***) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM/CSIC). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

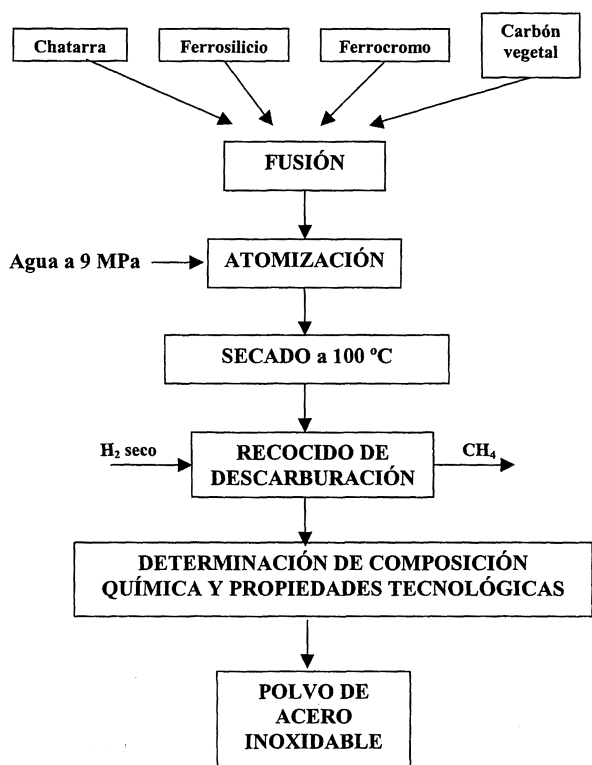


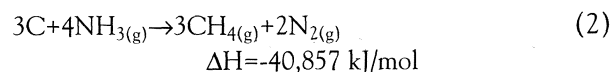
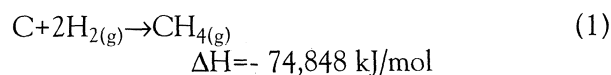
Figura 1. Esquema de flujo tecnológico para la obtención de polvos microporosos de acero inoxidable.

Figure 1. Technological flow chart for the obtention of stainless steel powders with a microporous structure.

interna de la partícula se modifican: aparece una intensa y fina rugosidad en su superficie y una microporosidad interna que puede alcanzar un 10 % en volumen, aproximadamente. Estas nuevas características reducen la presión de compactación del polvo de acero inoxidable en 200 MPa (es decir, de 700 u 800 MPa que poseen normalmente los aceros inoxidables^[4] a 400 o 450 MPa), debido a que mejora su compresibilidad, gracias a la microporosidad interna, y mejora en su resistencia en verde como resultado de una mayor adherencia entre las partículas gracias a su rugosidad superficial.

El estudio de la cinética y mecanismo de los procesos estructurales que ocurren durante la descarburación, permite optimizar el proceso mismo de descarburación y explicar cómo se forman la microporosidad y rugosidad de la partícula, aspectos, ambos, de importancia relevante para cualquier ajuste relacionado con la eficiencia de la tecnología.

El proceso de descarburación se realiza a alta temperatura en un flujo de hidrógeno o amoníaco disociado, mediante la reacción:



El carbono presente en la superficie de la partícula reacciona con el hidrógeno, extrayéndose en forma de metano. Esto crea una diferencia de concentración de carbono entre la superficie y el centro de la partícula que lo hace difundir hacia la superficie, garantizando la disponibilidad de carbono para el desarrollo de la reacción.

Para evitar la aglomeración del polvo, el proceso de descarburación debe iniciarse a baja temperatura (950 °C). A medida que el contenido de carbono disminuye la temperatura de fusión se eleva, lo que permite, a su vez, elevar la temperatura de descarburación sin que el polvo se aglomere. El incremento de temperatura hasta 1.150 °C, en la que el carbono alcanza su mayor energía de difusión, se realiza en forma escalonada: se inicia a 950 °C durante el tiempo requerido para que la disminución de carbono permita un incremento de temperatura; seguidamente, ésta se eleva a 1.050 °C, temperatura a la que permanece durante un tiempo; finalmente, se eleva a 1.150 °C y se mantiene hasta que la descarburación conduzca a que la aleación alcance el contenido de carbono deseado.

El flujo de hidrógeno con un punto de rocío de -30 a -40 °C, juega un papel muy importante para que el sentido de la reacción (1) se mantenga hacia la derecha. Los niveles relativamente altos de flujo hacen descender la presión parcial de formación del metano, lo que estimula la reacción (Frenkel, 1946)^[3]. Sin embargo, el flujo presenta un óptimo, por encima del cual los reaccionantes no tienen tiempo de interactuar, quedando el carbono retenido en la fase sólida. En el extremo opuesto, cuando el flujo es muy bajo, el carbono que reacciona con el hidrógeno se descompone nuevamente, antes de ser evacuado, depositándose en forma de hollín sobre la superficie del polvo, imprimiéndole a éste una coloración negra. Esto se observa para flujos de hidrógeno ≤ 1 l/min.

A medida que el contenido de carbono va disminuyendo, el diferencial de concentración en la partícula va descendiendo, lo que desacelera la reacción. Para contrarrestar esto, la presión parcial de formación del metano debe bajarse, lo que se logra incrementando el flujo.

2. CINÉTICA DE LA DESCARBURACIÓN

El estudio cinético persigue, precisamente, determinar los tiempos de mantenimiento para cada etapa de calentamiento, así como los puntos óptimos de flujo de hidrógeno en cada uno.

A tal efecto, se ejecutó un diseño experimental del tipo 2² que se aplicó a la primera etapa de descarburación a 950 °C. Las variables independientes fueron el flujo y el tiempo. La variable dependiente fue el contenido en carbono, % en masa, determinado por el método gasovolumétrico según la norma cubana NC 04-20:1979 (ISO 437 o UNE 7014-60). Se utilizó una muestra de alto carbono con la composición que se muestra en la tabla I. Para la realización de los ensayos se empleó un horno tubular marca Griffin y como agente descarburante se utilizó hidrógeno embotellado. Además, se mantuvieron controladas las siguientes variables: masa de polvo, área de la superficie de intercambio polvo-gas descarburante y distribución granulométrica del polvo inferior a 180 µm. Las condiciones experimentales y rendimientos para esta primera etapa se muestran en la tabla II.

Para los análisis de regresión se emplearon los programas de cálculo MICROSTA y MMC30, éste último elaborado en el CIME.

El análisis de conjunto mediante el MICROSTA permite llegar al siguiente modelo:

$$C_f = 2,515 + 0,71 F - 0,15 t \quad (3)$$

donde,

C_f - contenido de carbono después del tratamiento de descarburación, % en masa.

F - flujo de hidrógeno, en l/min.

t - tiempo de retención a 950 °C, en h.

En el modelo que se presenta (3) se ha despreciado la interacción de los parámetros “flujo” y “tiempo” por no ser significativa, motivo por el que se presenta el análisis de adecuación del modelo. Éste muestra que el estadístico F de Fisher es igual a 330,056, con una probabilidad de error de 0,0389, lo que permite considerar el modelo adecuado tomando un nivel de significación de 0,05.

Tabla II. Condiciones experimentales y rendimientos de la primera etapa de descarburación a 950 °C

Table II. Experimental conditions and yields for the first decarburisation stage at 950 °C

Nº	Condiciones experimentales		Rendimientos
	Flujo, l/min	Tiempo, h	Contenido de C, % en masa
1	2	3	3,50
2	2	5	3,17
3	3	3	4,18
4	3	5	3,91

El error del modelo es de 0,030 % C, mostrando una desviación estándar simétrica igual a ± 0,015 % C, encontrándose dentro del margen de tolerancias del método gasovolumétrico (± 0,04 % C) indicado en la Norma (NC 04-20:79). El coeficiente de correlación lineal múltiple (R^2) del modelo es 0,9992.

Por otra parte, al analizar la significación de los coeficientes de los parámetros “flujo” y “tiempo”, mediante el estadístico t de Student, se observa que la probabilidades de error de cada uno, respectivamente, son de 0,027 y 0,063; tomando como nivel de significación 0,05 se puede apreciar que el coeficiente del “flujo” sí es significativo, mientras que el del tiempo no lo es. Los coeficientes de correlación “r” de cada coeficiente son, respectivamente, 0,998 y 0,990 destacándose una alta relación de estos parámetros con el proceso de descarburación.

Valorando que el modelo en su conjunto es adecuado, que su error estándar es bajo y simétrico y que su correspondencia con la ecuación de la recta es alta, se acepta dicho modelo aunque la significación del parámetro “tiempo” sea baja.

Al analizar el coeficiente del parámetro “flujo” (+ 0,71) se observa que en la zona experimental su incremento reduce el poder descarburante del gas, por tanto, para la primera etapa debe emplearse un flujo de 2 l/min de hidrógeno.

El comportamiento del tiempo está claro. Su coeficiente (-0,15) indica que al aumentar éste el

Tabla I. Composición química de la muestra de polvo, % en masa

Table I. Chemical composition of powder sample, % in mass

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	V	Fe
4,27	0,87	1,43	0,02	0,007	18,74	0,20	8,00	0,38	0,004	0,05	65,40

carbono final disminuirá. La baja incidencia se debe al poco tiempo de experimentación (2 h).

En la figura 2 se representa la variación del contenido de carbono en función del flujo de hidrógeno, cuya ecuación es:

$$C_f = 1,915 + 0,71 F \quad (4)$$

Como es conocido, la incidencia del tiempo en estos casos no es lineal. Tal es así que el coeficiente de regresión lineal para la ecuación de la recta resulta muy bajo ($r = -0,3889$). Por este motivo el análisis de regresión para el tiempo se efectuó a través del modelo clásico de las reacciones de primer orden^[5], que es citado por Filippov en 1975 para los fenómenos de descarburación^[6]:

$$C_f = C_o \cdot \exp(-kt) \quad (5)$$

donde:

C_f - contenido de carbono después de la descarburación, % en masa

C_o - contenido de carbono antes de la descarburación, % en masa

t - tiempo en h, y

k - constante de régimen que caracteriza la velocidad del proceso.

Para esto se empleó el programa informático MMC30, disponible en el CIME. Mediante éste se obtuvo el valor de k para la primera etapa de descarburación a 950 °C, quedando el modelo con su respectiva desviación, s , como sigue:

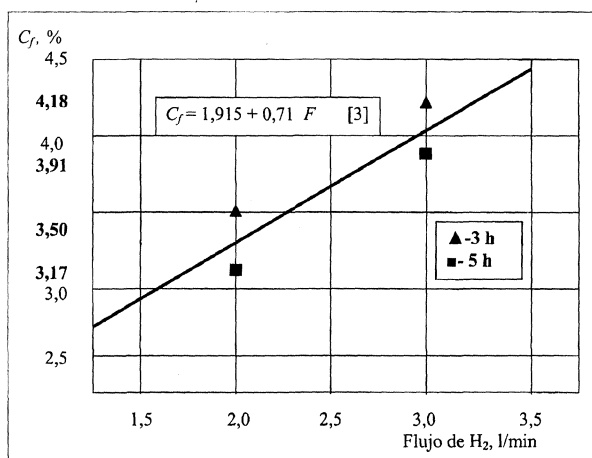


Figura 2. Recta de regresión del contenido de carbono final en función del flujo para 950 °C. El coeficiente de regresión lineal $R = 0,9204$.

Figure 2. Flow vs. final carbon linear regression to 950 °C. The linear regression coefficient is $R = 0,9204$.

– Etapa I:

$$C_f = 4,27 \cdot \exp(-0,099 \cdot t) \quad (6)$$

(siendo $s = 0,0026 \% C$)

donde,

4,27 es el contenido de carbono procedente de la atomización, % en masa.

Como se observa, la desviación, s , es muy inferior a los entornos de trabajo, por lo que se acepta el modelo evaluado.

El modelo obtenido en la ecuación (6) permite determinar, a partir del contenido inicial de carbono, el tiempo de retención requerido para alcanzar el carbono deseado. También permite precisar cuándo es necesario activar el proceso con los incrementos de temperatura y flujo.

De forma análoga, se caracterizaron el flujo y el tiempo para la segunda y tercera etapa de descarburación. Los flujos resultaron ser 2,5 y 3,0 l/min, respectivamente.

Los modelos cinéticos se dan a continuación:

– Etapa II:

$$C_f = 2,87 \cdot \exp(-0,226t) \quad (s = 0,0003\%C) \quad (7)$$

donde,

2,87 es el contenido de carbono procedente de la I etapa de descarburación, % en masa.

– Etapa III:

$$C_f = 0,3 \cdot \exp(-0,25t) \quad (s = 0,0003\%C) \quad (8)$$

donde,

0,3 es el contenido de carbono procedente de la II etapa de descarburación, % en masa.

Se observa que las desviaciones de los modelos son, prácticamente, desestimables.

En la figura 3 se muestran las curvas cinéticas obtenidas para cada etapa. Se advierte cómo al disminuir la pendiente se hace necesario pasar a la siguiente etapa.

3. MECANISMO DE DESCARBURACIÓN

3.1. Métodos experimentales

A continuación se explica cómo se desarrolla el proceso de difusión del carbono, ya que esto

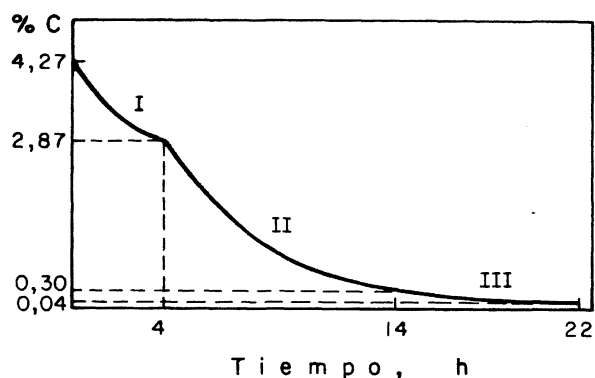


Figura 3. Curvas cinéticas de la descarburación.
I. Primera etapa de descarburación: 950 °C; 1,5 - 2,0 l/min.
II. Segunda etapa de descarburación: 1.050 °C; 2,0 - 2,5 l/min.
III. Tercera etapa de descarburación: 1.150 °C; 2,5 - 3,0 l/min.

Figure 3. Kinetics curves of decarburisation.
I. First decarburisation stage: 950 °C; 1.5-2.0 l/min.
II. Second decarburisation stage: 1050 °C; 2.0-2.5 l/min.
III. Third decarburisation stage: 1150 °C; 2.5-3.0 l/min.

permite llegar a importantes conclusiones acerca de la aplicación de la tecnología.

Se tomaron muestras de polvo atomizado (Tabla I), sin descarburar, y muestras al finalizar cada etapa de descarburación, a las que se determinó su contenido en carbono por el método gasovolumétrico según la NC 04-20:79. Los contenidos de carbono se dan en la tabla III.

Para caracterizar la estructura se efectuaron observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido, así como análisis por difracción de rayos X.

El procedimiento de preparación de las muestras es el siguiente: se toman unos gramos de polvo, que se mezclan con alcohol polivinílico diluido en agua al 15 %, se prensa a 100 MPa y se aplica un secado a 40 °C durante 1 h para endurecer el aglutinante. Posteriormente, se monta en resina. El desbaste y pulido deben efectuarse cuidadosamente para evitar el desprendimiento de partícula.

Tabla III. Contenido de carbono de las muestras, % en masa
Table III. Carbon content of samples, % in mass

Muestras	Contenido de C, %
A Sin descarburar	4,60
B Después de la I etapa de descarburación	2,26
C Después de la II etapa de descarburación	0,36
D Después de la III etapa de descarburación	0,06

las. El revelado de la microestructura se obtiene por contacto con reactivo Vilella: cuatro partes de ácido clorhídrico, una parte de ácido nítrico y dos partes de glicerol.

Los análisis por difracción de rayos X se efectuaron en un difractómetro Philips PW 1710 de radiación $K\alpha$ cobre, con filtro de níquel y portamuestras de aluminio.

3.2. Estructura del polvo atomizado

El polvo atomizado, antes de ser sometido a descarburación, muestra una estructura ledeburítica con gran precipitación de carburos en una matriz martensítica de agujas finas. En las partículas mayores, cuya sección transversal es de aproximadamente $0,2 \times 0,04$ mm, ocurre la formación de carburos primarios gruesos cuyas longitudes alcanzan 0,010 mm. mientras que en las partículas menores de, aproximadamente, 0,016 mm de espesor, no aparecen los carburos primarios. En la figura 4a) se muestra una partícula cuya sección transversal es de unos $0,04$ mm². Se observan, hacia el centro, los carburos primarios gruesos y, hacia la superficie, carburos finos y dispersos en la matriz martensítica. Estas dimensiones distintas que pueden tomar los carburos están ligadas a la velocidad de enfriamiento que experimenta la partícula durante la atomización.

En la tabla IV se muestra la composición semicuantitativa de las agujas y la matriz (zona entre agujas), para lo que se empleó el analizador por energías dispersivas de rayos X del microscopio electrónico. Se observa que el contenido de cromo es superior en las agujas, lo que indica que se trata de carburos de cromo.

En la figura 5a) se expone el difractograma de este polvo después de un recocido a 1.000 °C durante 30 min. En éste se observan las reflexiones de los carburos de cromo del tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ y de la austenita aleada al CrNi procedente de la martensita.

3.3. Estructura del polvo sometido a la etapa I de descarburación

Los polvos sometidos a la etapa I de descarburación que presentan 2,26 % C (Tabla III), muestran (Fig. 4b) una estructura uniforme de austenita (zonas claras) y perlita laminar fina (zonas oscuras) formada por ferrita y carburos del tipo $Cr_{23}C_6$, los cuales, según el diagrama del sistema cromo-carbono^[7 y 8], contienen menos de 5,68 % C.

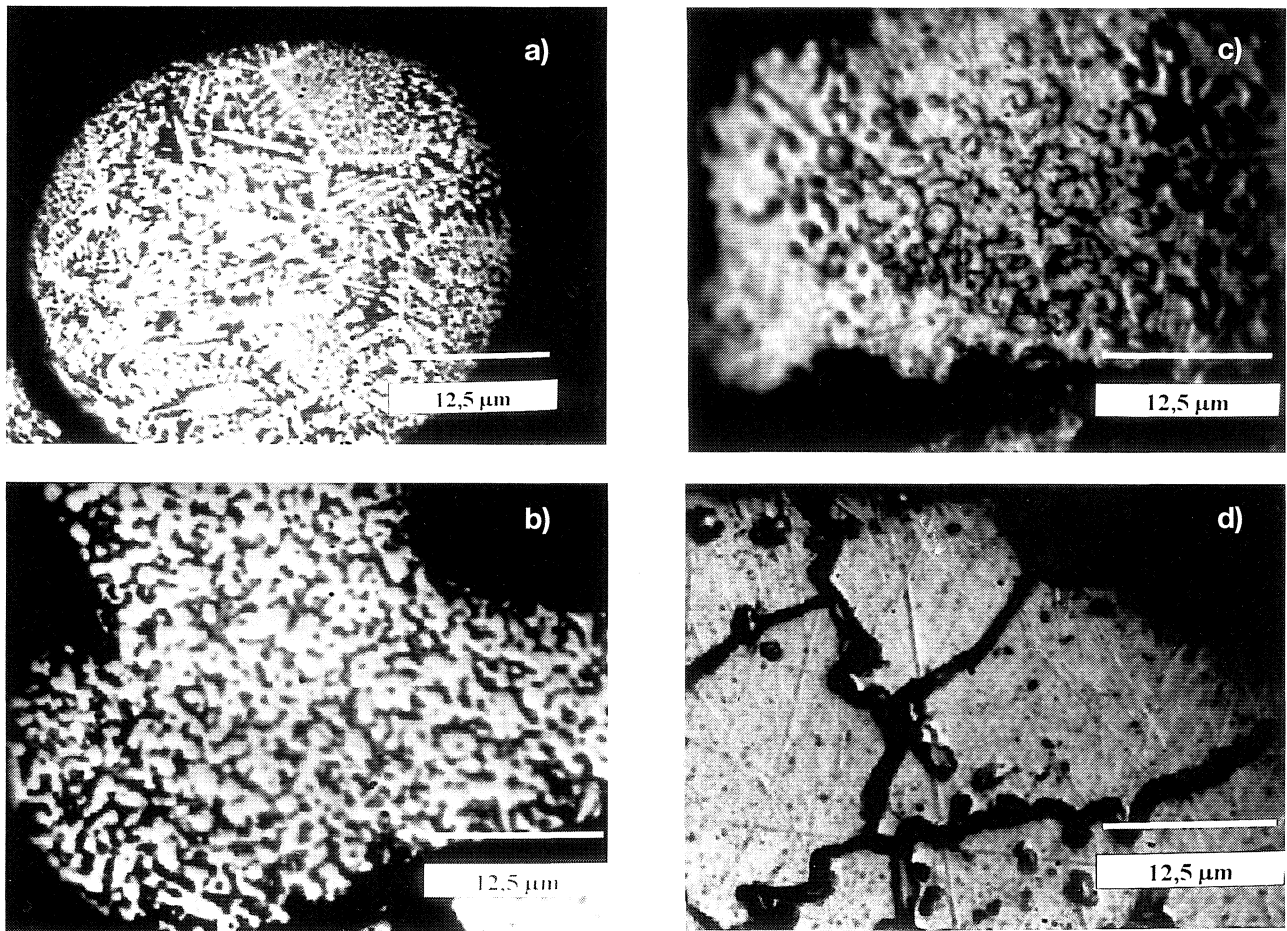


Figura 4. Microestructura de los polvos:

- Antes de la descarburación con 4,6 % C, $\times 1.600$. Se observa martensita con carburos primarios finos hacia la superficie y más gruesos hacia el centro.
- Después de la primera etapa de descarburación, 2,26 % C $\times 1.600$. Se observa austenita (zona clara) y perlita laminar muy fina (zona oscura).
- Después de la segunda etapa de descarburación, con 0,36 % C $\times 1.600$. Se observa matriz austenítica con una presencia significativa de carburos de cromo coalescidos.
- Después de la tercera etapa de descarburación, con 0,06 % C $\times 1.600$. Se observan granos de austenita con carburos precipitados en el borde del grano y límites gruesos intergranulares que se extienden hasta la superficie de la partícula.

Figure 4. Powders microstructure:

- Before the decarburisation with 4.6 % carbon content, $\times 1600$. Martensite with fine primary carbides towards surface and coarse primary carbides towards center, is observed.*
- After the first decarburisation stage with 2.26 % carbon content, $\times 1600$. Austenite (light zone) and very fine lamelleed pearlite (dark zone).*
- After the second decarburisation stage with 0.36 % carbon content, $\times 1600$. Austenite matrix with strong, presence of the coalesced chromium carbides.*
- After the third decarburisation stage with 0.06 % carbon content, $\times 1600$. Austenite with precipitated carbides in the grain boundary and coarse grain boundaries that extend into particle surface.*

Tabla IV. Composición de fases en los polvos no descarburados

Table IV. Phase composition in the non- decarburised powders

Fase	Composición química, % en masa						
	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Agujas	0,48	0,22	34,11	–	61,54	3,22	0,43
Zona entre agujas	1,38	–	22,35	1,28	67,50	6,85	0,64

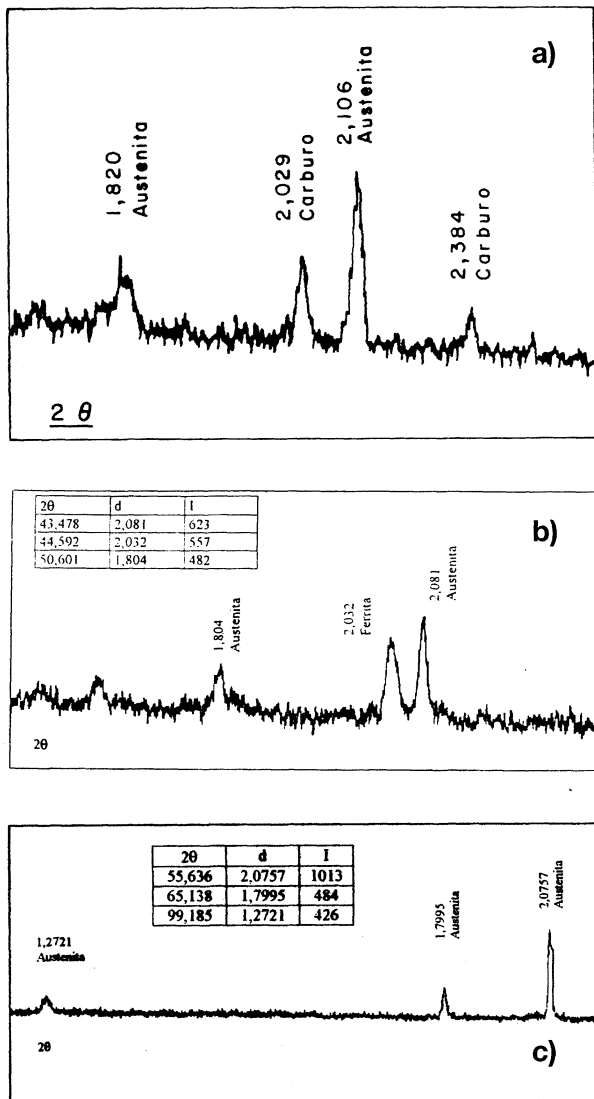


Figura 5. Análisis por difracción de rayos X de los polvos:
a) Polvo atomizado (4,3 % C).
b) Polvo sometido a la primera etapa de descarburación (2,26 % C).
c) Polvo sometido a una descarburación completa con (0,06 % C).

Figure 5. X-Rays diffraction analysis of the powders:
a) Atomized powder with 4.6 % carbon content.
b) Powder with 2.26 % carbon content after the first decarburization stage.
c) Powder after complete decarburization with 0.06 % carbon content.

El difractograma (Fig. 5b)) muestra las reflexiones bien definidas de la austenita y la ferrita. Sin embargo, la presencia del carburo de cromo $Cr_{23}C_6$ no se evidencia porque aparece solapada bajo la reflexión de la ferrita. Este tipo de carburo presenta su reflexión de máxima intensidad $I_r = 10$ para $d = 2,05$ [9] en el ángulo $\theta = 22,07^\circ$ [10]. Por

su parte, la ferrita muestra una intensa reflexión de $I_r = 9$, muy próxima para la $d = 2,0320$, en el ángulo $\theta = 22,296^\circ$. Se observa la marcada amplitud en la base del pico de ferrita [10].

Por tanto, durante la primera etapa de descarburación, se experimenta una gran disolución de los carburos procedentes de la atomización por dos razones fundamentales:

- la pérdida notable de carbono, de alrededor del 2 % o más
- como resultado del incremento de la solubilidad del carbono en la matriz, al formarse la fase austenítica durante el calentamiento.

Al disminuir el contenido de carbono, su influencia en la formación de austenita disminuye, lo que combinado con el alto contenido de silicio (1,43 %) y el bajo de manganeso (0,87 %) hace que aparezca la fase ferrita [11]. Esta ferrita surge durante el enfriamiento lento desde los 950 °C, dando lugar a la formación de la perlita que se observa en la microestructura (Fig. 5 b).

3.4. Estructura del polvo sometido a la etapas I y II de descarburación

Después de la segunda etapa de descarburación, el carbono desciende desde 2,26 a 0,36 %, mostrando una presencia significativa de carburos coalescidos del tipo $Cr_{23}C_6$ en una matriz austenítica (Fig. 4c)). Esta coalescencia surge como resultado de su precipitación durante el enfriamiento lento desde los 1.050 °C [11-13].

Hasta el momento no se observa una aparición significativa de poros. Por tanto, durante la segunda etapa, las transformaciones estructurales se deben, fundamentalmente, a que continúa la eliminación del carbono a través de los límites intergranulares de la austenita [14], ocurriendo la coalescencia de los carburos durante el enfriamiento.

3.5. Estructura del polvo sometido a las etapas I, II y III de descarburación

La estructura final del polvo, después de experimentar el proceso de descarburación completo hasta niveles de carbono de alrededor de 0,06 %, muestra una estructura fundamentalmente austenítica. Aunque en menor proporción que en la etapa anterior, aún se observan precipitados de carburo $Cr_{23}C_6$ situados en los límites

intergranulares^[15], que se forman durante el enfriamiento lento, desde los 1.150 °C (Fig. 4d)).

En estas muestras, se destaca el engrosamiento de los límites intergranulares que se extienden definitivamente hasta la superficie de la partícula, debido a la presencia del carbono libre que difunde por el límite intergranular hacia la superficie, a través del mecanismo de Mott^[14]. En las observaciones efectuadas antes del revelado químico, se aprecia una presencia significativa de microporos con distintas distribuciones y tamaños.

El difractograma que se presenta en la figura 5c), confirma la formación de una estructura fundamentalmente austenítica. En ningún caso se aprecia formación de grafito en el difractograma o en la microestructura.

Como conclusión, se puede establecer que, durante el transcurso del proceso de descarburación, el carbono difunde a través de los límites intergranulares hacia la superficie de la partícula, a partir de la fase carburo de cromo, directamente, o desde el interior del grano austenítico mediante el mecanismo de difusión intersticial, como fue señalado por Frenkel^[3], sin formar agrupaciones (inclusiones) de grafito.

4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA MICROPOROSIDAD

Para el estudio del mecanismo de formación de la microporosidad se tomaron distintas muestras a las que se aplicó la etapa III de descarburación. Éstas se prepararon del mismo modo que el explicado en el apartado 3.1, pero sin efectuar el revelado.

En cuanto a la formación de la microporosidad, las figuras anteriores muestran que ésta aparece en la etapa III de descarburación, es decir, a partir de 0,3 % C. El mecanismo de formación de la microporosidad se ilustra en la figura 6 y se explica del siguiente modo:

- Los microporos surgen por la agrupación, dentro del grano, de múltiples vacantes dejadas por el carbono (coalescencia de las vacantes). Estos poros de configuración esférica se observan homogéneamente distribuidos en la partícula, con un tamaño entre 1,25 y 2 μm (Fig. 6a).
- Los microporos se agrupan (coalescencia de los microporos) formando poros más gruesos de entre 6 y 12 μm y en menor proporción (Fig. 6b). Se observan, aún, distribuidos uniformemente por toda la sección de la partícula.

- Los mecanismos de transporte de masa provocan que los poros coalescidos se desplacen hacia la superficie, distribuyéndose por la periferia de la partícula (Fig. 6c). El centro de la partícula se observa sin poros.
- Los poros salen a la superficie provocando el incremento de la rugosidad superficial de la partícula, lo que ya venía produciéndose desde los inicios del proceso con la salida del carbono hacia la atmósfera. La figura 6d) muestra la rugosidad que se produce cuando el poro sale a la superficie.

Se observa, al ver la secuencia de imágenes que se presenta, que los poros van avanzando hacia la superficie de la partícula a través de la matriz metálica.

Este proceso no ocurre de modo uniforme en todas las partículas, ya que su desarrollo depende, no sólo de su tamaño sino también del grado de intercambio que se establezca entre su superficie y el flujo descarburante. Por esta razón, en una misma muestra se observan varias partículas atravesando por las distintas fases de formación de la microporosidad.

Teniendo en cuenta las características del proceso de difusión del carbono y de los poros, se llega a la conclusión de que en la etapa III del proceso de descarburación se simultanean ambos procesos: la difusión del carbono, a través de las fronteras intergranulares, y la de los poros, a través de la matriz, siguiendo el mecanismo de Frenkel de la difusión de vacantes a cuenta de la disminución de la energía superficial^[3,14,16 y 17].

Esta simultaneidad de ambos procesos de difusión hace que, a partir de cierto límite de carbono alcanzado (entre 0,1 y 0,05 %), la microporosidad comience a desaparecer. Por tanto, para obtener polvos de acero inoxidable microporosos se recomienda no disminuir el contenido de carbono por debajo de 0,05 %. Por otra parte, las observaciones efectuadas en los polvos sometidos a las dos primeras etapas, es decir, de más de 0,36 % C, muestran que la microporosidad comienza a formarse en la etapa III, o sea, para contenidos de carbono menores de este límite, que permiten el calentamiento a 1.150 °C sin que se aglomere el polvo.

5. CONCLUSIONES

- Se modeló matemáticamente el recocido de descarburación escalonado de los polvos de acero inoxidable, lo que permitió:

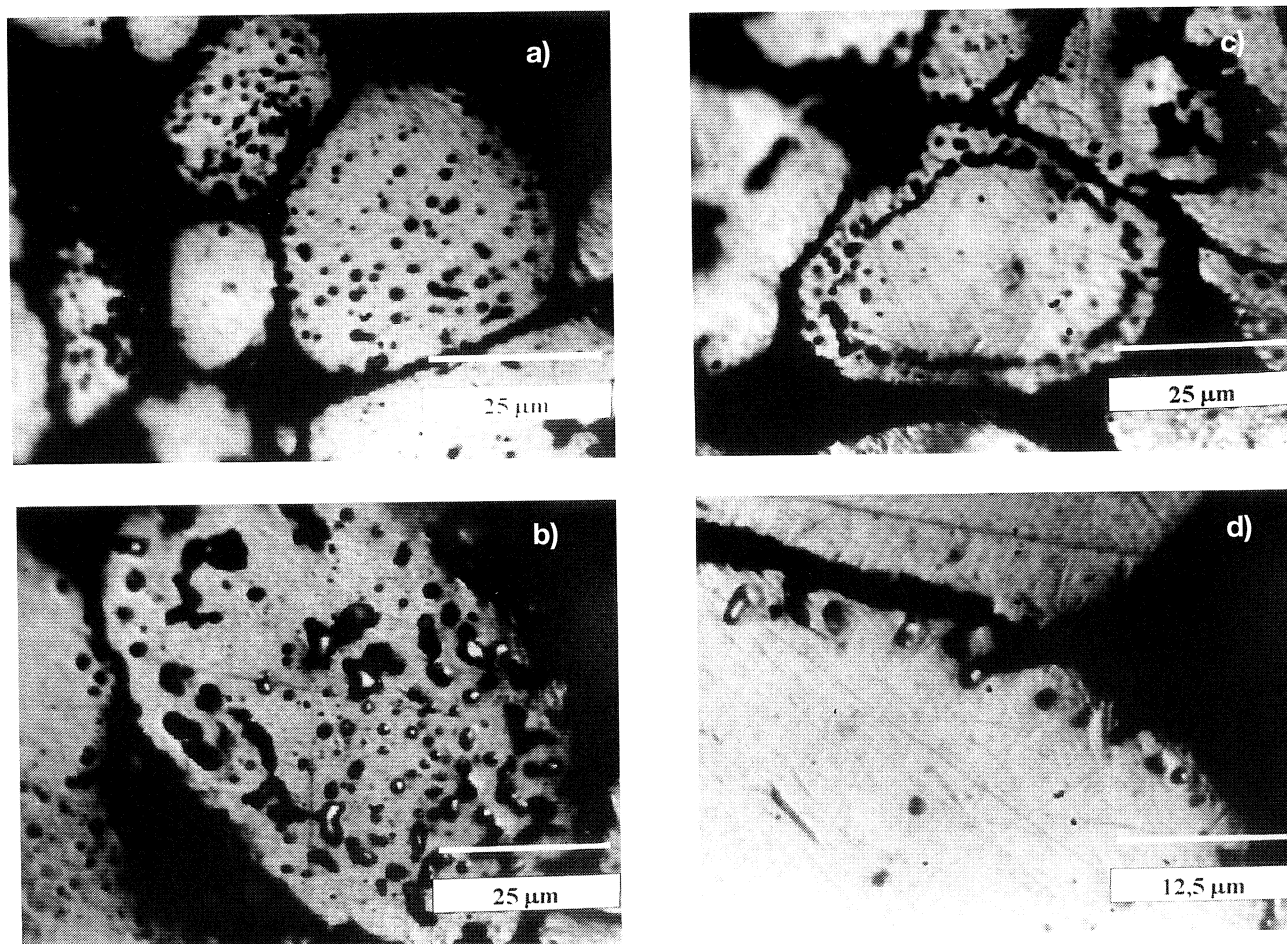


Figura 6. Micrografías de los polvos de acero inoxidable mostrando la distribución de la microporosidad interna:

- a) Distribución homogénea de la microporosidad, $\times 800$.
- b) Coalescencia de los microporos, $\times 800$.
- c) Microporos cercanos a la superficie de la partícula, $\times 1.600$.
- d) Salida del poro a la superficie de la partícula, $\times 1.600$.

Figure 6. Microporous stainless steel powders showing the internal microporosity distribution:

- a) Homogeneous microporosity distribution, $\times 800$.
- b) Coalescence of micropores, $\times 800$.
- c) Micropore distribution close to the particle surface, $\times 800$.
- d) Emerging of pore on the particle surface, $\times 1600$.

- Optimizar el proceso de formación de la microporosidad interna.
- Obtener con precisión de $\pm 0,0026$ % el contenido de carbono deseado.
- Determinar, de acuerdo al contenido de carbono inicial de la aleación, los tiempos necesarios para activar el proceso con los incrementos de temperatura y flujo de gas.
- El mecanismo de difusión del carbono transcurre con la descomposición gradual de la fase carburo de cromo, sin dar lugar a la formación de inclusiones de grafito. El carbono desprendido de la fase carburo, o disuelto en la austenita, emigra a la frontera intergranular y difunde a través de ésta para reaccionar con el H_2 en la superficie de la partícula, provocando la formación de la rugosidad superficial.
- El mecanismo de formación de la microporosidad transcurre en cuatro etapas:
 - Surgimiento de los microporos.
 - Coalescencia de los microporos.
 - Migración de los poros coalescidos a la superficie de la partícula.
 - Salida del poro a la superficie.
- La tecnología de obtención de polvos de acero microporosos mediante descarburación en fase sólida se recomienda para el caso de aceros

inoxidables con un contenido de carbono menor de 0,3 y hasta 0,05 %.

Agradecimientos

Los autores desean manifestar sus agradecimientos al Departamento de Mecánica del ISPETP y al Taller de Pulvimetalurgia del CIME por facilitar las condiciones para desarrollar los trabajos de investigación, así como al Departamento de Metalografía del CIME por su colaboración en el estudio de las microestructuras.

REFERENCIAS

- [1] N. KRIVIJ, W. SUWARDJO, L. GARCÍA, A. CORES y A. FORMOSO, *Rev. Metal. Madrid* 33 (1997) 229-238.
- [2] M. MARTÍNEZ, W. SUWARDJO, L. GARCÍA, B. ARAGÓN, A. FORMOSO y A. CORES, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 597-606.
- [3] G.S. ZHDANOV, *Física del estado sólido*, Inst. del Libro, La Habana, 1968, p. 714.
- [4] R.W. STEVENSON, *P/M stainless steel*, *Metals Handbook*, 9th Ed., vol. 7, 1998, pp. 728-732.
- [5] J.M. SMITH, *Ingeniería de la cinética química*, Edit. CECSA, México, 1986, p. 776
- [6] F.I. FILIPPOV, *The theory of metallurgical processes*, Ed. Mir, Moscú, 1975, p. 296.
- [7] YU. L. PLINIER, G. IGNATENKO y C.I. LAPPO, *Metalurgia del cromo*, Edit. Metalurgia, Moscú, 1965, p. 183 (en ruso).
- [8] I.S. KULIKOV, *Termodinámica de los carburos y nitruros*, Dpto. Metalurgia de Cheliabinsk, Cheliabinsk, 1988, p. 320 (en ruso).
- [9] M.C. ALMIÑAQUE, *Rev. CENIC* 7, 1 (1976) pp. 67-80.
- [10] B.D. CULLITY, *Elements of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts (EE.UU.), 1971, p. 541.
- [11] G. DI CAPRIO, *Los aceros inoxidables, aceros refractarios*, Edit. Grupinox, Barcelona, 1987, p. 636.
- [12] H. LEWIS y B. HATTERSLEY, *Acta Metall.* 13 (1965) 1159-1168.
- [13] R. BECKITT y R. CLARCK, *Acta Metall.* 15 (1967) 113-128.
- [14] B.S. BOKSHEIN, *Difusión en metales*, Edit. MIR, Moscú, 1980, p. 220.
- [15] L.E. SAMUELS, *Optical microscopy of carbon steels*, Edit. American Society for Metals, Metal Park, Ohio (EE.UU.), 1980, p. 594.
- [16] W. SCHATT y K.P. WIETERS, *Powder Metallurgy. Processing and Materials*, Edit. European Powder Metallurgy Association, Bellstone (Reino Unido), 1997, p. 492.
- [17] A. SALAK, *Ferrous powder metallurgy*, Edit. Cambridge International Science Publishing, Cambridge (Reino Unido), 1995, p. 453.