

## SINTERIZACIÓN DE ACERO INOXIDABLE CON ADICIONES DE BORO.

### Sintering of stainless steels with boron additions.

#### RESUMEN

La pulvimetalurgia es un método efectivo para fabricar piezas de acero inoxidable ferrítico. El boro promueve la formación de fase líquida durante la sinterización a 1174° C. Se adicionó boro de 0.8-1.2% en peso y se añadió ferrocromo para prevenir pérdida de cromo. Las muestras se compactaron a 700 MPa y se sinterizaron a 1150° C, durante 60 min en atmósfera de hidrógeno. La densidad se determinó por el método de Arquímedes, las muestras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido. La densidad alcanzó 7.02 g·cm<sup>-3</sup> cuando el contenido de boro fue de 1.2%, se observó disminución de porosidad. Concluyendo que adicionando boro se promueve la densificación.

**PALABRAS CLAVES:** acero inoxidable, boro, fase líquida, ferrítico, pulvimetalurgia, sinterización.

#### ABSTRACT

*Powder metallurgy is an effective method to make pieces of ferritic stainless steel. Boron promotes the formation of liquid phase during sintering at 1174°C. The boron content ranged from 0.9-1.2 in weight and ferrocromium was added prevent lost of chromium. The samples were compacted to 700MPa and the sintering was made at 1150 °C, during 60 min under hydrogen atmosphere. Density values were determined by the Archimedes method, and the samples were analyzed using scanning electron microscopy. When the boron content was of 1.2%, the density reached a value of 7.02 g·cm<sup>-3</sup> noticing a diminution of porosity level, also. It is concluded that the boron addition promotes densification.*

**KEYWORDS:** boron, ferritic, liquid phase, powder metallurgy, sintering, stainless steels.

#### 1. INTRODUCCIÓN

El principal atractivo de la pulvimetalurgia (PM) es la habilidad para fabricar piezas de alta calidad. Dichas piezas poseen tolerancias dimensionales exactas y se pueden producir de manera económica. La sinterización de aceros inoxidables es más compleja debido a que existe una capa delgada de óxido de cromo en la superficie de las partículas [1], que impide un buen contacto entre las partículas y evita la densificación de las piezas [2]. Una buena sinterización garantiza altas densidades, incluso, utilizando polvos compactados y sinterizados en forma convencional [3-5]. Con el propósito de disminuir la temperatura de sinterización, se puede adicionar boro a los polvos de acero inoxidable [6, 7]. Esto debido a la formación de una fase líquida (eutéctico) [8-11]. El boro parece ser el activado ideal para mejorar la sinterización de los sistemas base hierro

[3]. El diagrama de fases binario Fe-B muestra la existencia de un intermetálico Fe<sub>2</sub>B, el cual forma un compuesto eutéctico con el hierro a 1174 °C y un contenido aproximado de 4% en peso de boro [12]. Al incrementar la adición de boro, se incrementa la cantidad de eutéctico (líquido), lo que resulta en altas densidades, poros redondeados y mayores propiedades mecánicas [3, 8].

En la literatura se pueden encontrar trabajos sobre la adición de boro a aceros; de media aleación y aceros inoxidables austeníticos producidos por metalurgia de polvos. No obstante, se carece de información respecto al efecto del boro sobre los aceros inoxidables ferríticos. El objetivo fue analizar el efecto del boro en la densificación y microestructura de la aleación 409Nb/Fe-B/Fe-Cr en la sinterización. Este trabajo muestra el incremento de la densidad y la morfología de la microestructura conforme varía el contenido de boro.

#### JOSÉ CABRAL

Ingeniero en Ciencias de Materiales, M. Sc.  
Candidato a Doctor.  
Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.  
[jose.cabral@cimav.edu.mx](mailto:jose.cabral@cimav.edu.mx)

#### OSCAR BARCEINAS

Químico metalúrgico, Ph.D.  
Coordinador de Investigación  
Centro de Tecnología Avanzada  
[oscarb@ciateq.mx](mailto:oscarb@ciateq.mx)

#### JOSE CHACÓN

Ingeniero químico, Ph. D.  
Investigador titular B.  
Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.  
[jose.chacon@cimav.edu.mx](mailto:jose.chacon@cimav.edu.mx)

#### ALBERTO MÁRTINEZ

Físico Matemático, Ph. D.  
Investigador titular D.  
Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.  
[martinez.villafane@cimav.edu.mx](mailto:martinez.villafane@cimav.edu.mx)

#### LILIANA VELEZ

Ingeniero Mecánico. M Sc.  
Área de Investigación.  
Centro de Tecnología Avanzada.  
[lvelez@ciateq.mx](mailto:lvelez@ciateq.mx)

Esto es importante ya que se relaciona con la formación de fase líquida que promueve el rearrreglo y disolución de partículas, una disminución de la porosidad y la precipitación de nuevas fases.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó como material base el polvo de acero inoxidable 409Nb (Coldstream) atomizado con agua, polvos de ferrocromo (Fe-Cr) y ferroboro (Fe-B) (F. W. Winter & Co). La composición química de los polvos utilizados se muestra en la Tabla 1. Se prepararon seis mezclas, en las que se varió el contenido de boro de entre 0.8 y 1.2% en peso. Luego, se adicionó 2.6% en peso de cromo dejando una muestra del acero inoxidable sin adiciones de boro utilizada como referencia. La composición química de las mezclas, calculada después de las adiciones, así como su nomenclatura se presenta en la Tabla 2.

Material	Fe	Cr	B	C	Si	Nb
409Nb	Bal	10.9	----	0.01	0.9	0.53
Fe-Cr	Bal	74.0	----	0.03	1.0	---
Fe-B	Bal	---	18.98	4.32	0.82	---

Tabla 1. Composición Química de los polvos (% en peso).

Las mezclas se prepararon en un mezclador de doble cono, a una velocidad de giro de 20 rpm y tiempo de mezclado de 30 min. A todas las mezclas se les adicionó 1% en peso de estearato de zinc (Blachford) como lubricante.

Muestra	Cr (%)	B (%)					
	13.5	0.0	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Fe135Cr0.0B							
Fe135Cr0.8B							
Fe135Cr0.9B							
Fe135Cr1.0B							
Fe135Cr1.1B							
Fe135Cr1.2B							

Tabla 2. Composición (en % peso) y Nomenclatura de las Mezclas.

Las muestras fueron compactadas a una presión de 700 MPa, utilizando un molde cerrado de geometría cilíndrica hueca con un diámetro exterior de 13.40 mm y un diámetro interior de 8.60 mm sin lubricación en las

paredes. Las sinterizaciones se realizaron en un horno tubular horizontal a una temperatura de 1150 °C con una velocidad de calentamiento de 20° C/min durante 60 min en atmósfera de hidrógeno. Con la finalidad de prevenir oxidación de las muestras al inicio del calentamiento se suministro una atmósfera de nitrógeno al horno hasta la temperatura de 250 °C.

Las densidades en verde fueron determinadas por la medición del peso y volumen, mientras que las densidades de las piezas sinterizadas se obtuvieron por el principio de Arquímedes [13].

A todas las muestras se les sometió a análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de argón, con una velocidad de calentamiento de 20° C/min, hasta una temperatura de 1300° C. Las muestras más representativas de las sinterizaciones fueron cortadas, montadas y preparadas metalográficamente para su análisis en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figura 1 se muestra los termogramas (DSC) para todas las muestras. En ellas se puede observar un pico exotérmico ~350 °C correspondiente a la descomposición de la parte orgánica (lubricante) de estas muestras, así como la eliminación de humedad al inicio del calentamiento. Es evidente que ocurren cambios de fase en el intervalo de temperatura de 720-950 °C, en todas las mezclas (Fig. 1), el cual depende de la composición, e indica las transformaciones de fases [14].

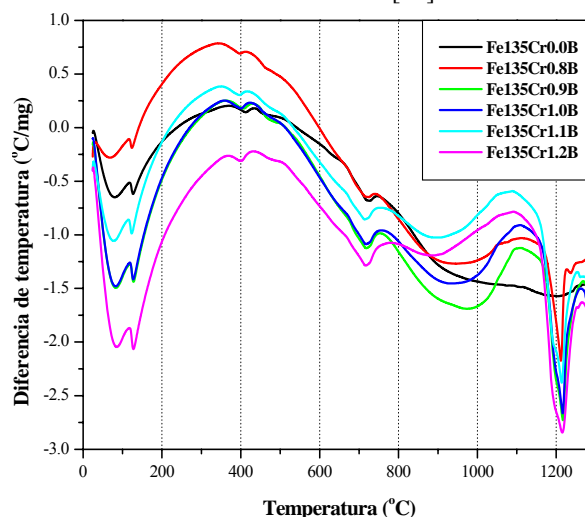


Figura 1. Termograma (DSC) de todas las mezclas.

La muestra de referencia (Fe135Cr0.0B) no muestra picos endotérmicos, por lo que se asume que en esta muestra no existe la presencia de líquido. Todas las muestras con contenido de boro (0.8, 0.9, 1.0, 1.1 y 1.2%) exhiben la formación de picos endotérmicos, los cuales indican el inicio de formación de líquido a 1150 °C, y se presenta un ligero incremento de la temperatura

conforme aumenta el contenido de boro de las mezclas. El incremento en la temperatura del eutéctico puede ser atribuido a la presencia de elementos sustitucionales tales como el cromo y molibdeno [15]. Así como a la poca difusión existente entre las partículas de acero y el boro. Debido a que las partículas del polvo de acero inoxidable están superficialmente oxidadas, la atmósfera de argón no reduce este óxido, al no ser eliminado el óxido no mejora la difusión entre las partículas. Estos resultados muestran claramente la formación de líquido en el intervalo de temperaturas de 1150-1250 °C debido al contenido de boro de las mezclas.

### 3.2. Densidad

En la Tabla 3 se presentan los resultados de densidad en verde, densidad de sinterizado, densidad relativa y parámetro de densificación de las mezclas bajo estudio, que se trataron en atmósfera de hidrógeno. La densidad de la mezcla Fe135Cr0.0B (referencia) alcanza una densidad de 7.07 gr·cm<sup>-3</sup> y una densidad relativa mayor a 0.9 (Fig 2). En este caso se asume que la sinterización se realiza en estado sólido únicamente. El incremento de la densidad puede atribuirse a la reducción de la capa de óxido superficial de las partículas, resultado de la atomización. Con lo cual se consigue un mejor contacto entre las partículas, incrementando la difusión entre estas.

Mezcla	$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_s$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$	P.D.
Fe135Cr0.0B	6.34	7.07	0.93	0.56
Fe135Cr0.8B	6.29	6.95	0.95	0.62
Fe135Cr0.9B	6.31	6.96	0.95	0.64
Fe135Cr1.0B	6.25	6.97	0.95	0.68
Fe135Cr1.1B	6.22	6.98	0.96	0.72
Fe135Cr1.2B	6.21	7.02	0.97	0.78

Tabla 3. Resultados de densidad en verde ( $\rho_v$ ), densidad de sinterizado ( $\rho_s$ ), densidad relativa ( $\rho_r$ ) y parámetro de densificación (P.D.).

Para las mezclas con adiciones de boro se observó, que la densidad relativa y la densidad de sinterizado se incrementa al aumentar el contenido de boro (Fig. 2). De manera general puede decirse que la adición de boro mejora la densidad a una temperatura de 1150 °C, ya que ocurre la formación de fase líquida, la cual, al parecer se formó en cantidades abundantes cuando el contenido de boro es de 1.2 %.

El análisis de las mezclas sinterizadas permite establecer que tanto el contenido de cromo y boro tienen un efecto sobre la densidad. Es bien sabido que el cromo estabiliza la fase  $\alpha$  del hierro, en la que la difusividad en volumen del boro a 910 °C es 300 veces mayor que en la fase  $\gamma$ . La fase  $\alpha$  normalmente es inestable a las temperaturas usuales de sinterización de 1000 a 1300 °C [1], pero si se

logra su estabilización a estas temperaturas es posible que la disolución de solutos intersticiales, como el boro, mejore, por lo que cualquier otro fenómeno, como la formación de un intermetálico, ocurra más rápido. Dicho lo anterior, la presencia de niobio dentro de las mezclas también podría afectar en este sentido ya que además de formar algunos precipitados, también es un gran estabilizador de la fase ferrítica ( $\alpha$ ) del hierro [16, 17].

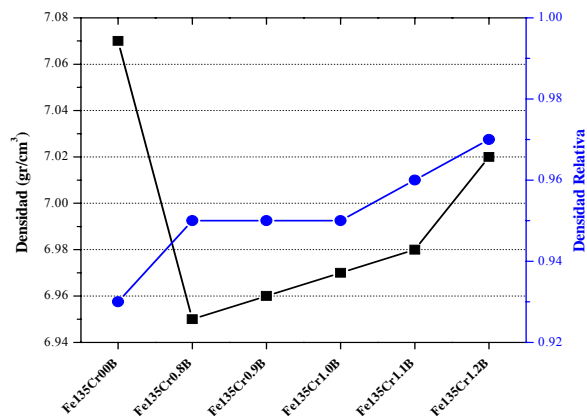


Fig. 2. Densidad y densidad relativa en función del contenido de boro para todas las mezclas sinterizadas.

En este estudio la densificación de las mezclas estuvo asociada con la formación de la fase líquida, la cual al parecer estuvo afectada por aspectos cinéticos. Los cuales dependen de la composición química, especialmente del contenido de cromo y boro [18].

### 3.3. Microestructura

En la Figura 3a, la cual corresponde a la muestra Fe135Cr0.0B, pueden observarse poros de forma irregular distribuidos en lo que puede suponerse fueron los límites de partículas. Este tipo de porosidad normalmente se asocia a una sinterización insuficiente, que para estas mezclas al parecer la atmósfera de hidrógeno ejerció una influencia favorable [9], puesto que la densificación se llevó a cabo en estado sólido, siendo apreciables los límites de grano en estas muestras.

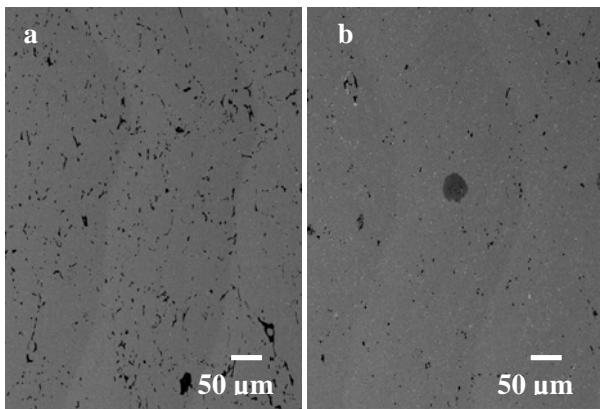


Fig. 3. Muestras a) Fe135Cr0.0B y b) Fe135Cr0.8B, sinterizadas a 1150 °C durante 60 min, amplificación de 300X.

La microestructura de la mezcla Fe135Cr0.8B, se muestra en la Figura 3b, en ella pueden observarse pocos poros de forma regular, en su mayoría esféricos, localizándose pocos en el interior de las partículas; hay otros poros grandes que constituyen la porosidad secundaria, la cual resulta de la coalescencia de poros pequeños [9]. La coalescencia de poros explica el valor de densidad mostrado por esta muestra, además es apreciable la formación de compuestos de boro. Debido a la presencia de compuestos de boro hay un aumento en los puntos de contacto lo cual aumenta la difusión y por consecuencia se incrementa la densidad.

La micrografía de la Figura 4a, corresponde a la mezcla Fe135Cr0.9B, aunque no es observable una disminución obvia de la porosidad, si se aprecia la mayor disolución y reprecipitación de compuestos de boro.

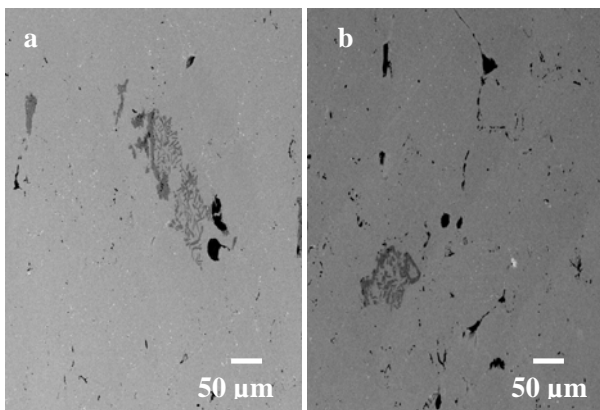


Fig. 4. Muestras a) Fe135Cr0.9B y b) Fe135Cr1.0B, sinterizadas a 1150 °C durante 60 min, amplificación de 300X.

En las muestras Fe135Cr1.0B, Fe135Cr1.1B y Fe135Cr1.2B, presentadas en las Figuras 4b, 5a, y 5b. La fase líquida es hace presente y se encuentra segregada en los límites de grano durante el ciclo entero de sinterización, lo cual provee una rápida difusión de los átomos de hierro en el eutéctico. Los cambios en la microestructura en este tipo de sinterización se pueden

explicarse mediante la teoría de llenado. La cual dice que el llenado de los poros por fase líquida, ocurre por la fusión completa de las superficies de los poros por crecimiento de grano [3]. La cinética de sinterización es por lo tanto determinada por la unión de granos (coalescencia), en contraste con el caso de la sinterización en estado sólido.

Altos contenidos de boro resultan en grandes cantidades de fase líquida y bajas porosidades. En el caso de las muestras con altos contenidos de boro el eutéctico forma una red continua que rodea a las partículas (Fig. 5a y 5b), lo cual los llevo a los poros a ser más esféricos. Además son apreciables bastantes regiones ricas en boro, y mayor homogeneidad de los compuestos de boro en todas estas muestras.

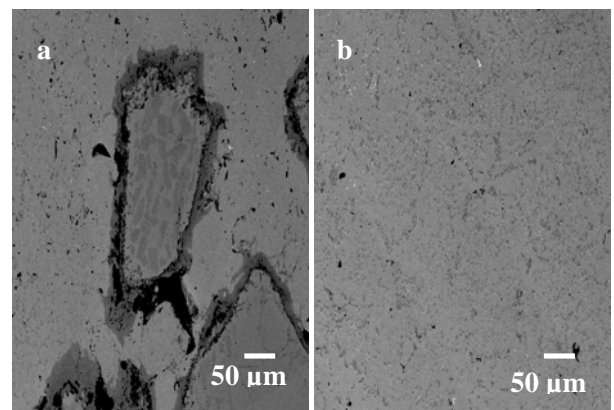


Fig. 5. Muestras a) Fe135Cr1.1B y b) Fe135Cr1.2B, sinterizadas a 1150 °C durante 60 min.

El análisis metalográfico realizado concuerda con los resultados de densidad obtenidos, particularmente en las mezclas con boro pues se noto una microestructura más homogénea. En este estudio los valores de densidad altos estuvieron asociados a la poca presencia de porosidad, y a la formación de compuestos de boro, la cual se relaciona con la formación de fase líquida que promovió la densificación.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La adición de boro promueve la formación de fase líquida en mezclas de polvo de acero inoxidable 409Nb y ferrocromo, sinterizadas a 1150 °C.

La formación de boruros y reacciones eutécticas ocurren entre el boro y los polvos de acero inoxidable 409Nb, muy por debajo de sus puntos de fusión, esto debido a la alta difusividad del boro en la fase  $\alpha$  del hierro.

El eutéctico que propicio la aparición de la fase líquida, esta ubicado a bajos contenidos de boro y una temperatura mayor de 1150 °C. Esto fue confirmado por datos de DSC-TGA por estar en le intervalo de 1150-1250 °C. Dichas reacciones dieron lugar a la estabilización de la

ferrita y la aparición de eutéctico que realzaron el proceso de sinterización.

Los valores de densidad mayores, pueden atribuirse a una mayor estabilización de la fase  $\alpha$  del hierro, debida al alto contenido de cromo de las mezclas.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. ASM Metals Handbook. *Powder Metallurgy Science*. American Society for Metals, 10<sup>th</sup> Edition, Vol. 7, ASTM B18-94, Standard. 1998.
- [2]. T. R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan, *Powder metallurgy in automotive applications-II*, Second Edition, metal powder industries federation, Princeton, N. J. 1999.
- [3]. M Seleká, A. Šalák, H. Danninger, “The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-Mo-and Cr alloyed structural steels”, *International journal of materials processing technology*, Vol. 141, pp. 379-384, 2003.
- [4]. Lal, J. Liu, R. G. Iacocca, and R. M. German. “Precision in supersolidus liquid phase sintering of prealloyed powders”, *Metalurgical and materials transactions. Part A, Physical metallurgy and materials science*, Vol. 30 (8), pp. 2209-2220, 1999.
- [5]. M. Sarasola, T. Gomez-acebo, F. Catro, “Liquid generation during sintering of Fe 3.5% Mo powder compacts with elemental boron additions”, *Acta materialia*, Vol. 52, pp. 4615-4622, 2004.
- [6]. R. M. German. *Liquid phase sintering*, Plenum press, New York, N. J. 1985.
- [7]. W. Schatt, K. P. Wieters, “Powder metallurgy processing and materials”, *European powder metallurgy association (EPMA)*, UK, 1997.
- [8]. T. B. Sercombe. “Sintering of ferromagnetic steel with boron additions”, *Materials science and engineering*, Vol. A 363, pp. 242-252, 2003.
- [9]. D. Krecar, V. Vassileva, H. Danninger, and H. Hutter, “Characterization of the distribution of the sintering activator boron in powder metallurgical steels with SIMS”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 379, No 4, pp. 605-609, 2004.
- [10]. J. Liu, A. Cardamone, T. Potter, R. M. German, and F. J. Semel, “Liquid phase sintering of iron-carbon alloys with boron additions”, *Powder Metallurgy*, Vol. 43, No. 1, pp. 57-61, 2000.
- [11]. J. Abenojar, F. Velasco, M. A. Martínez, “Influence of carbon and aluminium additions on the Fe-10% B (wt.) system”, *Journal of materials processing technology*, Vol. 143-144, pp 28-33, 2003.
- [12]. T. B. Massalski, *Binary phase diagrams*, ASM international, Materials park, OH, 1986.
- [13]. ISO 3369 “Impermeable sintered metal materials and hardmetals—Determination of density”. 1995.
- [14]. Z. Xiu, A. Salwén, X. Qin, F. He and X. Sun. “Sintering behaviour of iron-molybdenum steels with the addition of Fe-B-C master alloy powders”, *Powder Metallurgy*, 2003, vol. 46, No. 2, pp 171-174.
- [15]. H. I. Bakan, D. Heaney, and R. M. German. “Effect of nickel boride and boron additions on sintering characteristics of injection moulded 316L powder using water soluble binder system”, *Powder Metallurgy*, 2001, vol. 44, No. 3, pp 235-242.
- [16]. N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia, and M. Kikuchi. “Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steels”, *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol 12, pp. 273-284, 2004.
- [17]. F. Machado and A. F. Padilla. “The occurrences of laves phase in Fe-15%Cr-15Ni austenitic stainless steels containing niobium”, *Acta Microscopica*. Vol. 12, no. 1, pp 111-114, 2003.
- [18]. R. M. German. *Powder metallurgy of iron and steel*. Wiley, Chichester, UK. 1998.