



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
Ingeniería en Materiales

Desarrollo de proceso de nitruración interna de espumas de Fe y Fe–Nb

Memoria de título para optar al título de
Ingeniero Civil de Materiales

Por: Osvaldo Michel Castro Unda
Profesor guía: Dr. Nicolás Ignacio Araya Rivera

Concepción, Chile
2026

Agradecimientos

A mi profesor guía, por ser un puente hacia lo aprendido, con las situaciones y personas que fueron parte del proceso de tesis.

A DIMAT UDEC y TPMS; RPM UTFSM Valparaíso; Taller Chancado y molienda DIMET UDEC; Tratamientos Térmicos DIMEC UBB; por ser los espacios que permitieron llevar a cabo la metodología.

Los defectos gobiernan las propiedades de un material.

RESUMEN

Las espumas metálicas son materiales caracterizados por una fase de vacíos, denominada poro, cuya morfología, tamaño, distribución e interconectividad determinan propiedades tales como baja densidad, absorción de energía, amortiguación de vibraciones, permeabilidad y alta superficie específica. En sistemas de base Fe, la pulvimetalurgia mediante técnica de *space holders* permite obtener espumas con porosidad abierta e interconectada. Sin embargo, la presencia de poros produce una disminución significativa de las propiedades mecánicas debido al efecto concentrador de tensiones, lo que motiva el desarrollo de estrategias orientadas al reforzamiento local de la vecindad de estas cavidades. En este marco, la nitruración constituye una alternativa de interés para materiales ferrosos. Aunque este tratamiento ha sido estudiado en materiales compactos y en algunas espumas metálicas, la nitruración interna en espumas ferrosas abiertas, particularmente en sistemas Fe–Nb, ha sido escasamente abordada. En esta memoria se evaluó una ruta de nitruración interna basada en la impregnación de agentes nitrurantes en la red porosa. Para ello, se produjeron espumas de Fe y Fe–Nb por pulvimetalurgia utilizando NH_4HCO_3 como agente espaciador, y posteriormente se aplicó un tratamiento termoquímico, complementando el estudio con análisis termodinámico, caracterización por difracción de rayos X y medición de dureza local. Los resultados confirmaron la factibilidad preliminar de la ruta de procesamiento; no obstante, no permitieron demostrar de manera concluyente la incorporación efectiva de nitrógeno en la vecindad de los poros ni validar completamente la hipótesis de reforzamiento localizado. Por ello, el trabajo se enmarca como una evaluación preliminar de factibilidad de esta estrategia.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1 Materiales porosos, sólidos celulares y espumas metálicas	14
2.1.1 Descriptores geométricos de la espuma	15
2.1.2 Efecto de concentración de tensiones (<i>stress raising effect</i>).....	17
2.1.3 Relación porosidad–propiedad	19
2.2 Pulvimetalurgia y técnica de <i>space holders</i>	22
2.2.1 Pulvimetalurgia aplicada a materiales porosos	22
2.2.2 Técnica de espacio reservante	24
2.2.3 Antecedentes de materiales porosos obtenidos por técnica de espacio reservante	27
2.3 Sistema Fe–N y aleaciones Fe–Nb–N: termodinámica y difusión del nitrógeno	30
2.3.1 Sistema Fe–N: fases intersticiales y nitruros de hierro	30
2.3.2 Estabilidad termodinámica de γ' –Fe ₄ N: efecto de la temperatura y del contenido de nitrógeno	31
2.3.3 Difusión de nitrógeno en hierro: leyes de Fick y evolución de perfiles de concentración	32
2.3.4 Influencia del niobio en el sistema Fe–Nb–N.....	34
2.4 Tratamientos termoquímicos de nitruración en materiales ferrosos	35
2.4.1 Introducción a la nitruración convencional en aceros.....	35
2.4.2 Nitruración en baños de sales nitrurantes y sales no tóxicas	35
2.4.3 Nitruración interna en espumas metálicas.....	36
2.4.4 Nitruración y recubrimientos nitruro en espumas metálicas	38

2.5 Propiedades mecánicas de espumas metálicas y estrategias de reforzamiento	39
2.5.1 Respuesta típica en compresión y parámetros de diseño.....	39
2.5.2 Materiales porosos sinterizados: rol de morfología de poros y localización de deformación	40
2.5.3 Mecanismos de deformación y fractura.....	41
2.5.4 Estrategias de reforzamiento en materiales porosos.....	41
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	43
3.1 Hipótesis	43
3.2 Objetivo general.....	43
3.3 Objetivos específicos	43
4. METODOLOGÍA Y MATERIALES	44
4.1 Conformado de espumas sinterizadas	44
4.1.1 Obtención, preparación y mezcla de polvos.....	44
4.1.2 Compactación en frío	53
4.1.3 Sinterización	56
4.2 Tratamiento termoquímico	60
4.2.1 Impregnación.....	60
4.2.2 Nitruración	63
4.3 Caracterización	65
4.3.1 Preparación de superficie	65
4.3.2 Análisis metalográfico	66
4.3.3 Difracción de rayos X.....	68
4.3.4 Ensayos de dureza.....	69
4.3.5 SEM y EDS	70

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
5.1 Simulaciones	72
5.2 Conformado de espumas	74
5.2.1 Forma y distribución del tamaño de partículas de Fe–Nb	74
5.2.2 Curvas de compactación	76
5.2.3 Densidad relativa	78
5.2.4 Sinterización	80
5.3 Tratamiento termoquímico	85
5.3.1 Impregnación	85
5.3.2 Nitruración	88
5.4 Caracterización	91
5.4.1 Análisis metalográfico	91
5.4.2 Difracción de rayos X	97
5.4.3 Medición de dureza	104
6. CONCLUSIONES	112
6.1 Trabajo futuro	113
7. REFERENCIAS	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Fases relevantes del sistema Fe–N en condiciones de nitruración [13, 14]..	30
Tabla 4.1 Naturaleza e importancia de los materiales.	44
Tabla 4.2 Procesos para reducir el tamaño de partícula.	45
Tabla 4.3 Parámetros de molienda para los agentes nitrurantes.....	45
Tabla 4.4 Parámetros de chancado y molienda para la obtención de polvos de Fe–Nb.	46
Tabla 4.5 Características de los polvos previas a la compactación.	47
Tabla 4.6 Características de las probetas propuestas.....	48
Tabla 4.7 Polvos empleados en cada procedimiento.	53
Tabla 4.8 Sistemas y componentes presentes en los hornos de sinterización.	58
Tabla 4.9 Materiales, ciclo térmico y hornos utilizados en tratamiento de sinterización.	59
Tabla 4.10 Componentes del esquema de impregnación.	61
Tabla 4.11 Materiales y esquemas utilizados.....	61
Tabla 4.12 Materiales y hornos utilizados.....	64
Tabla 4.13 Características del esquema de pulido ideal previo al ensayo.....	66
Tabla 4.14 Características de los ensayos de dureza.	70
Tabla 5.1 Datos estadísticos de distribución acumulada de tamaño de partícula.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Materiales porosos de celda abierta. En (a), estructura de un sólido celular ($P \geq 0,7$); en (b), estructura sólido poroso ($P \leq 0,7$). Esquemas elaborados por el autor con apoyo de herramientas gráficas, basados en Gibson y Ashby [2].	15
Figura 2.2 Estructuras celulares. En (a) espuma de níquel de celda abierta, reproducido de [8]; en (b) espuma de aluminio Alporas 10%, reproducido de [2].	15
Figura 2.3 Clasificación de porosidad. En (a) poro esférico aislado (1) y poros esféricos aislados e interconectados (2); en (b), espacio poroso abierto no comunicante (1) y comunicante (2).	17
Figura 2.4 Esquema del efecto de concentrador de esfuerzos asociado a un poro circular en una placa sometida a tracción uniaxial.	18
Figura 2.5 Variación esquemática de la resistencia relativa en función de la porosidad. Elaboración propia basada en [6].	19
Figura 2.6 Dependencia esquemática del módulo elástico relativo y de la resistencia relativa con la porosidad en espumas de celda abierta. En (a) se muestra la variación del módulo elástico relativo en función de la porosidad, considerando el caso ideal y un caso ajustado con $C1=0,3$; en (b) se presenta la variación de resistencia de fluencia relativa en función de la porosidad, para el caso ideal y un caso ajustado con $C2=0,5$. Elaboración propia, basada en [3,7].	20
Figura 2.7 Diagrama de flujo del proceso de conformado de materiales porosos por técnica de espacio reservante con descomposición térmica del espaciador.	24
Figura 2.8 Evolución del contacto entre partículas durante la sinterización, representando la formación y crecimiento de cuellos de sinterización en función del tiempo.	27
Figura 2.9 Microestructuras de aceros inoxidable 316L porosos obtenidos por técnica de espacio reservante utilizando distintos espaciadores. En (a) empleando carbamida como espaciador; en (b) utilizando NH_4HCO_3 como espaciador. Adaptado de [11, 12].	29
Figura 2.10 Esquema conceptual del proceso de impregnación y nitruración interna en una espuma metálica de porosidad abierta	37

Figura 4.1 a) Colpas de Fe–Nb; b) Polvos de Fe reducido.	46
Figura 4.2 a) Tamizador de ensayos para polvos; b) Jarra con bolas de molienda; c) Chancador de mandíbula; d) Molino planetario.	47
Figura 4.3 Diagrama esquemático de los niveles de porosidad y % de elemento aleante.	48
Figura 4.4 a) Mezclador túrbula; b) Pesa electrónica.....	52
Figura 4.5 Esquema de los procedimientos de la compactación.	54
Figura 4.6 a) Montaje prensado uniaxial (prensa-matriz de compactación); b) Montaje prensado biaxial (prensa-matriz flotante-matriz de compactación).....	56
Figura 4.7 Horno 1: Hot press (prensa caliente).	57
Figura 4.8 Horno 2: Mufla tubular Carbolite estado 2.2.	57
Figura 4.9 Horno 3: Mufla tubular Nabertherm.....	57
Figura 4.10 Ciclos térmicos utilizados en los tratamientos de sinterización.	59
Figura 4.11 Componentes ideales del sistema de impregnación. Flechas rojas indican dirección del vaciado y flecha azul la dirección de la liberación de presión. a) Olla desecadora; b) Válvula tipo T; c) Trampa de líquidos; d) Válvula de dos pasos; e) Bomba de vacío.	60
Figura 4.12 a) Válvula tipo T; b) Válvula de dos pasos; c) Equipo de ultrasonidos; d) Agitador magnético.	63
Figura 4.13 a) Desecador; b) Bomba de vacío; c) Lupa estereográfica.....	63
Figura 4.14 Ciclo térmico para nitruración de espumas.....	64
Figura 4.15 a) Esquema de lijado; b) Equipo de pulido.	66
Figura 4.16 Nanoindentador Hysitron TI Premier.....	70
Figura 5.1 Simulación del diagrama Fe–N. Base de datos termodinámica: TCBIN.....	73
Figura 5.2 Simulación de difusión de nitrógeno en matriz ferrítica en función del tiempo. Base de datos termodinámica: TCBIN; base de movilidad: MOBFE.....	73
Figura 5.3 Densidad de distribución (%) y distribución acumulada (%) en función del tamaño de partícula.	75
Figura 5.4 Curvas de compactación uniaxial y biaxial para Fe.....	77
Figura 5.5 Curvas de compactación de hierro aleado con niobio mediante compactación biaxial.	78

Figura 5.6 Densidad relativa en verde y sinterizada de probetas sin porosidad inducida en función de la composición.	79
Figura 5.7 Probetas sinterizadas provenientes de compactación a) uniaxial y b) biaxial.	80
Figura 5.8 a) Espuma de 70% de porosidad con englobamiento en la cara lateral b) Espuma de 90% con defecto en la geometría cilíndrica.	81
Figura 5.9 a) Espuma colapsada; b) Espuma (50% de porosidad) oxidada superficialmente.	81
Figura 5.10 Espuma de hierro con 50% de porosidad.	82
Figura 5.11 a) Vista frontal de espuma $M_{90,0}$; b) Vista superior de espuma $M_{90,0}$; c) Espuma con englobamiento.	82
Figura 5.12 Espuma de Fe-5%Nb con 70% de porosidad.	83
Figura 5.13 Espuma con 50% porosidad.	83
Figura 5.14 a) Desecador en su estado original; b) Desecador mecanizado.	85
Figura 5.15 Espuma de 50% de porosidad impregnada.	86
Figura 5.16 Espuma con 70% de porosidad, impregnada con esquema 2, se aprecia poros con sal nitrurante.	87
Figura 5.17 Diferentes bombas utilizadas en a) Esquema 1.1; b) Esquema 1.2.	88
Figura 5.18 Vista de una sección del corte longitudinal de una espuma nitrurada.	88
Figura 5.19 Espuma $M_{50,0}$ nitrurada a) Vista superior; b) Vista frontal.	89
Figura 5.20 Espuma nitrurada con 70% de porosidad.	89
Figura 5.21 a) Óxido en los poros de espuma $M_{50,0}$, previo al tratamiento; b) Espuma nitrurada $M_{70,1}$	90
Figura 5.22 Esquema que resume y conecta los procesos de sinterización y nitruración efectivos.	91
Figura 5.23 a) Macro y microporosidad; b) Microporosidad en interfaz poro-matriz.	92
Figura 5.24 Micrografías de espumas $M_{70,j}$. a) y b) con $j = 0$, c) $j = 1$ y d) $j = 2$	93
Figura 5.25 Corte longitudinal de una espuma de hierro y porosidad impregnada con masa fluorescente.	94
Figura 5.26 Micrografía de espuma $M_{70,0}$ nitrurada en N2.	95
Figura 5.27 Poro y su vecindad en espuma $M_{50,1}$, tratada termoquímicamente en N3.	96

Figura 5.28 Difractograma obtenido en cara basal de la probeta cilíndrica.....	97
Figura 5.29 Difractograma obtenido en sección transversal ($h/2$) de la probeta cilíndrica.	98
Figura 5.30 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{50,0}$	99
Figura 5.31 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{70,0}$	100
Figura 5.32 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{70,1}$	101
Figura 5.33 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{50,2}$	102
Figura 5.34 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{70,2}$	103
Figura 5.35 a) Configuración del área de nanoindentación; b) Distribución de la dureza (GPa).....	105
Figura 5.36 Ensayo realizado a muestras sinterizadas $M_{i,1}$. Con $i = 0$ y 70	106
Figura 5.37 Disposición de las mediciones de nanoindentación en la espuma $M_{70,1}$: perfiles 1, 2 y 3, en azul, rojo y verde, respectivamente, y región analizada delimitada en amarillo.	107
Figura 5.38 Valores de nanodureza obtenidos en perfiles de nanoindentación realizados en la vecindad del poro inducido.	108
Figura 5.39 Promedio de las mediciones efectuadas en la matriz de cada muestra. .	109
Figura 5.40 Microdureza Vickers promedio en vecindades de un poro inducido en espumas $M_{70,1}$, en condición sinterizada y tratada termoquímicamente.....	110
Figura 6.1 Esquema de sinterización propuesto para adaptación del horno mufla.....	115
Figura 6.2 a) Horno mufla adaptado tras la instalación del tubo de alúmina y resistencia; b) Horno con sistemas funcionales instalados.	115

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos han despertado un interés creciente en ingeniería debido a su baja densidad, alta superficie específica y capacidad de absorción de energía. Estas características los convierten en una alternativa atractiva para aplicaciones estructurales, sistemas de amortiguación, filtración y dispositivos funcionales. Dentro de este grupo, los sistemas de base ferrosa resultan especialmente relevantes, ya que combinan las ventajas de una arquitectura celular con la amplia disponibilidad, el costo relativamente bajo y la versatilidad metalúrgica del hierro y sus aleaciones.

El desempeño mecánico de estos materiales se encuentra fuertemente condicionado por la presencia de poros. La porosidad no solo reduce la sección resistente efectiva, sino que además introduce discontinuidades geométricas que favorecen la concentración local de tensiones. Como consecuencia, la deformación plástica tiende a iniciarse en la vecindad de los poros, promoviendo la nucleación de grietas y la pérdida prematura de capacidad resistente. En este sentido, la disminución de las propiedades mecánicas no puede atribuirse únicamente a la pérdida de densidad, sino también a la morfología, tamaño, distribución e interconectividad del sistema poroso.

La pulvimetalurgia, mediante la técnica de espacio reservante, ofrece una ruta adecuada para fabricar materiales porosos con una microestructura relativamente controlada. La incorporación de un espaciador removible permite generar porosidad abierta e interconectada, mientras que la etapa de sinterización consolida el esqueleto metálico resultante. En sistemas de base Fe, el bicarbonato de amonio constituye una alternativa conveniente como agente espaciador, debido a su remoción a baja temperatura y a su capacidad para generar porosidad abierta sin requerir etapas adicionales de lixiviación. Sin

embargo, aunque esta técnica permite controlar en cierta medida la microestructura porosa, ello no basta por sí solo para mitigar el deterioro mecánico asociado a la presencia de porosidad.

En este contexto, resultan de interés las estrategias de reforzamiento local orientadas a retardar la nucleación de grietas en torno a los poros. La superficie interna de estas cavidades constituye una zona crítica para el inicio de la deformación y del daño; por ello, su endurecimiento localizado podría influir en la respuesta mecánica global de la espuma. Entre estas estrategias, la nitruración representa una alternativa particularmente atractiva para matrices ferrosas, ya que permite incorporar nitrógeno y desarrollar zonas endurecidas capaces de modificar la respuesta local frente a la deformación. No obstante, la mayor parte de los antecedentes disponibles se concentra en tratamientos aplicados desde superficies externas o en modificaciones funcionales de espumas metálicas, mientras que la nitruración interna en espumas ferrosas de porosidad abierta ha sido escasamente abordada. El uso de aleantes como el Nb añade un factor metalúrgico relevante, dada su alta afinidad por el nitrógeno y su posible contribución a la formación de nitruros.

A partir de estos antecedentes, la presente memoria estudia la obtención de espumas de Fe y Fe–Nb por pulvimetalurgia, utilizando la técnica de espacio reservante con NH_4HCO_3 , y evalúa una ruta de nitruración interna basada en la impregnación de la red porosa con agentes nitrurantes. El trabajo se orienta a establecer la factibilidad de generar endurecimiento localizado en la vecindad de los poros y a analizar su relación con la microestructura y la respuesta local del material. De este modo, se busca contribuir a la comprensión de esta estrategia de reforzamiento localizado en materiales porosos de base ferrosa.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales porosos, sólidos celulares y espumas metálicas

Los materiales porosos se caracterizan por presentar, dentro de un volumen macroscópico continuo, una fracción de vacíos (poros) que pueden alojar una fase fluida (gas o líquido) y que altera de manera significativa las propiedades efectivas del sólido. En términos geométricos, la porosidad P se define como la fracción del volumen total ocupada por el espacio poroso, con valores acotados entre 0 y 1. De manera equivalente, el material puede describirse a través de su densidad relativa ρ^*/ρ_s [1]. En un enfoque estrictamente volumétrico, ambas magnitudes se relacionan por:

$$P = \frac{V^*}{V_T} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

$$\rho_{Rel} = \frac{\rho^*}{\rho_s} = 1 - P \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Donde V^* es el volumen ocupado por la porosidad, V_T es el volumen total, ρ^* es la densidad del material poroso y ρ_s es la densidad del sólido.

Desde el punto de vista microestructural, un sólido celular se define como un material constituido por una red de celdas unidas entre sí y separadas por paredes o ligamentos. En este tipo de materiales, la porosidad suele ser elevada y se expresa en densidades relativas típicamente inferiores a 0,3 [2, 8].

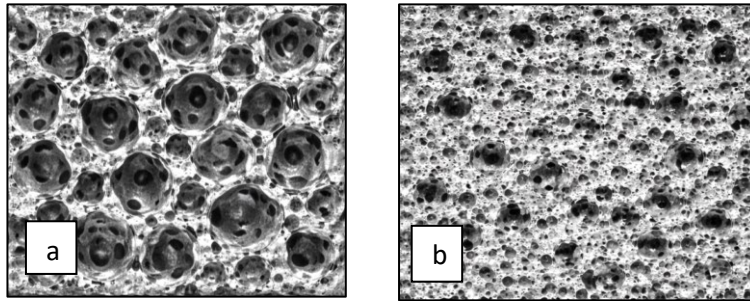


Figura 2.1 Materiales porosos de celda abierta.
 En (a), estructura de un sólido celular ($P \gtrsim 0,7$); en (b), estructura sólido poroso ($P \lesssim 0,7$).
 Esquemas elaborados por el autor con apoyo de herramientas gráficas, basados en Gibson y Ashby [2].

Las espumas metálicas corresponden a un tipo particular de sólido celular, caracterizado por una porosidad generalmente superior a 0,7 y de arquitectura irregular, en el que la fase continua o matriz es de naturaleza metálica. Dependiendo del proceso de conformado, la estructura puede ser de celda cerrada o celda abierta (comunicante o no comunicante), lo cual define propiedades funcionales relevantes como permeabilidad y superficie interna accesible [2].

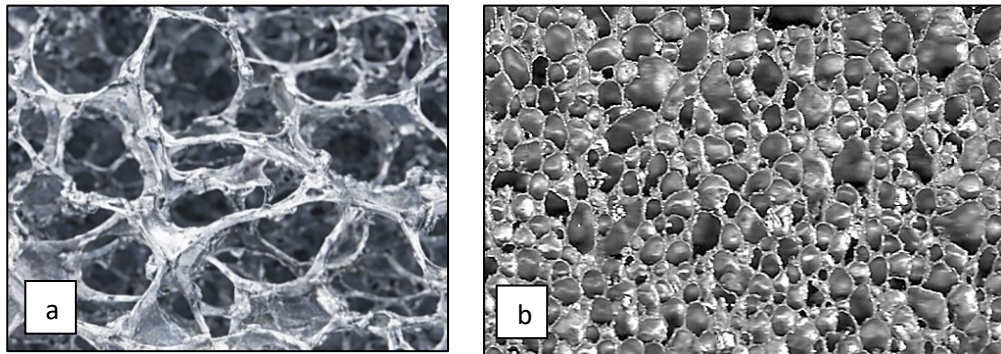


Figura 2.2 Estructuras celulares.
 En (a) espuma de níquel de celda abierta, reproducido de [8]; en (b) espuma de aluminio Alporas 10%, reproducido de [2].

2.1.1 Descriptores geométricos de la espuma

La porosidad P , constituye un descriptor global de la estructura, pero no resulta suficiente para representar por sí sola la complejidad microestructural de un medio poroso. En materiales reales el espacio poroso suele conformar una red con trayectorias tortuosas, secciones variables y conectividad no trivial; adicionalmente, es habitual distinguir entre poros interconectados y poros aislados [1].

En configuraciones ideales de poros esféricos ordenados, es posible identificar un umbral geométrico asociado a la interconexión del espacio poroso. Aunque este modelo resulta simplificado en comparación con las microestructuras reales, donde la porosidad presenta distribución aleatoria y morfología irregular, se ha reportado que, para una disposición cúbica simple, la transición desde poros cerrados a poros interconectados ocurre cuando $P \geq 0,524$ [3].

Otro descriptor geométrico relevante es la tortuosidad (T), entendida como una medida de la complejidad de los caminos a través del espacio poroso. En espumas de alta porosidad, la tortuosidad tiende a 1, dado que la trayectoria efectiva del flujo se aproxima a una línea recta. Por el contrario, por debajo del umbral de percolación este concepto deja de ser físicamente aplicable, ya que la falta de interconexión entre poros impide el tránsito de fluidos, de modo que la tortuosidad puede considerarse teóricamente infinita [4]. Matemáticamente se define como:

$$\tau = \frac{L_g}{L_s} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

En donde L_g representa la distancia recorrida por un fluido a través del espacio poroso y L_s es la línea recta entre la entrada y salida.

En espumas metálicas de celda abierta y comunicante, la conectividad y la tortuosidad del espacio poroso condicionan principalmente los fenómenos de transporte a través de la estructura, al determinar la permeabilidad y la accesibilidad de la superficie interna. En consecuencia, ambos parámetros constituyen descriptores geométricos relevantes para la caracterización funcional de este tipo de materiales.

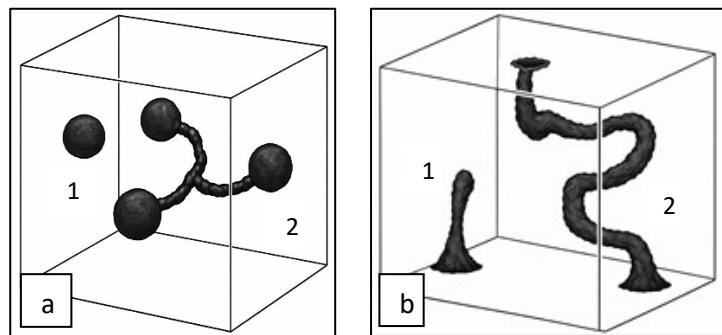


Figura 2.3 Clasificación de porosidad.
 En (a) poro esférico aislado (1) y poros esféricos aislados e interconectados (2); en (b), espacio poroso abierto no comunicante (1) y comunicante (2).

2.1.2 Efecto de concentración de tensiones (*stress raising effect*)

En un caso idealizado, la reducción de la resistencia mecánica podría asociarse directamente a la disminución de la sección resistente, lo que conduciría a una dependencia aproximadamente lineal con la porosidad. Sin embargo, en materiales porosos reales se observa que la pérdida de resistencia supera la predicha por la sola reducción de sección. Este comportamiento, que se acentúa al aumentar P y la irregularidad microestructural, se atribuye al efecto concentrador de esfuerzos asociado a los poros [3, 5].

La Figura 2.4 ilustra esquemáticamente este efecto para el caso de un poro circular de radio r , en una placa de ancho $2d$ sometida a tracción uniaxial.

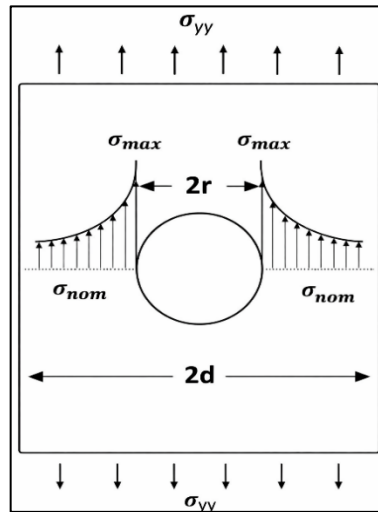


Figura 2.4 Esquema del efecto de concentrador de esfuerzos asociado a un poro circular en una placa sometida a tracción uniaxial.

La diferencia entre la respuesta idealizada y el comportamiento experimental puede describirse mediante dos parámetros. El factor de reducción de resistencia (K_{TS}), corresponde al cociente entre la resistencia que tendría el material si los poros no actuaran como concentradores de esfuerzo y la resistencia medida para una misma porosidad. Por su parte, el factor de sensibilidad al poro (q_p), expresa qué fracción de esa concentración teórica se desarrolla efectivamente en el material. En concordancia con ello, se ha reportado que matrices más dúctiles tienden a atenuar este efecto, mientras que las menos dúctiles o con mayor densidad de defectos favorecen su intensificación [6].

En la figura 2.5 se muestra el caso idealizado, en el cual la resistencia disminuye únicamente por efecto de la reducción de la sección resistente, una curva intermedia representativa del comportamiento de materiales reales y un límite inferior asociado al efecto concentrador de esfuerzos de los poros.

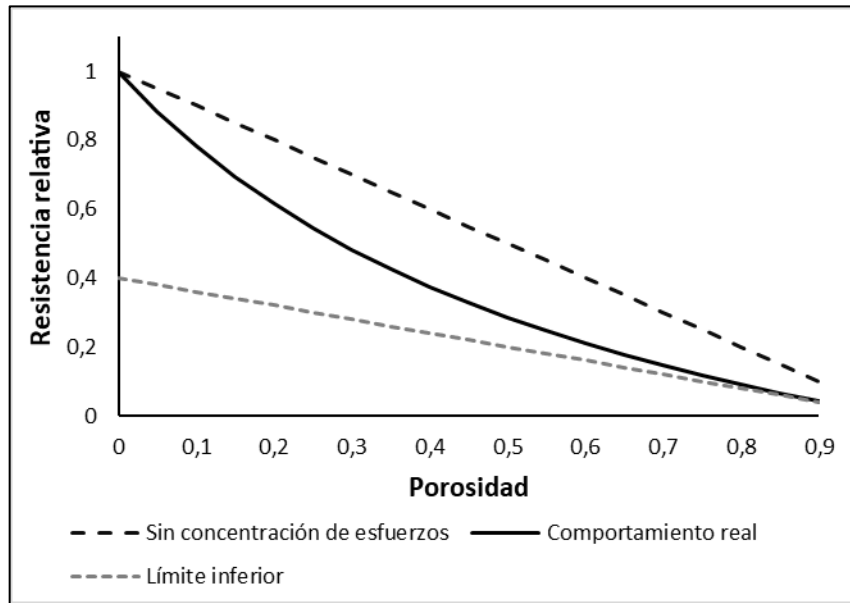


Figura 2.5 Variación esquemática de la resistencia relativa en función de la porosidad.
Elaboración propia basada en [6].

2.1.3 Relación porosidad–propiedad

La porosidad ejerce una influencia determinante sobre las propiedades mecánicas de los materiales metálicos porosos, debido a que reduce la fracción efectiva de material resistente y modifica la distribución de tensiones en la microestructura. No obstante, su efecto no depende únicamente de la fracción volumétrica de vacíos, sino también de la morfología de la fase porosa, incluyendo tamaño, forma, distribución, orientación y grado de interconexión, parámetros que se encuentran estrechamente vinculados a la ruta de procesamiento [3, 5, 6].

En sólidos celulares, una formulación ampliamente utilizada para describir la dependencia entre propiedades mecánicas y estructura porosa consiste en expresar dichas propiedades en función de la densidad relativa. Para espumas de celda abierta, se han reportado relaciones del tipo [3]:

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

$$\frac{\sigma_{y^*}}{\sigma_{y_s}} = C_2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

donde E^* y σ_{y^*} representan, respectivamente, el módulo elástico y la resistencia de fluencia del material poroso, mientras que E_s y σ_{y_s} corresponden a las propiedades del material denso. Los coeficientes C_1 y C_2 dependen de la arquitectura de la estructura celular y recogen las desviaciones respecto del comportamiento idealizado [3, 7].

Las relaciones tipo ley de potencia pueden expresarse en función de P mediante la identidad $\rho_{Rel} = 1 - P$. Expresadas en función de la porosidad, estas relaciones permiten observar con mayor claridad que la disminución de las propiedades mecánicas no es lineal respecto de P , sino que se encuentra gobernada por el exponente de la ley de potencia correspondiente y por los factores de ajuste que representan la arquitectura real de la espuma, como se ilustra en la figura 2.6.

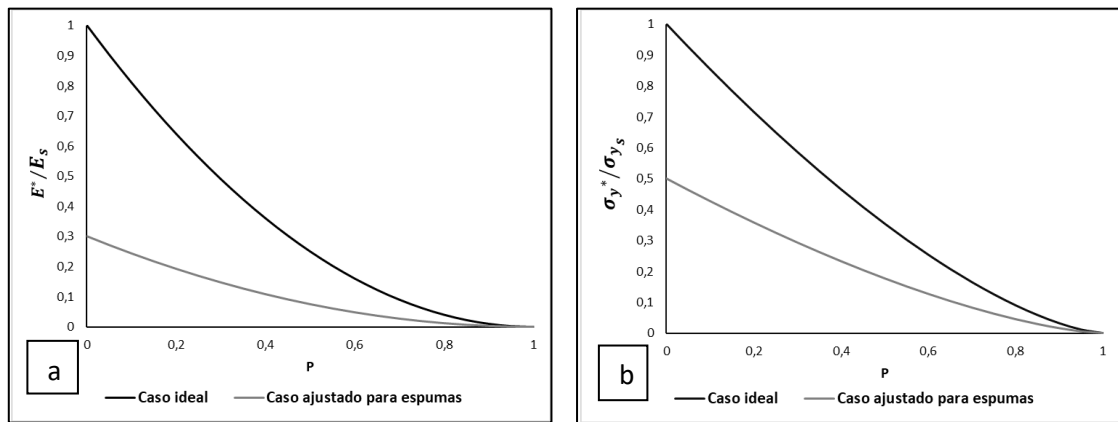


Figura 2.6 Dependencia esquemática del módulo elástico relativo y de la resistencia relativa con la porosidad en espumas de celda abierta.

En (a) se muestra la variación del módulo elástico relativo en función de la porosidad,

considerando el caso ideal y un caso ajustado con $C1=0,3$; en (b) se presenta la variación de resistencia de fluencia relativa en función de la porosidad, para el caso ideal y un caso ajustado con $C2=0,5$. Elaboración propia, basada en [3,7].

De manera complementaria, la relación entre una propiedad efectiva y la porosidad puede expresarse mediante una ley de potencia de la forma [3]:

$$\frac{M^*}{M_s} = C (1 - P)^{\frac{1}{J}} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

donde M^* es la propiedad del material poroso, M_s la propiedad del material no poroso equivalente, P la porosidad y J un parámetro asociado a la morfología, distribución, continuidad y conectividad de los poros. Esta expresión permite representar, dentro de un mismo marco, la influencia conjunta de la cantidad de porosidad y de la configuración geométrica de la red porosa. En términos físicos, valores menores de J indican una mayor sensibilidad de la propiedad frente al incremento de porosidad [3].

En rangos bajos de porosidad, la variación de las propiedades mecánicas puede describirse, en primera aproximación, mediante una tendencia casi lineal [3, 6]. Sin embargo, a medida que la porosidad aumenta, esta simplificación pierde validez y la respuesta del material pasa a depender con mayor intensidad de la morfología de la fase porosa. Estudios experimentales han reportado que, la presencia de poros irregulares o interconectados tiende a intensificar la degradación de propiedades, mientras que poros de morfología más redondeada y relativamente aislados suelen producir un efecto menos severo [3, 5, 6].

En materiales sinterizados, la porosidad real suele diferir de las configuraciones idealizadas empleadas en los modelos analíticos. Su distribución aleatoria, morfología irregular y grado de interconexión, hacen que la disminución

de rigidez y resistencia no pueda atribuirse únicamente a la pérdida de densidad o de sección resistente, sino también a la geometría de los vacíos y a su efecto sobre la distribución local de tensiones [5, 6].

En espumas metálicas obtenidas por rutas pulvimetalúrgicas, las relaciones basadas en densidad relativa describen adecuadamente la tendencia general de las propiedades mecánicas, aunque sus parámetros pueden apartarse de los valores ideales debido a la arquitectura porosa real y a las heterogeneidades microestructurales. En consecuencia, las formulaciones basadas en densidad relativa o en leyes de potencia resultan más apropiadas que una aproximación lineal simple para describir su comportamiento mecánico [3, 5–7].

2.2 Pulvimetalurgia y técnica de *space holders*

La obtención de materiales porosos mediante rutas en estado sólido se aborda principalmente a través de la pulvimetalurgia, dado que esta permite regular variables de proceso determinantes en la estructura final del material, tales como el empaquetamiento de polvos, la compactación y la sinterización. En particular, cuando se busca generar porosidad elevada, abierta e interconectada, la técnica de espacio reservante representa una estrategia eficaz, al posibilitar la formación de poros mediante la incorporación y posterior remoción de un espaciador sólido. Bajo este enfoque, la relación entre pulvimetalurgia, uso de espaciadores y condiciones de sinterización resulta central para el diseño de estructuras porosas con morfología y conectividad controladas [7, 9–11].

2.2.1 Pulvimetalurgia aplicada a materiales porosos

La pulvimetalurgia comprende un conjunto de operaciones destinadas a fabricar componentes metálicos a partir de polvos, sin requerir la fusión global del material. De manera general, esta ruta de procesamiento considera la obtención o selección de los polvos, su mezclado, la compactación y la sinterización, pudiendo incorporarse etapas complementarias según los requerimientos del componente, tales como lubricación, tratamientos térmicos o mecanizado final [9, 10].

En la fabricación de materiales porosos, la pulvimetalurgia (PM) presenta ventajas relevantes, entre ellas el alto aprovechamiento de materia prima, la buena repetibilidad dimensional y la posibilidad de regular la densidad relativa final mediante el control de la compactación y del ciclo de sinterización. Asimismo, esta ruta permite incorporar agentes formadores de poro, ampliando el rango de porosidad alcanzable y otorgando un mayor control sobre el tamaño y la morfología de la estructura porosa [7, 9].

En PM convencional, la porosidad final está determinada principalmente por el empaquetamiento inicial de los polvos, definido por su granulometría y morfología, por la presión aplicada durante la compactación y por los mecanismos de transporte de masa activados durante la sinterización. En este sentido, la relación entre porosidad y densidad relativa permite describir de manera aproximada el nivel de vacíos remanentes en la estructura consolidada.

No obstante, la pulvimetalurgia convencional resulta limitada cuando se requieren porosidades elevadas y una red de poros abiertos e interconectados. En este caso, la porosidad obtenida por la sola compactación y sinterización depende principalmente del modo en que se empaquetan los polvos y de la densificación alcanzada durante el tratamiento térmico, lo que restringe el control sobre el tamaño, la forma y la conectividad de los poros. Por ello, el empleo de

espaciadores removibles constituye una estrategia más apropiada para generar macroporosidad de manera intencional y con mayor control sobre la estructura porosa final [9–11].

2.2.2 Técnica de espacio reservante

La técnica de espacio reservante es una variante de la pulvimetalurgia utilizada para obtener materiales con porosidad elevada, abierta e interconectada. Su principio consiste en mezclar el polvo metálico con un agente espaciador sólido (*space holder*), compactar la mezcla y remover posteriormente dicho espaciador por disolución o descomposición térmica. De esta manera, el volumen inicialmente ocupado por el espaciador se transforma en poros (primarios inducidos), cuyo tamaño y morfología dependen principalmente de las características del agente utilizado [9–11].

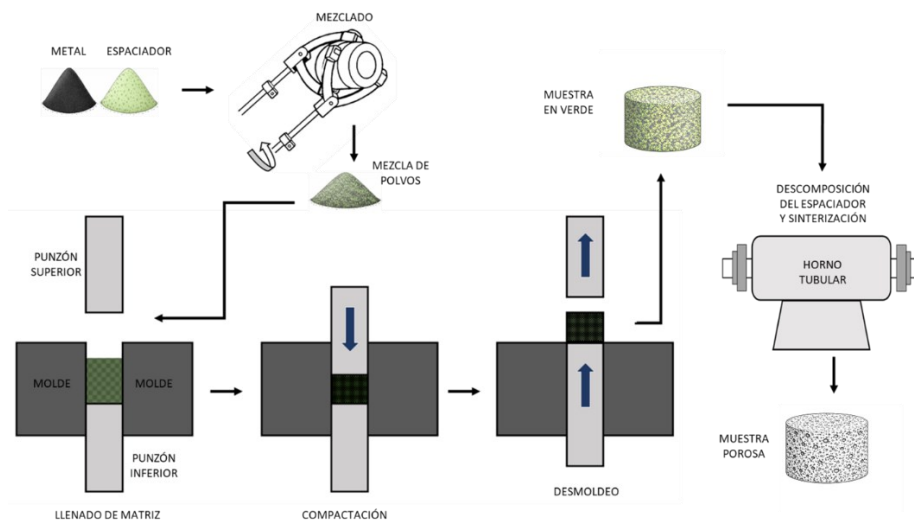


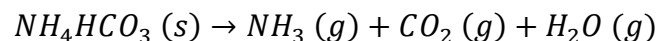
Figura 2.7 Diagrama de flujo del proceso de conformado de materiales porosos por técnica de espacio reservante con descomposición térmica del espaciador.

En una primera aproximación, la fracción volumétrica del espaciador permite definir la porosidad inducida objetivo del material. Sin embargo, la

porosidad final también depende de otros factores, como la contracción durante la sinterización, la microporosidad remanente en las paredes del esqueleto metálico y la posible deformación local de los poros si la consolidación no es suficiente [9–11]. Por ello, el diseño de la estructura final no depende solo de la cantidad de espaciador incorporado, sino también de las condiciones de compactación y sinterización.

Durante la compactación, la mezcla polvo metálico–espaciador debe formar un compacto en verde con resistencia suficiente para su manipulación, pero sin generar una fragmentación excesiva del espaciador, ya que esto alteraría el tamaño de poro previsto. En sistemas compactados por prensado uniaxial, la fricción entre el material y la matriz puede producir gradientes de densificación, los que posteriormente se traducen en contracciones diferenciales durante la sinterización y en una mayor dispersión de propiedades mecánicas [9, 11].

Una vez conformado el compacto en verde, el espaciador debe eliminarse sin comprometer la integridad de la red de poros en formación. Esta remoción puede realizarse por lixiviación, cuando se emplean espaciadores solubles como ciertas sales o carbamida, o por descomposición térmica, como ocurre con el bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3). En este último caso, la remoción se realiza a baja temperatura, típicamente entre 100 y 150 °C en condiciones reportadas para la fabricación de materiales porosos, de acuerdo con la siguiente reacción [10, 12]:



La remoción del espaciador a baja temperatura resulta favorable, ya que disminuye la probabilidad de reacción o contaminación del polvo metálico antes

de la sinterización. No obstante, la liberación de gases debe controlarse adecuadamente mediante una rampa térmica apropiada y una ventilación suficiente, con el fin de evitar presurización interna, fisuración del compacto o colapso local de la estructura formada [10, 12].

Después de remover el espaciador, la estructura obtenida presenta baja resistencia mecánica, por lo que debe consolidarse mediante sinterización. En esta etapa se produce el crecimiento de cuellos entre partículas, la reducción parcial de la microporosidad de pared y cierto grado de densificación y contracción. En general, una sinterización más intensa mejora la unión entre partículas y aumenta la resistencia del esqueleto metálico, pero también puede reducir la porosidad efectiva y la permeabilidad si el proceso es excesivo [9].

Por esta razón, la selección de la temperatura y del tiempo de sinterización debe equilibrar dos requerimientos: lograr una consolidación suficiente del material y, al mismo tiempo, preservar la macroporosidad y la conectividad de la red porosa.

En espumas de acero inoxidable 316L fabricadas con NH_4HCO_3 , se ha reportado que al aumentar la temperatura de sinterización desde 1100 hasta 1200 °C se obtiene una mayor consolidación de las paredes porosas, mientras que a menores temperaturas persiste una mayor microporosidad en dichas paredes [12]. En consecuencia, la definición del ciclo térmico debe considerar la temperatura de sinterización del metal base, el tamaño de partícula del polvo, la atmósfera empleada y el compromiso requerido entre porosidad abierta e integridad mecánica [9, 10, 12].

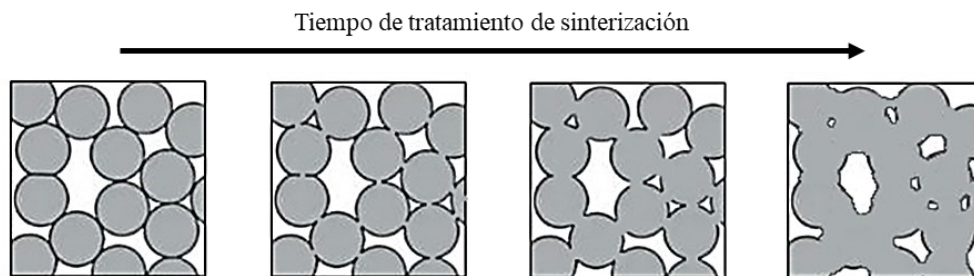


Figura 2.8 Evolución del contacto entre partículas durante la sinterización, representando la formación y crecimiento de cuellos de sinterización en función del tiempo.

Respecto a la selección del espaciador, este debe resistir la compactación sin pulverizarse de manera masiva, ser químicamente compatible con el polvo metálico durante el mezclado y el conformado, y poder eliminarse de forma completa sin dejar residuos perjudiciales. Además, debe permitir la formación de una red de poros conectados una vez removido [9, 10].

En sistemas de base Fe, además de la carbamida, el NH_4HCO_3 destaca como una alternativa adecuada debido a su remoción a baja temperatura y a la posibilidad de generar porosidad abierta sin requerir etapas adicionales de lixiviación [10, 12].

En conjunto, la técnica de espacio reservante permite fabricar materiales porosos con una arquitectura más controlada que la obtenida por pulvimetalurgia convencional, ya que la generación de poros inducidos depende principalmente del espaciador, mientras que la consolidación del material queda determinada por la sinterización [9–12].

2.2.3 Antecedentes de materiales porosos obtenidos por técnica de espacio reservante

La literatura disponible muestra que la técnica de espacio reservante constituye una ruta efectiva para fabricar materiales con altos niveles de porosidad abierta y con control sobre la arquitectura del espacio poroso final. En sistemas de base Fe, y en particular en aceros inoxidables sinterizados, dicha arquitectura depende del tipo, cantidad y tamaño del espaciador, así como de las condiciones de remoción y sinterización [10–12].

Se ha reportado la fabricación de acero inoxidable 316L con porosidades cercanas a 70 %vol. mediante el uso de carbamida como espaciador, combinando una etapa de lixiviación en agua con la posterior sinterización del esqueleto metálico. La remoción completa del espaciador a temperatura ambiente permitió conservar la porosidad inducida, destacándose además la posibilidad de ajustar la forma, el tamaño y la distribución de los poros. Estos resultados indican que, cuando la eliminación del espaciador ocurre de manera limpia y completa, la arquitectura porosa puede preservarse adecuadamente, siempre que la sinterización otorgue suficiente consolidación al esqueleto metálico [11].

También se ha informado la fabricación de espumas de 316L utilizando NH_4HCO_3 como espaciador, alcanzándose porosidades en el rango de 45–80 %vol. En estos casos, la remoción del espaciador se realizó en torno a 100–150 °C, sin reacción apreciable con el acero, mientras que la sinterización a 1100 y 1200 °C generó diferencias claras en la consolidación de las paredes porosas y en la microporosidad remanente. Estos antecedentes muestran que la temperatura de sinterización no sólo influye en la integridad mecánica del material, sino también en el grado de preservación de la arquitectura porosa obtenida tras la remoción del espaciador [12].

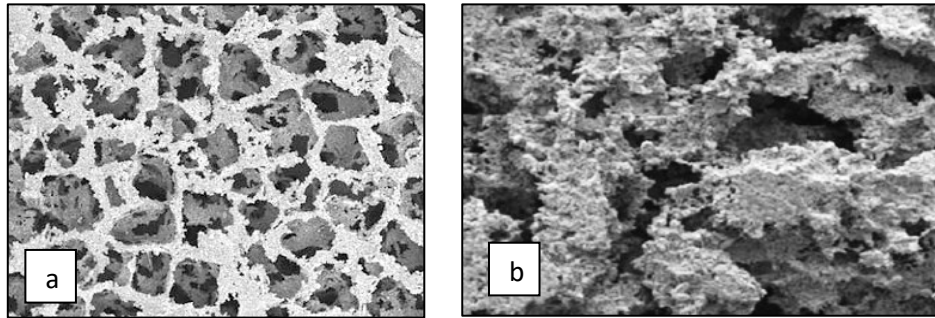


Figura 2.9 Microestructuras de aceros inoxidables 316L porosos obtenidos por técnica de espacio reservante utilizando distintos espaciadores.
En (a) empleando carbamida como espaciador; en (b) utilizando NH_4HCO_3 como espaciador.
Adaptado de [11, 12].

En un contexto más amplio, la combinación de pulvimetalurgia con espaciadores como carbamida y NH_4HCO_3 ha permitido fabricar componentes altamente porosos en titanio, aceros inoxidables y superaleaciones, con porosidades del orden de 60–80% en volumen y tamaños de poro definidos principalmente por la geometría del espaciador. También se ha destacado la conveniencia de emplear espaciadores removibles a baja temperatura, con el fin de minimizar reacciones y contaminación durante el procesamiento. Este marco refuerza el interés por el uso de NH_4HCO_3 en sistemas metálicos procesados por rutas en estado sólido, particularmente cuando se busca generar porosidad abierta mediante una remoción térmica simple y controlada [10].

En conjunto, estos antecedentes confirman que la técnica de espacio reservante permite obtener materiales porosos con arquitectura ajustable mediante la selección del espaciador y de las condiciones de sinterización. Asimismo, muestran que la carbamida y, en particular, el NH_4HCO_3 constituyen alternativas viables para producir estructuras porosas estables en sistemas de base Fe [10–12].

2.3 Sistema Fe–N y aleaciones Fe–Nb–N: termodinámica y difusión del nitrógeno

La incorporación de nitrógeno en materiales porosos de base Fe está gobernada por la estabilidad de las fases que pueden formarse y por la difusión del nitrógeno en la matriz metálica. El sistema Fe–N entrega el marco fundamental para analizar este comportamiento, mientras que la adición de Nb introduce cambios en los equilibrios de fase y en la distribución local del nitrógeno.

2.3.1 Sistema Fe–N: fases intersticiales y nitruros de hierro

El sistema Fe–N se caracteriza por la formación de soluciones sólidas intersticiales de nitrógeno en hierro y por la aparición de nitruros de hierro estables o metaestables a bajas temperaturas, los cuales constituyen las fases características asociadas a la nitruración de materiales ferrosos [13, 14]. En el rango de temperaturas de interés industrial, aproximadamente entre 450 y 600 °C, las fases de mayor interés para este trabajo se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Fases relevantes del sistema Fe–N en condiciones de nitruración [13, 14].

Fase	Tipo Fase	Estructura	Composición	Actividad de N	Relevancia
$\alpha(\text{Fe})\text{--N}$	S. S. intersticial de N en ferrita	BCC	N en solución sólida	Baja	Zona de difusión; endurecimiento por solución sólida
$\gamma'\text{--Fe}_4\text{N}$	Nitruro intersticial ordenado	Cúbica	~20 at. % N	Intermedia	Fase endurecedora característica
$\epsilon\text{--Fe}_{2\text{--}3}\text{N}$	Nitruro no estequiométrico	H	~25–33 at. % N	Alta	Asociada a la región externa

En aceros ferríticos sometidos a nitruración, la secuencia de fases más habitual desde la superficie hacia el interior comprende una región externa rica en $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, una región subsiguiente de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ y, bajo ellas, una zona de difusión de ferrita enriquecida en nitrógeno, $\alpha(\text{Fe})\text{-N}$ [14]. La formación y extensión relativa de estas regiones dependen de la temperatura y de la actividad de nitrógeno impuesta en la interfase metal-medio reactivo, variables que determinan los límites de estabilidad de cada fase dentro del sistema Fe-N [13, 14].

La fase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ adquiere especial interés debido a que corresponde a una de las fases más características del sistema Fe-N en condiciones de nitruración. Además, su estabilidad constituye una base relevante para el análisis termodinámico posterior.

2.3.2 Estabilidad termodinámica de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$: efecto de la temperatura y del contenido de nitrógeno

La estabilidad de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ depende principalmente de la temperatura y del grado de enriquecimiento en nitrógeno alcanzado en la interfase metal-medio reactivo. Su formación no depende sólo de la presencia de nitrógeno en el sistema, sino también de las condiciones termodinámicas bajo las cuales este elemento puede incorporarse y mantenerse en equilibrio con la matriz.

Dentro del sistema Fe-N, γ' ocupa un campo de estabilidad intermedio. A bajos niveles de nitrógeno, este elemento permanece disuelto en la ferrita, mientras que al aumentar su enriquecimiento se favorece la aparición de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ y, a valores más altos, la formación de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ [13, 14]. Para cada temperatura

existe, entonces, un intervalo definido en el que γ' -Fe₄N puede formarse y permanecer estable.

Este comportamiento suele representarse mediante diagramas de equilibrio Fe–N y diagramas potencial nitrurante–temperatura, que permiten delimitar los campos de existencia de α (Fe)–N, γ' y ϵ [13, 14]. La evaluación cuantitativa de estas relaciones puede abordarse mediante modelación termodinámica computacional. Herramientas como *ThermoCalc* permiten calcular diagramas de fases de equilibrio y estimar la estabilidad de las fases según composición química, temperatura y presión, mientras que *DICTRA* se utiliza para el tratamiento de transformaciones controladas por difusión [18].

2.3.3 Difusión de nitrógeno en hierro: leyes de Fick y evolución de perfiles de concentración

La formación de fases nitrogenadas en materiales ferrosos no depende únicamente de su estabilidad termodinámica, sino también de la rapidez con que el nitrógeno puede incorporarse y redistribuirse en la matriz. En tratamientos de nitruración, la profundidad de la capa desarrollada está controlada en gran medida por el tiempo durante el cual tiene lugar la difusión del nitrógeno [14].

En una primera aproximación, el transporte de nitrógeno en la fase sólida puede describirse mediante las leyes de Fick [14].

Primera ley de Fick: relaciona el flujo difusivo J_N con el gradiente de concentración:

$$J_N = -D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Segunda ley de Fick: describe la evolución temporal de la concentración $C_N(x, t)$ en un medio isótropo de difusión:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

donde D_N es el coeficiente de difusión del nitrógeno en la fase considerada, que depende fuertemente de la temperatura y obedece una relación de tipo Arrhenius:

$$D_N(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Siendo D_0 un factor pre-exponencial, Q la energía de activación para el proceso difusivo, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Si bien en este trabajo no se recurre a una solución analítica directa de estas ecuaciones, ellas constituyen la base física para interpretar la penetración de nitrógeno en ferrita y para el uso de herramientas de modelación numérica aplicadas al problema de difusión. La profundidad característica de penetración del nitrógeno puede estimarse del orden de $\sqrt{D_N t}$, lo que muestra que el avance del frente difusivo depende tanto del tiempo de tratamiento como del coeficiente de difusión [14].

Cuando intervienen fenómenos como cambios de fase, la descripción analítica deja de ser suficiente y se requiere modelación numérica. En este contexto, DICTRA constituye una herramienta apropiada para resolver transformaciones controladas por difusión en sistemas multicomponentes, incluyendo problemas de nitruración de aceros [18].

En el sistema Fe–N, la evolución de los perfiles de concentración de nitrógeno condiciona la formación y la extensión de sus distintas fases, de

manera que la difusión de nitrógeno resulta determinante para interpretar su distribución espacial en materiales ferrosos sometidos a nitruración.

2.3.4 Influencia del niobio en el sistema Fe–Nb–N

La incorporación de Nb modifica el comportamiento del sistema frente a la presencia de nitrógeno. En aleaciones ferrosas, este elemento presenta alta afinidad química por el nitrógeno y el carbono, por lo que su presencia altera los equilibrios de fase y la distribución local de estos elementos en la matriz [13, 14].

En la ferrita, el Nb se incorpora en posiciones sustitucionales de la red. Su mayor tamaño atómico respecto del Fe modifica el entorno local de la matriz y, con ello, la interacción del nitrógeno disuelto en la estructura cristalina. Bajo estas condiciones, la capacidad efectiva del material para incorporar y retener nitrógeno puede diferir de la observada en un sistema Fe–N simple. Parte del nitrógeno que, en ausencia de Nb, permanecería disuelto en la ferrita o contribuiría a la formación de nitruros de hierro, puede asociarse preferentemente a regiones influenciadas por la presencia de este elemento [13, 14].

La presencia de Nb también afecta la evolución de los perfiles de concentración de nitrógeno en el material. A medida que el nitrógeno interactúa con zonas de la matriz modificadas por este elemento, su distribución local deja de depender únicamente del equilibrio Fe–N y pasa a estar condicionada por la afinidad química del Nb y por la posible formación de fases ricas en este elemento. Desde este punto de vista, la respuesta del sistema Fe–Nb–N frente a la incorporación de nitrógeno requiere considerar de manera conjunta la redistribución local del nitrógeno, la competencia entre distintas fases nitrogenadas y el acoplamiento entre difusión y equilibrio local [18].

2.4 Tratamientos termoquímicos de nitruración en materiales ferrosos

2.4.1 Introducción a la nitruración convencional en aceros

La nitruración es un tratamiento termoquímico aplicado a materiales ferrosos para incorporar nitrógeno desde un medio reactivo hacia la superficie del sustrato, con el fin de modificar sus propiedades superficiales, particularmente la dureza y la resistencia al desgaste. Industrialmente, este tratamiento puede realizarse por vía gaseosa, por plasma o en baños de sales, según el medio empleado para generar y transferir nitrógeno activo hacia la superficie metálica. Su respuesta depende principalmente de la temperatura, del tiempo de tratamiento y del potencial nitrurante del medio, variables que controlan el grado de enriquecimiento en nitrógeno alcanzado durante el proceso [14].

2.4.2 Nitruración en baños de sales nitrurantes y sales no tóxicas

La nitruración en baños de sales fundidas constituye una alternativa a la nitruración gaseosa, particularmente en el tratamiento de aceros de bajo carbono y piezas de geometría compleja. En su forma convencional, estos procesos emplearon sales cianuradas o cianatadas, cuya efectividad industrial contrastó con los problemas asociados a su toxicidad y a las restricciones ambientales derivadas de su manipulación. [20]

Como alternativa, se han desarrollado baños no tóxicos basados en nitrato de potasio, en los que el KNO_3 actúa como fuente de nitrógeno durante el tratamiento térmico. A temperaturas elevadas, su descomposición genera

especies nitrogenadas capaces de participar en la nitruración del sustrato ferroso, permitiendo la formación de capas nitruradas sin recurrir a compuestos cianurados. [20]

El uso exclusivo de KNO_3 puede favorecer la oxidación superficial del acero, dificultando la transferencia de nitrógeno hacia la matriz metálica. Por esta razón, se ha propuesto la incorporación de sales complementarias para disminuir la formación de óxidos y mejorar la eficiencia del tratamiento. En este contexto, los sistemas nitrurantes no tóxicos basados en nitratos constituyen una base relevante para el desarrollo de estrategias alternativas de incorporación de nitrógeno. [20]

2.4.3 Nitruración interna en espumas metálicas

Trabajos sobre nitruración interna en sistemas pulvimetalúrgicos Fe–Cr–Mn muestran que es posible distribuir nitrógeno y nitruros de manera heterogénea dentro de un material poroso, generando regiones internamente nitruradas sin requerir un gradiente de concentración convencional desde una superficie plana [17].

En espumas metálicas de porosidad abierta, la red interconectada de poros incrementa el área interfacial disponible y expone una gran cantidad de superficies internas al medio reactivo. En estas estructuras, la incorporación de nitrógeno puede producirse no solo desde la superficie externa de la muestra, sino también desde las paredes internas de los poros, siempre que el agente nitrurante logre penetrar y permanecer distribuido dentro de la porosidad [14, 19].

La figura 2.10 muestra un esquema elaborado a partir del perfil representativo de una muestra cilíndrica, donde se observa la evolución de la probeta desde su condición inicial hasta los estados impregnado, post secado y nitrurado. El gradiente de impregnación se representa de manera simplificada en dirección radial, aunque en la muestra real su distribución puede extenderse tanto radial como longitudinalmente, en función de la conectividad y tortuosidad de la porosidad.

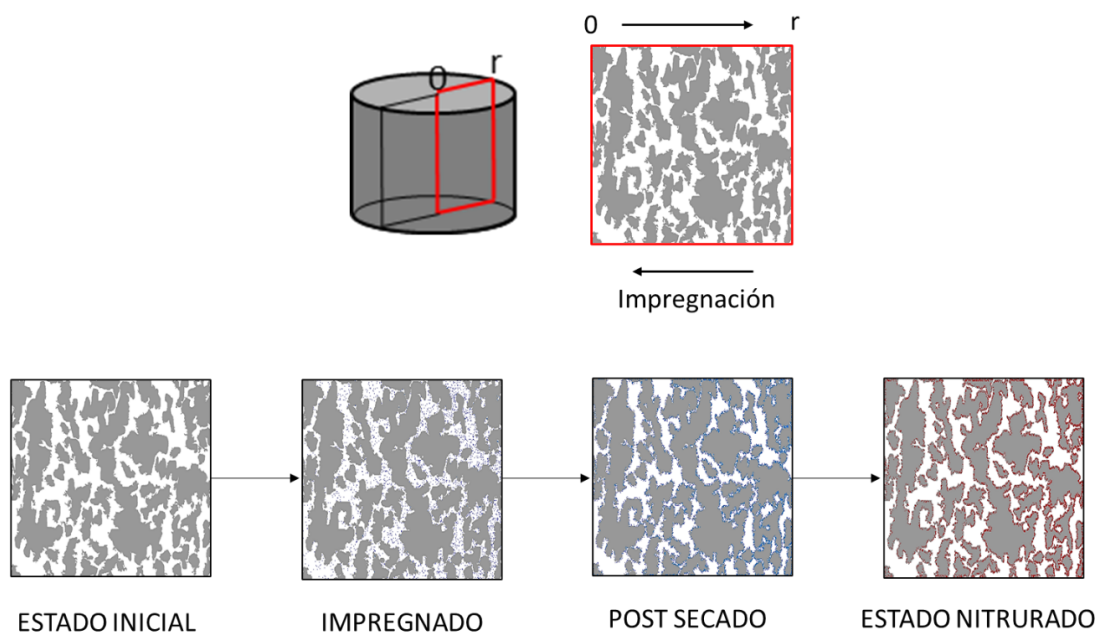


Figura 2.10 Esquema conceptual del proceso de impregnación y nitruración interna en una espuma metálica de porosidad abierta

La impregnación de la red porosa con un agente nitrurante disperso en un vehículo líquido constituye una vía para introducir una fuente de nitrógeno en el interior de la estructura. La eficacia de este procedimiento depende de la

conectividad de la porosidad, de la capacidad de infiltración del fluido y de la posterior retención del agente sobre las superficies internas. En materiales sinterizados porosos, la impregnación asistida por vacío ha sido empleada para incorporar fases funcionales dentro de la red de poros, aprovechando la porosidad como reservorio interno del material introducido [19, 23].

Durante el tratamiento térmico, la descomposición del agente impregnado puede generar especies nitrogenadas activas en el interior de los poros, elevando localmente la actividad de nitrógeno en la interfaz con la fase metálica [20]. Bajo estas condiciones, el nitrógeno puede incorporarse a la matriz desde las superficies internas y difundir hacia el interior de los ligamentos, originando regiones enriquecidas en nitrógeno alrededor de cada cavidad. Desde un punto de vista conceptual, este comportamiento es análogo a la formación de una zona de difusión en nitruración convencional, con la diferencia de que el proceso se desarrolla localmente en torno a los poros y no únicamente desde la superficie externa [14].

2.4.4 Nitruración y recubrimientos nitruro en espumas metálicas

La literatura reporta espumas metálicas nitruradas o recubiertas con nitruros, principalmente orientadas a aplicaciones funcionales específicas más que al reforzamiento mecánico de matrices ferrosas porosas. En estos sistemas, la estructura abierta de la espuma permite modificar la superficie de los ligamentos mediante tratamientos de nitruración o formación de nitruros [21, 16].

En espumas de Ni de celda abierta se ha estudiado la nitruración en atmósfera de amoníaco para obtener superficies funcionales activas sobre una red tridimensional de ligamentos metálicos. De forma similar, se ha reportado la obtención de espumas de Ti recubiertas con TiN mediante *sinter-coating* en atmósfera de N₂, generándose una capa superficial reaccionada mientras el núcleo del ligamento permanece mayoritariamente metálico [21, 16].

La modificación superficial observada en estos sistemas confirma que las espumas metálicas pueden nitrurarse desde superficies externamente accesibles. Esta condición difiere de una nitruración interna en sentido estricto, en la que la fuente de nitrógeno se localiza dentro de la propia red porosa [21, 16].

En materiales base Fe, la nitruración interna ha sido reportada principalmente en sistemas pulvimetalúrgicos compactados o de baja porosidad, donde el nitrógeno se incorpora al volumen del material y coexiste con nitruros residuales distribuidos en la matriz. La proyección de este enfoque hacia espumas ferrosas de porosidad abierta permanece escasamente reportada, lo que fundamenta el interés por estrategias que sitúen la fuente nitrurante en la vecindad inmediata de las superficies internas de los poros [17].

2.5 Propiedades mecánicas de espumas metálicas y estrategias de reforzamiento

2.5.1 Respuesta típica en compresión y parámetros de diseño

En compresión, los materiales celulares metálicos presentan tres etapas características: una región elástica inicial, una meseta de colapso y una etapa de densificación. La región elástica corresponde a pequeñas deformaciones del esqueleto metálico. La meseta se asocia al colapso progresivo de ligamentos y paredes, mientras que la densificación comienza cuando disminuye el volumen libre y aumenta el contacto entre elementos estructurales, elevando de manera marcada el esfuerzo necesario para continuar la deformación [24].

La densidad relativa influye directamente sobre la rigidez inicial y la resistencia al colapso. En general, una menor densidad relativa reduce la resistencia mecánica. No obstante, la respuesta en compresión también depende de la arquitectura porosa, ya que la conectividad de los poros, el espesor de los ligamentos y la heterogeneidad geométrica modifican la estabilidad local del esqueleto metálico [24, 27].

2.5.2 Materiales porosos sinterizados: rol de morfología de poros y localización de deformación

En materiales porosos sinterizados, la respuesta mecánica depende directamente de la morfología y distribución de los poros. Poros más regulares y homogéneamente distribuidos tienden a reducir la concentración local de tensiones, mientras que poros irregulares, agrupados o altamente interconectados generan una distribución más heterogénea de esfuerzos dentro del esqueleto metálico. Como consecuencia, la deformación no se desarrolla de manera uniforme, sino que tiende a concentrarse primero en sectores localizados de menor continuidad estructural o menor sección resistente. Esta localización de deformación aumenta la susceptibilidad al inicio de daño y reduce la

estabilidad mecánica del material. En aceros sinterizados, además, el aumento de la densidad se ha asociado con mejoras en resistencia, módulo elástico, ductilidad y resistencia a fatiga, lo que refuerza la importancia de la homogeneidad geométrica del sistema poroso [27].

2.5.3 Mecanismos de deformación y fractura

En materiales metálicos porosos, la red de poros introduce una distribución no uniforme de esfuerzos dentro del esqueleto sólido, por lo que la deformación tiende a iniciarse y concentrarse en zonas específicas de la estructura. Esta condición es particularmente relevante en la vecindad de los poros, donde la discontinuidad geométrica eleva la concentración local de tensiones y favorece el desarrollo temprano de plasticidad localizada. Cuando esta situación se intensifica, aumenta la susceptibilidad al inicio de daño y a la formación de microgrietas, especialmente en regiones de menor continuidad estructural o menor sección resistente. En consecuencia, la heterogeneidad porosa no solo reduce la sección resistente efectiva, sino que también condiciona los mecanismos de deformación y fractura del sistema. Bajo este criterio, el aumento de resistencia local en torno a los poros surge como una estrategia mecánicamente consistente para retrasar la localización de deformación y disminuir la probabilidad de daño prematuro [26, 27].

2.5.4 Estrategias de reforzamiento en materiales porosos

En materiales porosos, una vía de mejora mecánica consiste en controlar la arquitectura del sistema poroso. El tamaño, la forma, la distribución y la interconexión de los poros modifican la concentración local de tensiones y la

forma en que se desarrolla la deformación dentro del esqueleto metálico. Por ello, una estructura porosa más homogénea y con menor irregularidad geométrica favorece una deformación más uniforme y reduce la susceptibilidad al inicio de daño [27].

Cuando el poro actúa además como concentrador de tensiones y como sitio preferente para la nucleación de grietas, el reforzamiento localizado de su vecindad adquiere especial interés. En esta línea, se ha planteado el concepto de “poros reforzados”, en el cual la zona próxima al poro presenta una mayor resistencia local debido a una modificación microestructural generada durante el procesamiento. Este criterio permite intervenir directamente las regiones más críticas del material poroso y se ha asociado con aumentos de microdureza en torno al poro y con una mejora de la resistencia mecánica del sistema [16].

El aumento de resistencia en la vecindad de los poros constituye, por tanto, una estrategia coherente para reducir la severidad del efecto concentrador asociado a la porosidad. Desde el punto de vista mecánico, esta aproximación busca retrasar la localización de deformación en la vecindad del poro y disminuir la probabilidad de inicio de daño en las zonas más solicitadas de la estructura [16, 27].

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La nitruración interna de espumas de Fe y Fe–Nb, obtenidas por pulvimetalurgia mediante la técnica de espacio reservante, genera un endurecimiento localizado en la vecindad de los poros, modificando la microestructura y la respuesta local de dureza del material.

3.2 Objetivo general

Evaluar la factibilidad de una ruta de nitruración interna, basada en la impregnación con sales nitrurantes, para espumas de Fe y Fe–Nb obtenidas por pulvimetalurgia mediante la técnica de espacio reservante.

3.3 Objetivos específicos

1. Modelar computacionalmente la estabilidad de la fase γ' -Fe₄N y la difusión de nitrógeno en hierro durante el tratamiento termoquímico.
2. Analizar el efecto de la técnica de espacio reservante sobre la microestructura de aleaciones de Fe, Fe–5%Nb y Fe–10%Nb
3. Estudiar el efecto de la nitruración interna en la distribución de dureza y microestructura de aleaciones Fe, Fe–5%Nb y Fe–10%Nb con porosidades de 50, 70 y 90% en volumen.

4. METODOLOGÍA Y MATERIALES

4.1 Conformado de espumas sinterizadas

4.1.1 Obtención, preparación y mezcla de polvos

Los materiales fueron obtenidos de manera comercial, en su estado de polvos o como materia prima (Fe–Nb en colpas). Los métodos de obtención variaron según la naturaleza de cada material. Algunos materiales mantuvieron las características originales de fábrica, mientras que otros fueron sometidos a procesos mecánicos con el fin de reducir el tamaño de partícula y cumplir con los requerimientos experimentales.

Tabla 4.1 Naturaleza e importancia de los materiales.

Material	Naturaleza	Características importantes	Aplicación
Hierro	Metal	Buenas propiedades mecánicas. Elemento capaz de formar compuestos como nitruros.	Elemento matriz de las espumas, cumple con condiciones de sinterización en laboratorio.
Niobio	Metal	Alta afinidad química por el nitrógeno.	Elemento aleante; puede modificar la respuesta del sistema frente a la incorporación de nitrógeno.
Bicarbonato de Amonio	Sal inorgánica	Sublima y se descompone a bajas temperaturas.	Agente espaciador (<i>Space Holder</i>) para la generación de porosidad inducida.
Nitrato Sódico	Sal inorgánica	Puede descomponerse sobre los 50 °C.	Agente nitrurante.

Nitrato Potásico	Sal inorgánica	Puede descomponerse sobre los 51 °C.	Agente nitrurante.
Estearato de Zinc	Sal orgánica	Los polvos tienen poca fricción.	Lubricante en proceso de compactación.
Carbono grafito	No Metal	Reductor de óxidos en proceso de sinterización.	Elemento reductor de óxidos. Elemento intersticial.

Tabla 4.2 Procesos para reducir el tamaño de partícula.

Proceso	Equipo	Medios	Consideraciones
Chancado	Chancador de mandíbula	Placas de acero.	Utilizar elementos de seguridad, como zapatos y antiparras. Limpieza de las mandíbulas mediante chancado de cuarzo.
Molienda	Molino planetario	Bolas de acero, con diámetros de 0,5, 1 y 2 cm.	Proporción de masas: $[10/1] = [\text{Masa de bolas} / \text{Masa de polvos}]$. Ajustar pesos en las jarras de molienda, jarras opuestas deben pesar lo mismo.

Materiales sometidos a procesos de chancado y/o molienda:

1. Nitratos: Con un tamaño comercial de 100 μm , fueron reducidos mediante molienda mecánica. El proceso se efectuó mediante ciclos cortos para evitar la descomposición térmica. El tamaño final de las partículas se verificó mediante tamizado.

Tabla 4.3 Parámetros de molienda para los agentes nitrurantes.

Nº ciclos	Duración (min)	Reposo (min)	Duración total (h)	RPM
6	20	30	2	250

2. Colpas de Fe–Nb: 232 g distribuidos en 3 colpas con formas amorfas, de diámetros principales de 5, 7 y 9 cm, pasaron por una etapa de chancado

y posterior molienda mecánica. La distribución de tamaño obtenida se determinó mediante análisis por difracción láser. La composición química fue especificada por el proveedor (ANEXO A).

Tabla 4.4 *Parámetros de chancado y molienda para la obtención de polvos de Fe–Nb.*

Proceso	Cantidad de ciclos	Duración de ciclos [min]	Tiempo de reposo [min]	Duración total [h]	Velocidad de rotación [RPM]
Chancado	4	<1	-	-	-
Molienda	6	60	30	6	400

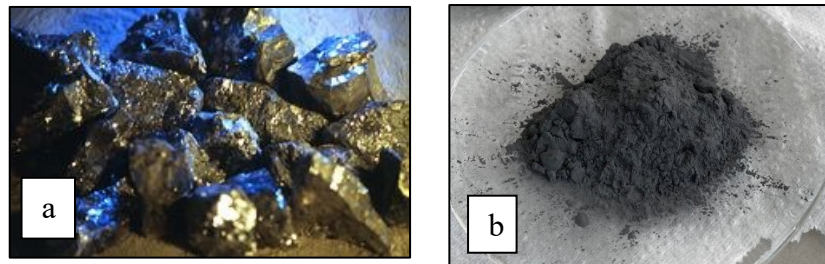


Figura 4.1 a) Colpas de Fe–Nb; b) Polvos de Fe reducido.

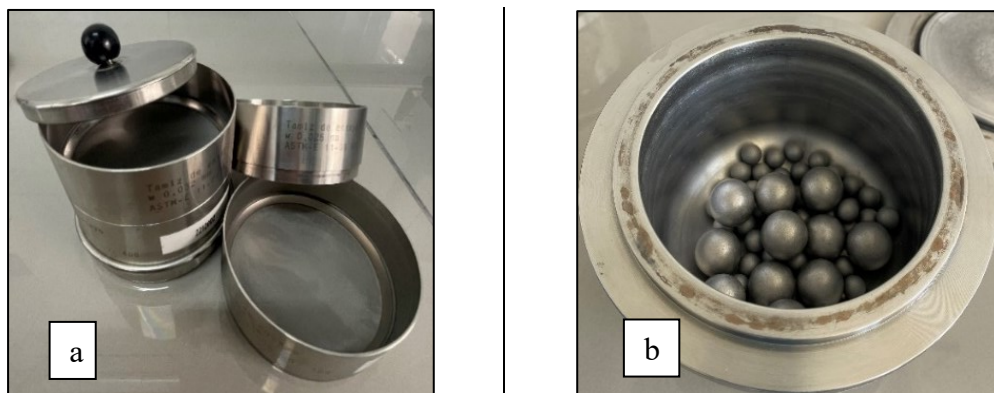




Figura 4.2 a) Tamizador de ensayos para polvos; b) Jarra con bolas de molienda; c) Chancador de mandíbula; d) Molino planetario.

Tabla 4.5 Características de los polvos previas a la compactación.

Polvos (fórmula)	Obtención	Proceso de Laboratorio	Tamaño [μm]	Forma
Hierro (Fe)	Comercial / Reducción	No	10	irregular
Hierro-Niobio (Fe–Nb)	Materia prima por Fundición	Chancado / Molienda	-	Hojuela
Bicarbonato de Amonio (NH_4HCO_3)	Comercial sin especificación	No	100	Poligonal / irregular
Nitrato Sódico (NaNO_3)	Comercial sin especificación	Molienda	<24	Poligonal
Nitrato Potásico (KNO_3)	Comercial sin especificación	Molienda	<24	Poligonal
Estearato de Zinc ($\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$)	Comercial sin especificación	No	5	Poligonal / irregular
Carbono (C_g)	Comercial sin especificación	No	10	Hojuela

Se propuso conformar espumas de hierro, cuyas características se muestran en la tabla 4.6, especificando las diferentes composiciones químicas y porcentajes de porosidad.

Tabla 4.6 Características de las probetas propuestas.

Composición química (% p/p)	Fe; Fe-5%Nb; Fe-10%Nb
Porosidad (% v/v)	0; 50; 70; 90

En la figura 4.3, se muestra de manera estructurada las combinaciones de dichas características

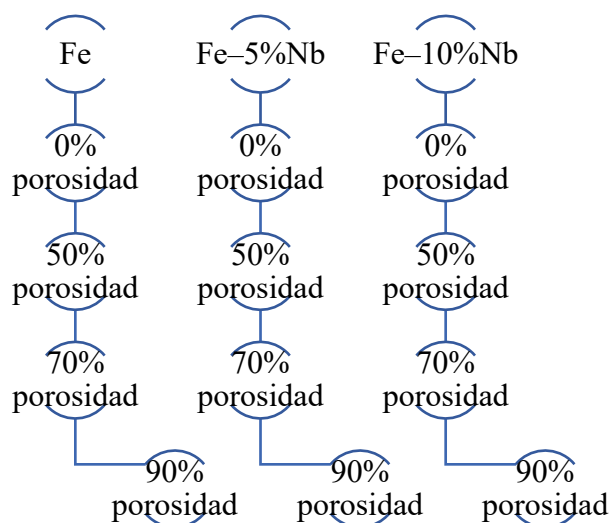


Figura 4.3 Diagrama esquemático de los niveles de porosidad y % de elemento aleante.

Con el objetivo de simplificar la mención de estas combinaciones, se definió la matriz:

$$M_{i,j} = \begin{bmatrix} M_{0,0} & \cdots & M_{0,2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{90,0} & \cdots & M_{90,2} \end{bmatrix}$$

Donde

- i : Es el %v/v de porosidad, con $i = 0$: 0%, $i = 50$: 50%, $i = 70$: 70%, $i = 90$: 90%.
- j : Es la composición química, con $j = 0$: Fe (puro), $j = 1$: Fe–5%Nb, $j = 2$: Fe–10%Nb.
- $M_{i,j}$: Corresponde a un estado de porosidad (i) y composición (j), referido a polvos, piezas en verde y espumas. Caso polvos: %v/v porosidad = %p/p espaciador. Polvos “puros”: $i = 0$; Mezclas: $i \neq 0$.

Los antecedentes complementarios asociados a la composición de los polvos, resultados EDS, densidades teóricas y cálculos de masas empleados en la preparación de las probetas se presentan en el ANEXO A.

4.1.1.1 Preparación de los polvos de Fe–Nb

Se utilizó la composición química de los polvos para plantear la siguiente relación

$$\frac{100}{65,6} = \frac{X}{Y} \Rightarrow X = \frac{100 \cdot Y}{65,6} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde

- X : representa la cantidad en gramos de polvos de Fe–Nb que contienen Y gramos de Nb.
- Y : es el %p/p de Nb definido por los requerimientos del estudio.

Adicionalmente, se realizó un análisis EDS a los polvos, lo que evidenció la presencia de óxidos. Se propuso adicionar 0,2%p/p de C_g , como elemento reductor durante el tratamiento de sinterización.

A partir de esta relación, se determinó la cantidad de hierro puro necesaria para la preparación de 100 gramos de polvos de Fe–Nb

$$m_{Fe} [g] = 100 - 0,2 - X$$

Se pesaron las cantidades Fe, Fe–Nb y C_g necesarias para la obtención de los polvos M_{0,1} y M_{0,2}. Para garantizar una distribución homogénea, los componentes pasaron a una etapa de mezcla, la cual fue llevada a cabo en un mezclador del tipo túrbula durante una hora.

4.1.1.2 Masas teóricas de polvos M_{0,j} para probetas en verde

Se determinó la densidad teórica de los polvos M_{0,1} y M_{0,2}, considerando X_i como la fracción ponderada en peso de cada elemento, mediante la ecuación

$$\frac{1}{\rho_{All}} = \frac{X_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{X_{Nb}}{\rho_{Nb}} \quad (Ecuación 4.2)$$

Se propuso un volumen cilíndrico, en donde el diámetro (D) es dado por las dimensiones del molde de compactación y la altura (h) es propuesta de forma teórica

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot h}{4} \quad (Ecuación 4.3)$$

De la ecuación de densidad

$$\rho = \frac{Masa}{V} \Rightarrow Masa = \rho \cdot V \quad (Ecuación 4.4)$$

Por cada composición se calculó la masa necesaria de polvo para la obtención de probetas cilíndricas, con 8 y 15 mm de diámetro y 10 mm de altura.

4.1.1.3 Densidad relativa

Las cantidades de polvos se sometieron a compactación biaxial bajo una presión de 250 MPa. Posteriormente, las piezas en verde fueron sinterizadas a una temperatura de 1200 °C durante una hora. Los detalles específicos de los procesos de compactación y sinterización se describen en las secciones correspondientes.

Se procedió al cálculo de la media para 3 mediciones de la altura y del diámetro y, además, registrar el peso de cada probeta en su estado en verde y sinterizado.

La densidad relativa es la relación entre la densidad experimental y la densidad teórica del material, está dada por

$$\rho_{Rel} = \frac{\rho_{Experimental}}{\rho_{Teórico}} \quad (Ecuación 4.5)$$

De determinaron las densidades en verde y sinterizadas, y con esto, el valor de las densidades relativas para cada material.

4.1.1.4 Masas teóricas y experimentales de los polvos para la confección de espumas

En el conformado de espumas mediante la técnica de espacio reservante, la porosidad inducida de la espuma es función de la cantidad de espaciador presente en la probeta en verde, de esta forma se plantearon las siguientes ecuaciones, considerando el volumen total V y la fracción de porosidad P

$$V = V_{espaciador} + V_{metal}$$
$$Porosidad (P) = \frac{\%Porosidad}{100} = \frac{V_{espaciador}}{V}$$

Se obtuvieron los volúmenes de los componentes

$$V_{\text{espaciador}} = P \cdot V$$

$$V_{\text{metal}} = (1 - P) \cdot V$$

Así, las masas en función de la porosidad quedaron expresadas por

$$m_{\text{espaciador}} = \rho_{\text{espaciador}} \cdot \left(\frac{\% \text{porosidad}}{100} \right) \cdot V \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

$$m_{\text{metal}} = \rho_{\text{metal}} \cdot \left(1 - \frac{\% \text{porosidad}}{100} \right) \cdot V \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

Las masas teóricas se ajustaron aplicando el factor de densidad relativa para obtener las masas experimentales de los polvos, considerando tanto la porosidad inducida por el espaciador, como la porosidad no inducida inherente al proceso de conformado.

$$\text{Masa experimental} = \text{densidad relativa} \cdot \text{masa teórica}$$

Finalmente, se pesaron las cantidades experimentales de los polvos metálicos y del agente espumante, las cuales se mezclaron durante una hora para la obtención de las mezclas M_{ij} con $i = [50, 70, 90]$ y $j = [0, 1, 2]$.

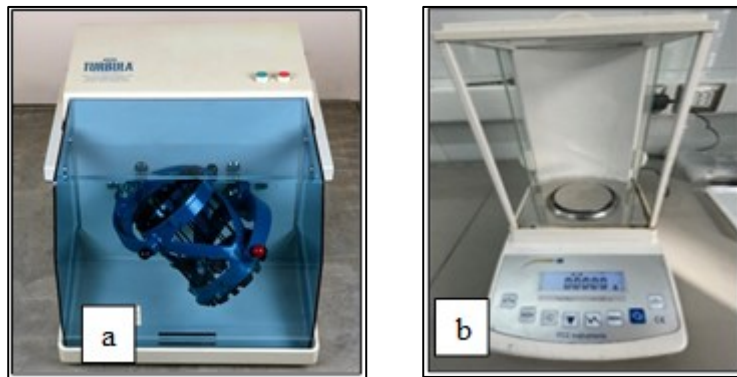


Figura 4.4 a) Mezclador túrbula; b) Pesa electrónica.

4.1.2 Compactación en frío

Esta etapa se llevó a cabo mediante tres procedimientos, donde los materiales utilizados son resumidos en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Polvos empleados en cada procedimiento.

Procedimiento 1	$M_{0,0}$; lubricante.
Procedimiento 2	$M_{0,1}$; $M_{0,2}$; lubricante.
Procedimiento 3	$M_{i,j}$ (con $i = 50, 70, 90$); lubricante.

Procedimiento 1

1. Se compactaron polvos de Fe mediante método uniaxial a presiones de 200, 250, 300, 400 y 600 MPa, utilizando un molde de compactación con diámetro de 15 mm.
2. Se compactaron polvos de Fe mediante método biaxial a las mismas presiones, empleando un molde de compactación con diámetro de 8 mm.
3. Se promediaron tres mediciones de altura, diámetro y peso de los compactos para calcular las densidades en verde y determinar las densidades relativas.
4. Se confeccionó la curva de compactabilidad del hierro para ambos métodos de compactación.
5. Se identificó el método y presión de compactación óptimos.
6. Se compactaron biaxialmente dos probetas adicionales a 250 MPa y se calculó el promedio de la densidad relativa en verde.

Procedimiento 2

1. Se compactaron polvos de $M_{0,1}$ y $M_{0,2}$ mediante método biaxial a presiones de 200, 250, 300, 400 y 600 MPa, utilizando un molde de compactación con diámetro de 8 mm.
2. Se promediaron tres mediciones de altura, diámetro y peso de los compactos para calcular las densidades en verde y las densidades relativas.
3. Se determinó la curva de compactabilidad para ambos materiales.
4. Se compactaron biaxialmente 2 probetas adicionales de $M_{0,1}$ y de $M_{0,2}$ a 250 MPa, y se calculó la densidad relativa en verde promedio.

Procedimiento 3

1. Se compactaron biaxialmente a 250 MPa, mezclas de $M_{i,j}$, con $i = (50, 70, 90)$ y $j = (0, 1, 2)$.

En la figura 4.5 se resume esquemáticamente los procedimientos efectuados en la etapa de compactación

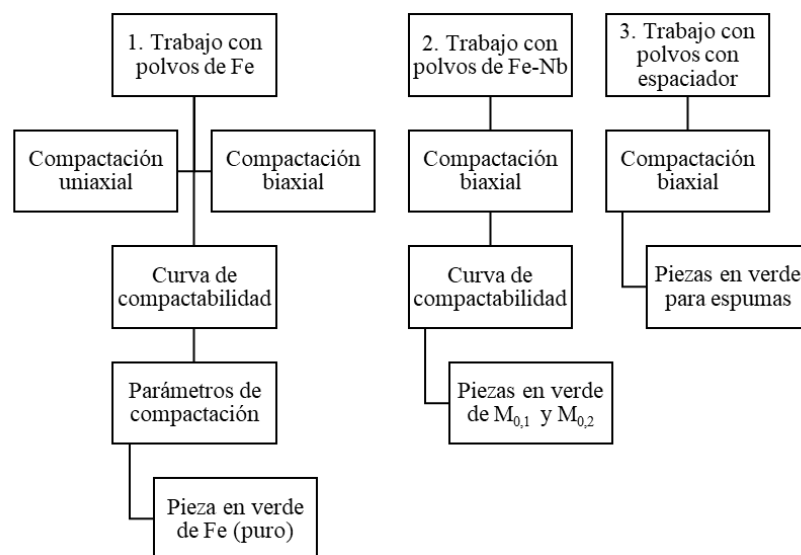


Figura 4.5 Esquema de los procedimientos de la compactación.

A continuación, se describe la metodología general de compactación aplicada en los tres procedimientos. Este proceso fue consistente para todas las combinaciones $M_{i,j}$, con variaciones únicamente en las características de las prensas y moldes utilizados.

1. Se determinó la carga, en función del molde y presión de compactación (ANEXO B).
2. Se preparó la prensa de compactación, considerando:
 - Prensado uniaxial: Verificación del estado del sistema hidráulico.
 - Prensado biaxial: Montaje de la matriz flotante y configuración del software.
3. Se realizó la lubricación de la matriz con estearato de zinc.
4. Se añadieron los polvos con $M_{i,j}$, según el procedimiento efectuado.
5. Se realizó el control de la presión, según el equipo:
 - Prensa uniaxial: Ajuste manual.
 - Prensa biaxial: Ajuste mediante software.
6. Se efectuó la extracción del cuerpo en verde y la limpieza de la matriz de compactación.

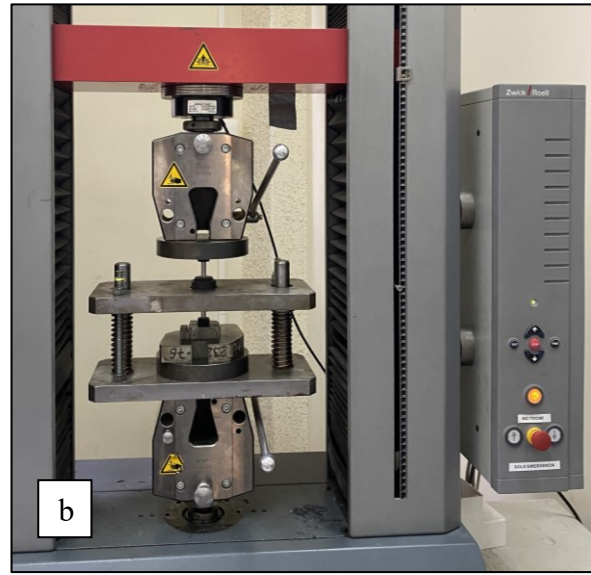


Figura 4.6 a) Montaje prensado uniaxial (prensa-matriz de compactación); b) Montaje prensado biaxial (prensa-matriz flotante-matriz de compactación).

4.1.3 Sinterización

Esta etapa consistió en un tratamiento térmico realizado en piezas compactadas en verde, utilizando hornos tipo mufla con atmósfera controlada de argón. Las piezas fueron expuestas a temperaturas y tiempos determinados, siguiendo las condiciones establecidas para cada sinterización. En total, se realizaron siete tratamientos térmicos exitosos, distribuidos en tres hornos diferentes debido a limitaciones técnicas y disponibilidad de los equipos. Las especificaciones técnicas de los equipos y los pasos de la metodología general utilizada se detallan en el ANEXO B.



Figura 4.7 Horno 1: Hot press (prensa caliente).



Figura 4.8 Horno 2: Mufia tubular Carbolite estado 2.2.



Figura 4.9 Horno 3: Mufia tubular Nabertherm.

En la tabla 4.8, se presentan los sistemas principales presentes en los equipos utilizados

Tabla 4.8 *Sistemas y componentes presentes en los hornos de sinterización.*

	Hot Press	Carbolite E1	Carbolite E2	Nabertherm
Control en salida de gases.	Si.	No.	No.	Si.
Inyección de gas.	Si.	Si.	Si.	Si.
Vacío.	Si.	Si.	Si.	Si.
Refrigeración.	Si.	Si.	Si.	Si.
Trampa de oxígeno.	Si.	Si.	No.	Si
Trampa de burbujeo	No	No.	No.	Si.
Barómetro para presión interna.	Si.	No.	Si.	Si
Válvulas de alivio de presión.	Si.	No.	No.	Si.

Cada tratamiento térmico siguió uno de los cuatro ciclos esquematizados en la Figura 4.10. El ciclo 1 correspondió a la sinterización de muestras sólidas, mientras que los otros tres fueron empleados para probar distintas condiciones de descomposición térmica del espaciador antes de la sinterización. En los ciclos con espaciador, se incluyó una primera isoterma, destinada a inducir porosidad, realizada entre 150 y 400 °C durante 1 h. Posteriormente, la sinterización se llevó a cabo a 1200 °C durante el mismo tiempo. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de ± 5 °C/min.

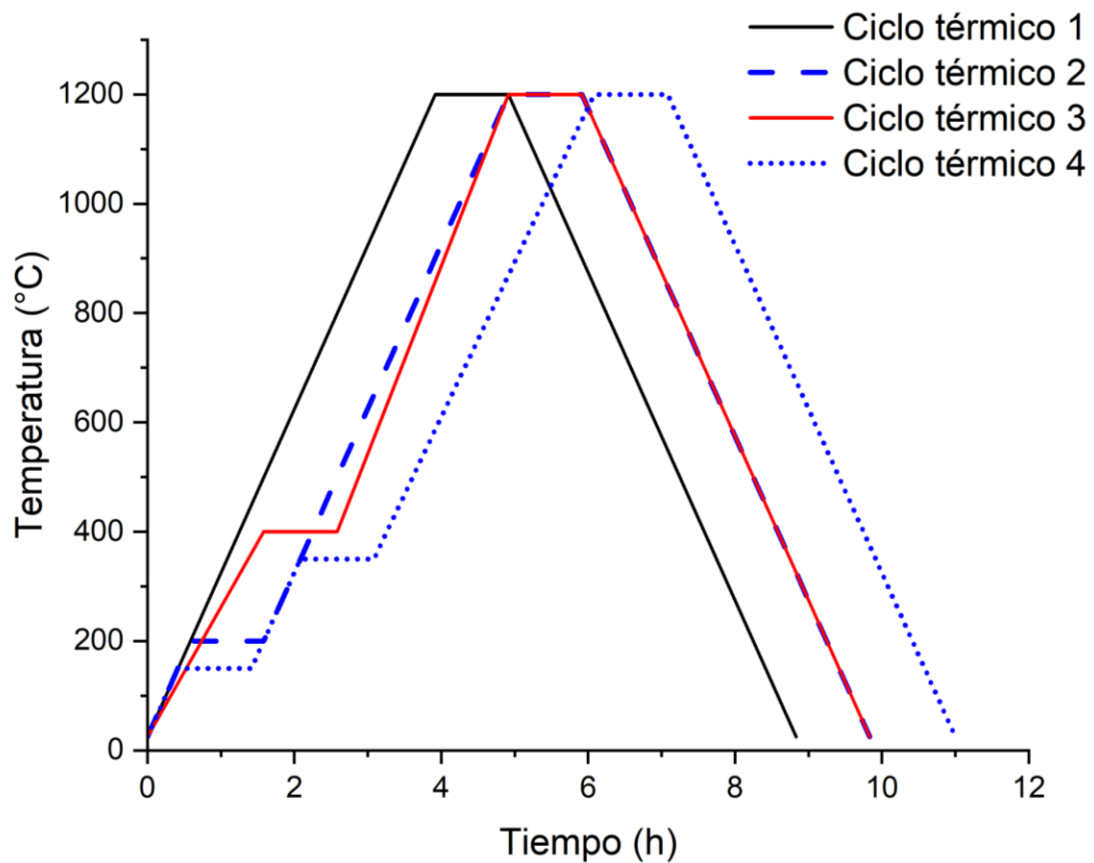


Figura 4.10 Ciclos térmicos utilizados en los tratamientos de sinterización.

La tabla 4.9 presenta las características de los procesos, como las piezas en verde tratadas. Todas las probetas $M_{i,j}$ fueron compactadas a 250 MPa, excepto las muestras $M_{70,0}$ y $M_{0,j}$, correspondientes a la sinterización 5, que fueron compactadas a 600 MPa.

Tabla 4.9 Materiales, ciclo térmico y hornos utilizados en tratamiento de sinterización.

Tratamiento	Materiales	Ciclo térmico	Horno
Sinterización 1 (S1)	$M_{0,j}$	1	1
Sinterización 2 (S2)	$M_{i,0}$; con $i = (50, 70, 90)$.	2	1
Sinterización 3 (S3)	$M_{i,0}$; con $i = (50, 70, 90)$.	3	2
Sinterización 4 (S4)	$M_{i,0}$; con $i = (50, 70)$ y $M_{0,j}$.	3	3

Sinterización 5 (S5)	$M_{i,0}$; con $i = (70, 90)$.	4	3
Sinterización 6 (S6)	$M_{i,j}$; con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$.	3	3
Sinterización 7 (S7)	$M_{i,j}$; con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$.	3	2

4.2 Tratamiento termoquímico

4.2.1 Impregnación

Esta etapa fue crucial para garantizar la disponibilidad de los agentes nitrurantes en la matriz porosa durante el tratamiento termoquímico. El sistema óptimo propuesto, se basa en el diseño del Esquema 2 y se detalla en la figura 4.11.

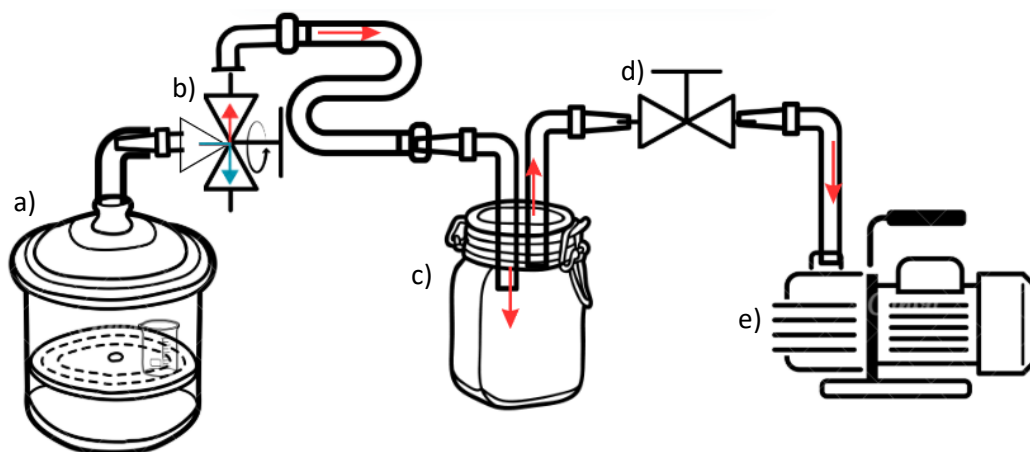


Figura 4.11 Componentes ideales del sistema de impregnación. Flechas rojas indican dirección del vaciado y flecha azul la dirección de la liberación de presión.
a) Olla desecadora; b) Válvula tipo T; c) Trampa de líquidos; d) Válvula de dos pasos; e) Bomba de vacío.

Los elementos principales del esquema de impregnación se describen en la tabla 4.10. Se evaluaron dos esquemas diferentes de impregnación (1 y 2),

seleccionados según los componentes disponibles en los laboratorios. El esquema 1 pasó por dos fases.

Tabla 4.10 Componentes del esquema de impregnación.

Componentes	Esquema 1.1	Esquema 1.2	Esquema 2
Desecador.	Si.	Si.	Si.
Válvula de 2 pasos	Si.	Si.	Si.
Trampa de acetona.	No.	No.	Si.
Válvula de 3 pasos.	No.	Si.	Si.
Bomba de vacío.	Si.	Si.	Si.

Se realizaron 4 procesos de impregnación. Las espumas y esquemas utilizados se detallan en la tabla 4.11. Las espumas con oxidación superficial pasaron por un mecanizado de superficie.

Tabla 4.11 Materiales y esquemas utilizados.

Tratamiento	Materiales	Esquema
Impregnación 1 (i1)	$M_{i,0}$, con $i = (50, 70)$, suspensión nitrurante.	1.1
Impregnación 2 (i2)	$M_{i,0}$, con $i = (50, 70)$, suspensión nitrurante.	2
Impregnación 3 (i3)	$M_{i,j}$, con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$, suspensión nitrurante.	2
Impregnación 4 (i4)	$M_{i,j}$, con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$, suspensión nitrurante.	1.2

En el contexto de los tratamientos termoquímicos de este trabajo, el interés se centra en el uso de sales alcalinas sólidas (mezcla 50/50 en masa de nitratos sódico y potásico) como agente nitrurante distribuido dentro de la porosidad de las espumas, en lugar de un baño fundido convencional. Conceptualmente, la mezcla de nitratos actúa como “baño de sales local” cuando se descompone

durante el tratamiento térmico, liberando especies gaseosas que establecen una alta actividad de nitrógeno en la interfaz gas–metal en el interior de cada poro. [20]

Preparación de la suspensión nitrurante

1. Se realizó una mezcla de los agentes nitrurantes en proporción 1:1, y se homogenizó en el mezclador túrbula por 40 min.
2. Se preparó una suspensión en proporción 1ml de acetona: 1mg mezcla de sales.
3. La dispersión de las partículas fue efectuada en un equipo de ultra sonidos durante 15 min.
4. Se disminuyó la sedimentación del soluto mediante agitación magnética, una vez terminada la dispersión en ultra sonidos y hasta el momento de su uso.

Procedimiento Experimental

1. Se montaron las probetas sumergidas en suspensión dentro del desecador.
2. Se activó el vacío en el sistema hasta la disminución del burbujeo en las espumas.
3. Las muestras pasaron a secado por ventilación hasta eliminar la acetona.
4. Se registró el volumen de la suspensión y fue puesta en ultra sonidos y/o agitación magnética.
5. Finalizado el secado, se evaluó mediante inspección visual la presencia de sal en los poros.
6. Se repitió el proceso hasta observar indicios de sal en los poros mediante la inspección visual con lupa estereográfica o microscopio óptico.

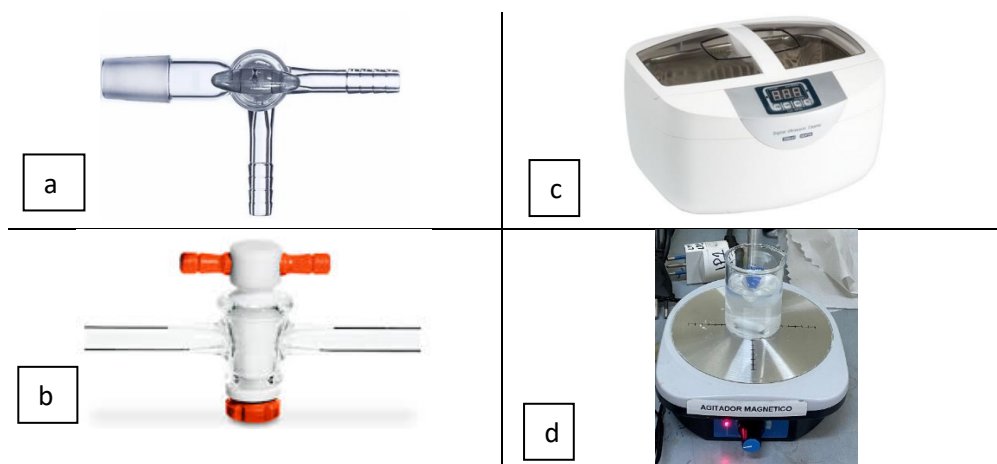


Figura 4.12 a) Válvula tipo T; b) Válvula de dos pasos; c) Equipo de ultrasonidos; d) Agitador magnético.



Figura 4.13 a) Desecador; b) Bomba de vacío; c) Lupa estereográfica.

4.2.2 Nitruración

Esta etapa consistió en un tratamiento térmico con atmósfera estancada de Ar, realizado en espumas impregnadas con el agente nitrurante, utilizando los hornos especificados en los tratamientos de sinterización. Las piezas fueron expuestas a una temperatura y tiempo determinados por los softwares *Thermocalc* y *Dictra*. En total, se realizaron 4 tratamientos de nitruración, que siguieron el ciclo térmico mostrado en la figura 4.14. La isoterma de nitruración

fue a 500 °C por una hora. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de ± 5 °C/min.

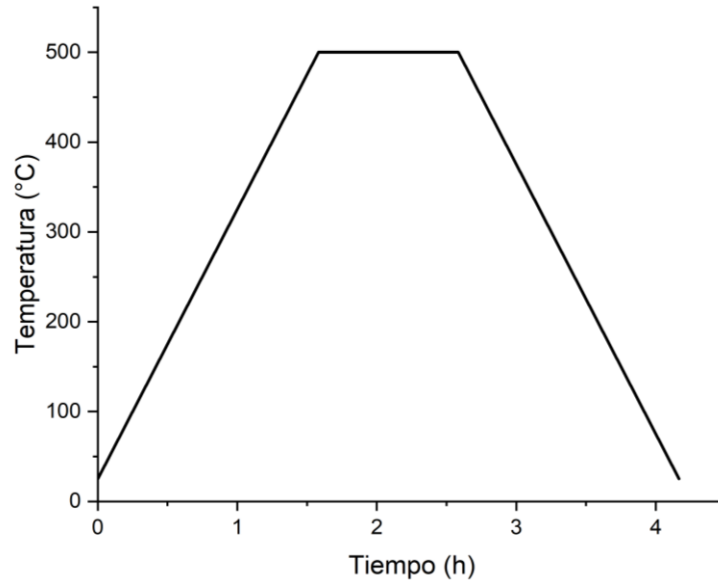


Figura 4.14 Ciclo térmico para nitruración de espumas.

Las muestras impregnadas y hornos utilizados en cada tratamiento de nitruración se resumen en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Materiales y hornos utilizados.

Tratamiento	Materiales	Horno
Nitruración 1 (N1)	$M_{i,0}$, con $i = (50, 70)$.	Carbolite E1.
Nitruración 2 (N2)	$M_{i,0}$, con $i = (50, 70)$.	Nabertherm.
Nitruración 3 (N3)	$M_{i,j}$, con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$.	Carbolite E2.
Nitruración 4 (N4)	$M_{i,j}$, con $i = (50, 70)$ y $j = (1, 2)$.	Hot press.

Los pasos más importantes de la metodología general utilizada en los equipos se describen en ANEXO B.

4.3 Caracterización

La caracterización de materiales porosos de base Fe requiere un enfoque complementario que permita evaluar arquitectura porosa, estado microestructural, fases cristalinas y cambios locales de dureza asociados al procesamiento y al tratamiento termoquímico. En este contexto, la combinación de metalografía óptica, análisis de imagen, difracción de rayos X y ensayos locales de dureza permite construir una visión integrada del material, especialmente cuando las heterogeneidades presentes no pueden resolverse mediante una sola técnica [16, 27, 29].

4.3.1 Preparación de superficie

Procedimiento

1. Se realizó un corte transversal de las probetas destinadas a análisis por difracción de rayos X y ensayos de dureza local.
2. La superficie fue preparada mediante lijado secuencial utilizando lijas de carburo de silicio de granulometría 250, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 2000.
3. Posteriormente, se efectuó un pulido con alúmina ($< 1 \mu\text{m}$), empleando paños seleccionados de acuerdo con los requerimientos de terminación superficial del ensayo.
4. La limpieza final se realizó por ultrasonido en alcohol etílico durante 5 min.
5. El secado se efectuó mediante ventilación con aire tibio hasta eliminar completamente la humedad.

Para las muestras destinadas a nanoindentación, se propuso un esquema ideal de pulido secuencial orientado a minimizar la micro y nanorugosidad superficial, condición necesaria para mejorar la estabilidad del contacto entre el

indentador y la superficie. Sin embargo, dicho esquema no pudo implementarse completamente debido a limitaciones en la disponibilidad de insumos y accesorios de preparación superficial. Las características del procedimiento propuesto se resumen en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Características del esquema de pulido ideal previo al ensayo.

Pulido	Tipo	Tela	Resiliencia	Dureza
Inicial	MD-Dac / tejido con hilos entrecruzado.	Satinado de acetato.	Media	Duro
Intermedio	MD-Mol / tejido con hilos entrecruzado.	Lana tafetán 100%.	Alta	Blando
Final	MD-Chem / no tejido con fibras enredadas.	Neopreno poroso.	Alta	Blando

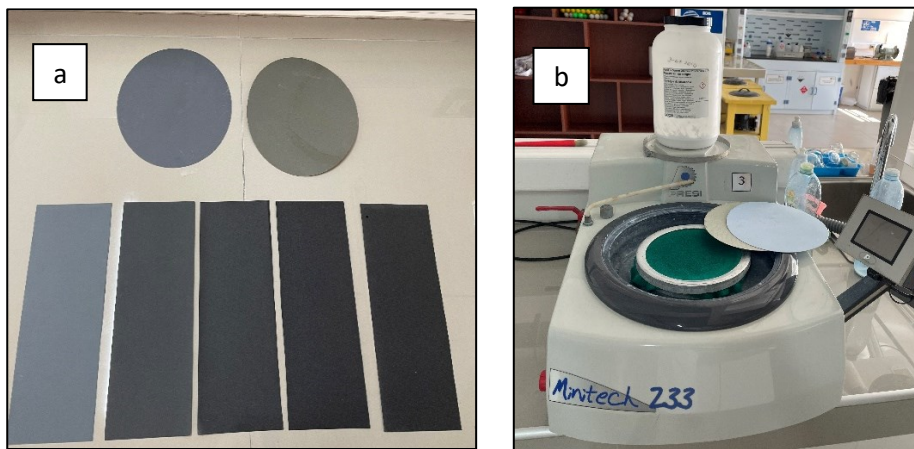


Figura 4.15 a) Esquema de lijado; b) Equipo de pulido.

4.3.2 Análisis metalográfico

La metalografía óptica, complementada con análisis de imagen, se empleó para evaluar la arquitectura porosa y la microestructura de las muestras

sinterizadas y nitruradas. En materiales porosos obtenidos por pulvimetalurgia, esta técnica permite estimar fracción superficial de porosidad, tamaño equivalente de poro y descriptores de forma, además de identificar irregularidad geométrica, agrupamiento y heterogeneidad espacial de la red porosa. Su principal limitación es su carácter bidimensional, ya que la representatividad del análisis depende del plano de corte, de la calidad de preparación superficial y del criterio de segmentación aplicado al procesamiento de imágenes. A ello se suma la resolución espacial propia de la técnica, que limita la detección de constituyentes o modificaciones microestructurales de escala submicrométrica o nanométrica [27, 29].

En este trabajo, posterior a la preparación de superficie, se realizó un ataque químico con nital al 1,5% durante 1 s, con el objetivo de revelar la microestructura del material. El análisis metalográfico se efectuó mediante un microscopio óptico Olympus PME3, utilizando aumentos objetivos entre 5x y 50x.

Las micrografías fueron procesadas mediante Fiji/ImageJ para la segmentación de porosidad por umbralización y la obtención de descriptores geométricos bidimensionales.

4.3.2.1 Descriptores geométricos

El tamaño de poro se cuantificó a partir de micrografías de secciones metalográficas, calibradas mediante el software del microscopio [32]. En el análisis se consideraron 4 micrografías de igual porosidad y diferente composición química. Para cada poro se calculó:

- i) Diámetro equivalente (D_{eq})

Se define como el diámetro del círculo que tiene la misma área que el poro medido en la micrografía (2D):

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

ii) Diámetro de Feret

El Feret es la medida entre dos tangentes paralelas al contorno del objeto, para una orientación dada. Feret máximo $\approx$ “largo máximo” del poro en 2D.

iii) Parámetro AR (*aspect ratio*)

$$AR = \frac{Feret_{Max}}{Feret_{Min}} \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

4.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se utilizó para analizar las posibles fases cristalinas presentes en las probetas tratadas termoquímicamente mediante nitruración, con el propósito de identificar eventuales transformaciones asociadas al tratamiento aplicado. Si bien esta técnica permite reconocer fases con expresión cristalográfica en el volumen analizado, su principal limitación se presenta cuando las transformaciones son superficiales, altamente localizadas o de baja fracción volumétrica, ya que en esas condiciones la señal puede quedar enmascarada por la contribución dominante de la matriz [16, 29].

En este trabajo, el análisis de los difractogramas se efectuó mediante el software Match!, utilizando mediciones obtenidas en difractómetros equipados con ánodos de cobre y de cromo. Debido al uso de ambas radiaciones incidentes, se calcularon las posiciones teóricas de los picos principales de la ferrita α -Fe mediante la ley de Bragg [31], con el propósito de disponer de una referencia

para la identificación de fases y para verificar la coherencia de las posiciones experimentales durante el ajuste del desplazamiento del cero instrumental.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

Donde n corresponde al orden de difracción, λ a la longitud de onda de la radiación incidente, d a la distancia interplanar y θ al ángulo de Bragg.

Para α -Fe se consideró una estructura cúbica centrada en el cuerpo, con parámetro de red teórico $a=2,87 \text{ \AA}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, valor consistente con el patrón estándar reportado para hierro alfa [30]. Las longitudes de onda utilizadas en los cálculos correspondieron a las radiaciones $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1,54 \text{ \AA}$ y $\text{Cr-K}\alpha = 2,29 \text{ \AA}$, valores coherentes con los reportados en la literatura [28]. El detalle de las distancias interplanares y de los ángulos teóricos calculados para ambas radiaciones se presenta en el Anexo D.

4.3.4 Ensayos de dureza

La nanoindentación y la microdureza Vickers se emplearon para evaluar variaciones locales de resistencia a la deformación plástica en zonas específicas del esqueleto metálico, particularmente en la matriz y en la vecindad de los poros inducidos. En materiales porosos, estas técnicas permiten obtener evidencia indirecta de endurecimiento local asociado a cambios microestructurales producidos por el procesamiento y por el tratamiento termoquímico. Su interpretación debe realizarse con cautela, ya que la heterogeneidad geométrica del material y la calidad de la preparación superficial pueden influir significativamente en la respuesta medida. Esta limitación es especialmente crítica en nanoindentación, donde la presencia de rugosidad en escala nano-

micro puede afectar el contacto indentador-superficie y aumentar la dispersión de los resultados [16].

En este trabajo, el análisis de dureza se efectuó mediante ensayos de microdureza Vickers y nanoindentación, con el objetivo de evaluar la respuesta local del material en regiones homogéneas de la matriz y en zonas cercanas a los poros inducidos. Las características técnicas generales de ambos ensayos se resumen en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Características de los ensayos de dureza.

Dureza	Carga	Técnica	Instrumento
Micro	25 g	Ensayo Vickers	Microindentador equipado con una punta piramidal de diamante.
Nano	-	Nanoindentación	Nanoindentador equipado con una punta de diamante tipo Berkovich.



Figura 4.16 Nanoindentador Hysitron TI Premier.

4.3.5 SEM y EDS

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se emplearon como técnicas complementarias para la caracterización de los polvos Fe–Nb obtenidos por chancado y molienda. SEM

permitió observar de manera general la morfología de las partículas, mientras que EDS se utilizó principalmente como análisis químico cualitativo para verificar la composición de los polvos y reconocer la presencia de oxígeno asociado a oxidación superficial.

Los resultados de esta caracterización se presentan en el Anexo A y se utilizan como antecedente de materia prima para la preparación de las mezclas Fe–Nb. En esta memoria, SEM/EDS no se empleó como técnica principal para identificar fases formadas durante el tratamiento termoquímico.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan siguiendo la secuencia experimental desarrollada durante el trabajo: simulación, conformado, tratamiento termoquímico y caracterización. Dado que algunas etapas estuvieron condicionadas por la disponibilidad de equipos, el control de atmósfera y la integridad de las muestras obtenidas, la discusión se enfoca en las condiciones que entregaron información experimental útil para evaluar la factibilidad de la ruta propuesta.

5.1 Simulaciones

La temperatura de tratamiento de nitruración se seleccionó a partir de simulaciones realizadas con el software *ThermoCalc*, generando el diagrama de fases del sistema Fe–N (figura 5.1). Este análisis permitió identificar la estabilidad del Fe₄N.

El tiempo de tratamiento se determinó mediante simulaciones en el software *DICTRA*, evaluando la penetración del nitrógeno hacia la estructura de ferrita (α -Fe) en función del tiempo (figura 5.2).

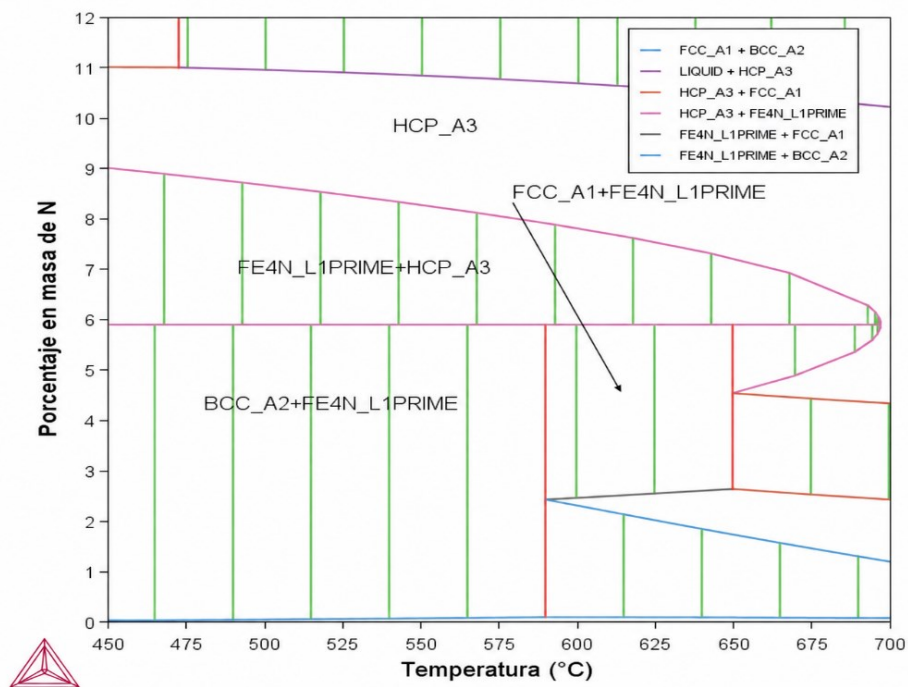


Figura 5.1 Simulación del diagrama Fe–N. Base de datos termodinámica: TCBIN.

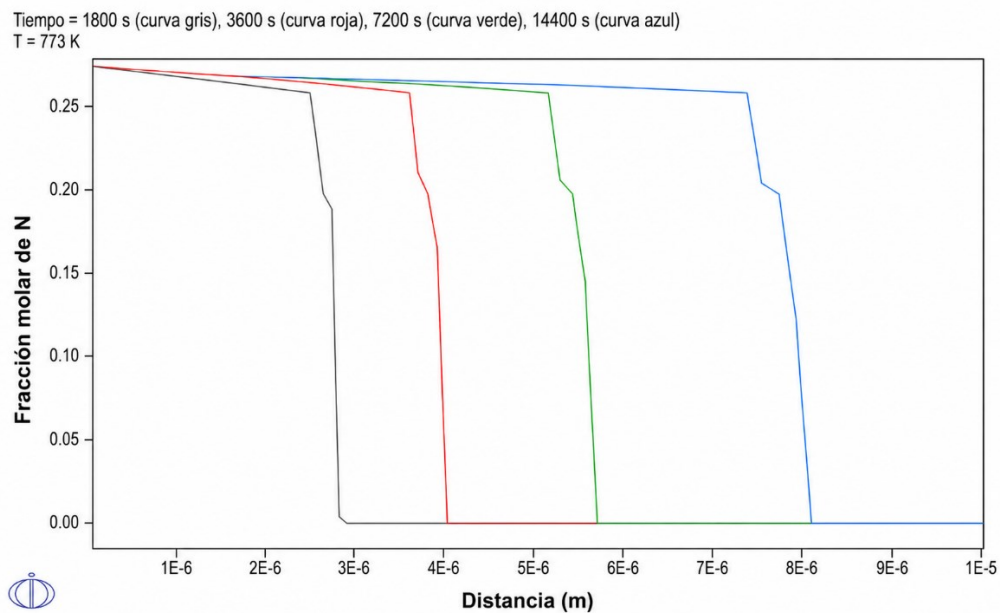


Figura 5.2 Simulación de difusión de nitrógeno en matriz ferrítica en función del tiempo. Base de datos termodinámica: TCBIN; base de movilidad: MOBFE.

Parámetros obtenidos:

1. Temperatura de tratamiento termoquímico: 500 °C.
2. Fase estable: $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$
3. Atmósfera: estancada e inerte.
4. Tiempo de tratamiento: 3600 s.
5. Profundidad estimada de penetración de nitrógeno (3600 s): aproximadamente 3,7 μm .

Las simulaciones fueron empleadas como una aproximación orientativa del sistema Fe–N para definir condiciones de tratamiento termoquímico. Por ello, no representan la química completa de las mezclas experimentales Fe–Nb–N–C ni permiten predecir directamente la formación de fases propias del sistema, como nitruros de Nb, carbonitruros, óxidos o fases intermetálicas. En consecuencia, sus resultados deben interpretarse como una herramienta de apoyo para seleccionar condiciones de procesamiento, y no como evidencia experimental directa de nitruración interna.

5.2 Conformado de espumas

5.2.1 Forma y distribución del tamaño de partículas de Fe–Nb

La Figura 5.3 presenta la distribución de tamaño de partícula de los polvos de Fe–Nb obtenidos posterior a la molienda, determinada mediante difracción láser.

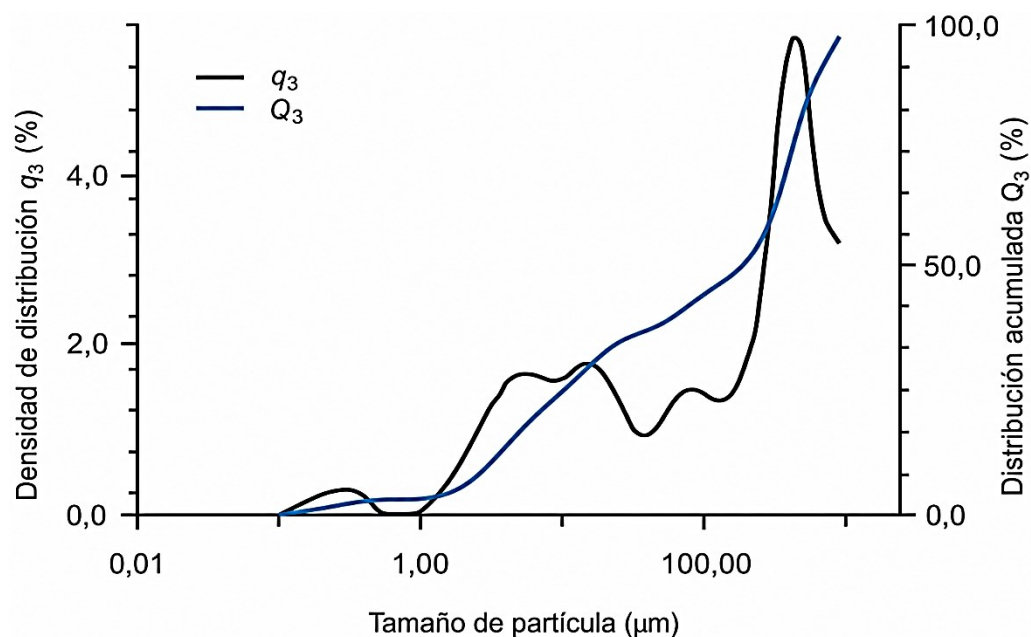


Figura 5.3 Densidad de distribución (%) y distribución acumulada (%) en función del tamaño de partícula.

Tabla 5.1 Datos estadísticos de distribución acumulada de tamaño de partícula.

D₁₀ [μm]	3,398
D₅₀ [μm]	133,65
D₈₀ [μm]	277,49
D₉₀ [μm]	354,81
Tamaño promedio [μm]	159,47

La curva de densidad de distribución representa el porcentaje relativo del volumen total de partículas que se encuentra en un rango específico de tamaños. En este caso, el pico principal se asocia a un tamaño mayor a 100 μm , lo que explica que el tamaño promedio de 159,47 μm esté sesgado hacia partículas más grandes. Sin embargo, la presencia de picos secundarios en tamaños menores o iguales a 10 μm indica que existe una fracción significativa de partículas finas, aunque estas no dominan el volumen total.

Estos resultados evidencian el carácter amplio y heterogéneo de la distribución, así como la fragmentación no uniforme del material tras el proceso de molienda mecánica. La forma que toman los polvos de materiales dúctiles que son sometidos a estos procesos de reducción de tamaño, es la de hojuela.

De manera complementaria, la caracterización SEM/EDS de los polvos Fe–Nb se empleó como antecedente de materia prima previo a la preparación de las mezclas. El análisis permitió observar de forma general la morfología de las partículas obtenidas por chancado y molienda, junto con verificar cualitativamente su composición química y la presencia de oxígeno asociado a oxidación superficial. Los resultados se presentan en el Anexo A, ya que en esta memoria su función fue apoyar la caracterización inicial de los polvos y no identificar fases generadas durante el tratamiento termoquímico.

5.2.2 Curvas de compactación

En la Figura 5.4 se presentan las curvas de compactación de polvos de Fe obtenidas mediante compactación uniaxial y biaxial.

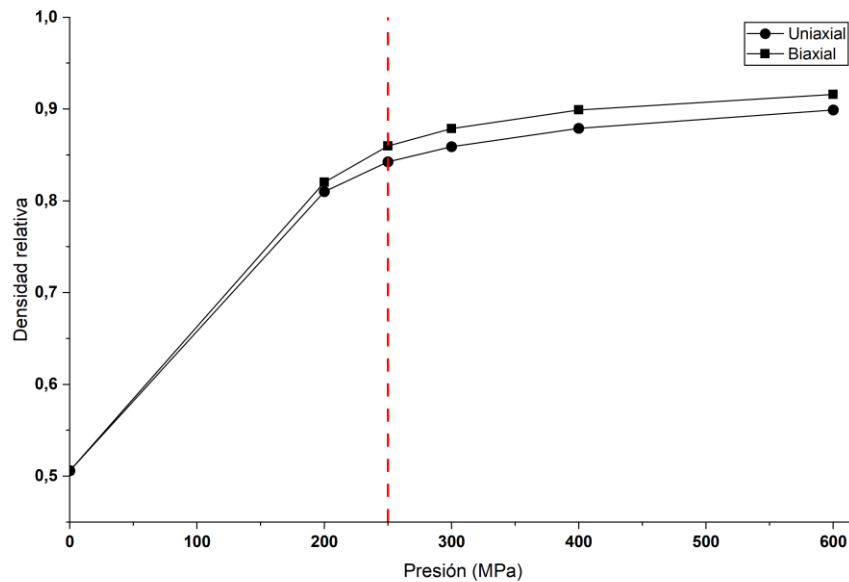


Figura 5.4 Curvas de compactación uniaxial y biaxial para Fe.

La compactación biaxial presentó un mayor nivel de densificación que la compactación uniaxial, lo que se asocia al efecto del método de compactación sobre la densidad alcanzada en verde. A 250 MPa, los valores de densidad relativa fueron 0,8602 para compactación biaxial y 0,8426 para compactación uniaxial. A partir de estos resultados, se seleccionó la compactación biaxial a 250 MPa como condición de trabajo.

En la Figura 5.5 se presentan las curvas de compactación de las mezclas $M_{0,1}$ y $M_{0,2}$ obtenidas bajo compactación biaxial.

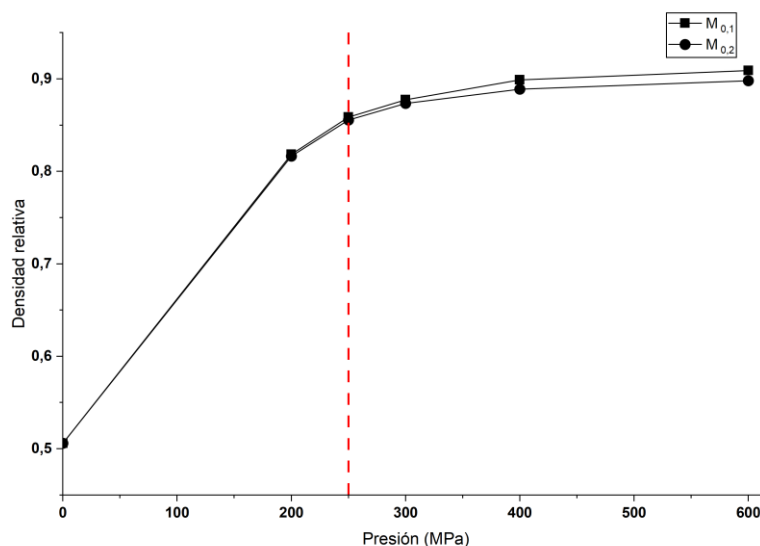


Figura 5.5 Curvas de compactación de hierro aleado con niobio mediante compactación biaxial.

Las densidades relativas alcanzadas a 250 MPa fueron 0,8587 para $M_{0,1}$ y 0,8555 para $M_{0,2}$. Estos valores fueron utilizados como referencia para el cálculo de las masas empleadas en el conformado de las espumas con porosidad inducida.

5.2.3 Densidad relativa

La Figura 5.6 presenta las densidades relativas en verde y sinterizadas de las probetas sin porosidad inducida. Los valores numéricos utilizados para la elaboración del gráfico se presentan en la tabla A5 del ANEXO A.

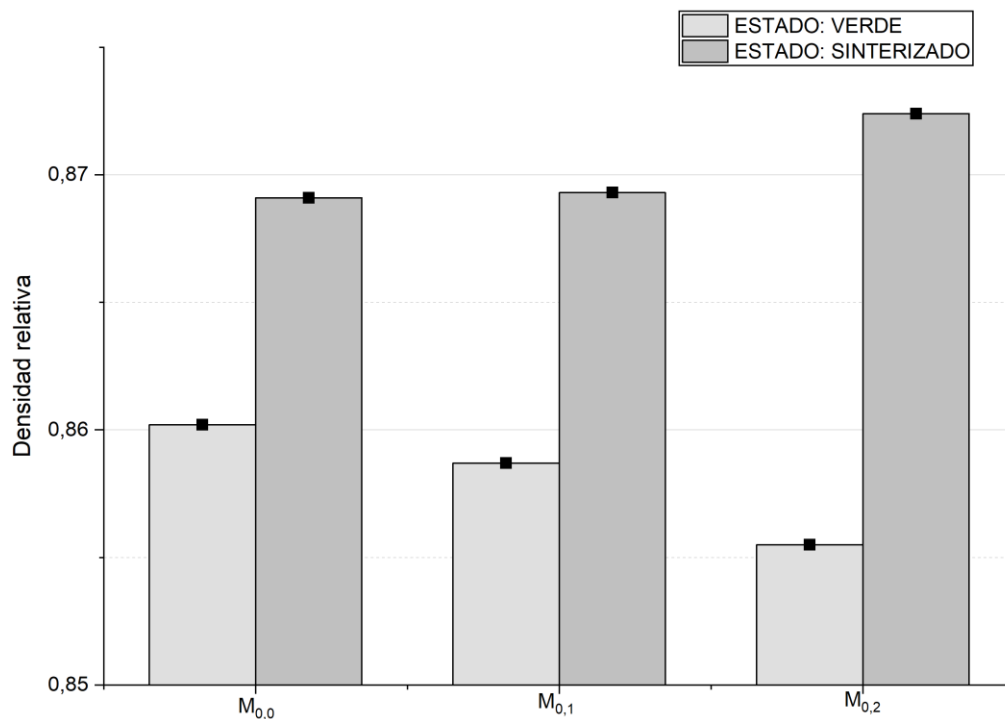


Figura 5.6 Densidad relativa en verde y sinterizada de probetas sin porosidad inducida en función de la composición.

Se observa una leve disminución de la densidad relativa en verde al incorporar polvos Fe–Nb. Este comportamiento puede asociarse a la fracción de partículas finas y morfología tipo hojuela. Estas características pueden afectar el empaquetamiento durante la compactación, aumentando la fricción interna de la mezcla y reduciendo levemente la densificación en verde.

Luego de la sinterización, las probetas con adición de polvos Fe–Nb alcanzaron mayores densidades relativas que la muestra de Fe. Esta tendencia sugiere que la morfología tipo hojuela y la mayor superficie específica asociada a la fracción fina favorecieron la consolidación durante el tratamiento térmico, al aumentar el área de contacto entre partículas y facilitar los mecanismos difusivos. En consecuencia, aunque la incorporación de Fe–Nb desfavoreció levemente la compactación inicial, favoreció la densificación posterior durante la sinterización.

Este comportamiento evidenció que la morfología y el tamaño de los polvos influyeron de manera diferenciada en las etapas del conformado.

5.2.4 Sinterización

Resultados principales

Sinterización 1: No se detectó oxidación superficial, validando la efectividad de la atmósfera inerte utilizada durante el proceso. Algunas probetas compactadas uniaxialmente presentaron una marca perimetral distintiva, atribuida a una distribución no uniforme de la densificación, mientras que las probetas biaxiales mostraron mayor homogeneidad (figura 5.7). Las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento demostraron ser adecuadas, por lo que se mantuvieron en los procesos posteriores.

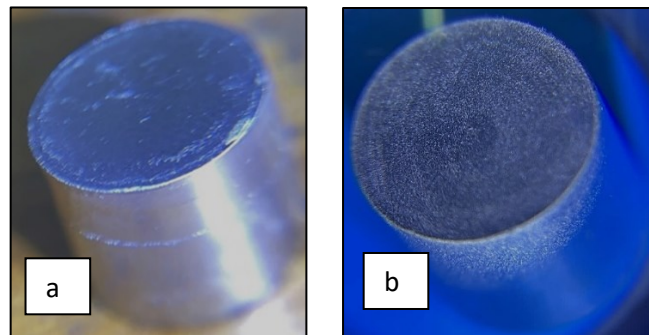


Figura 5.7 Probetas sinterizadas provenientes de compactación a) uniaxial y b) biaxial.

Sinterización 2: Las espumas $M_{50,0}$ y $M_{70,0}$ presentaron porosidad cerrada en la superficie del manto (en $M_{50,0}$ con mayor porcentaje) y englobamiento en las caras laterales, lo que indica que los gases no lograron salir completamente de la matriz (figura 5.8, a). Por otra parte, las espumas $M_{90,0}$ mostraron una pérdida parcial de geometría y salida preferencial del espaciador (figura 5.8, b).

Como medida correctiva, se propuso ajustar la temperatura de la isoterma para la descomposición del espaciador.

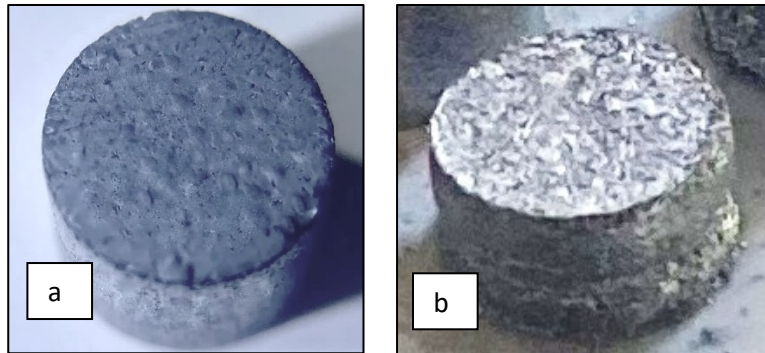


Figura 5.8 a) Espuma de 70% de porosidad con englobamiento en la cara lateral b) Espuma de 90% con defecto en la geometría cilíndrica.

Sinterización 3: Se implementó una nueva temperatura para la isoterma de tratamiento del espaciador. Las probetas con 90% de porosidad colapsaron, indicando una salida descontrolada del espaciador (figura 5.9, a). En las probetas con 50% y 70% de porosidad se logró una estructura con porosidad abierta adecuada. Sin embargo, se observó oxidación superficial en todas las espumas (figura 5.9, b), atribuida a la falta de control en la salida de gases del horno, lo que limitó la efectividad de la atmósfera inerte.

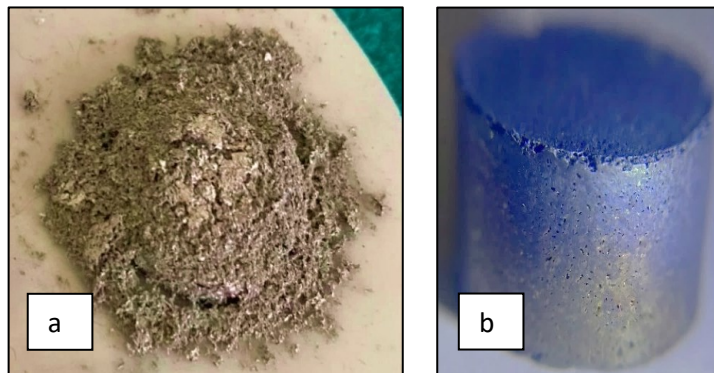


Figura 5.9 a) Espuma colapsada; b) Espuma (50% de porosidad) oxidada superficialmente.

Sinterización 4: En este ensayo, las condiciones del horno permitieron un control óptimo de la atmósfera y del ciclo térmico. Las probetas no presentaron oxidación superficial y la porosidad inducida se presentó abierta (figura 5.10).

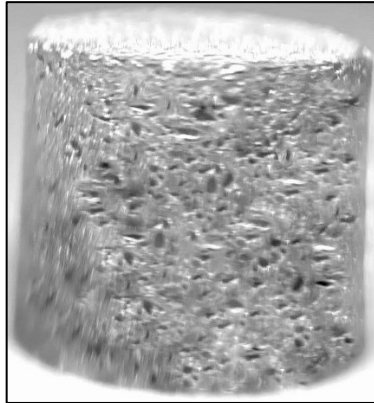


Figura 5.10 Espuma de hierro con 50% de porosidad.

Sinterización 5: Las espumas de 90% de porosidad mantuvieron la geometría cilíndrica (figura 5.11, a y b). Las espumas compactadas a 600 MPa, presentaron un nivel bajo de porosidad cerrada y englobamiento en las caras laterales. No se observó oxidación.

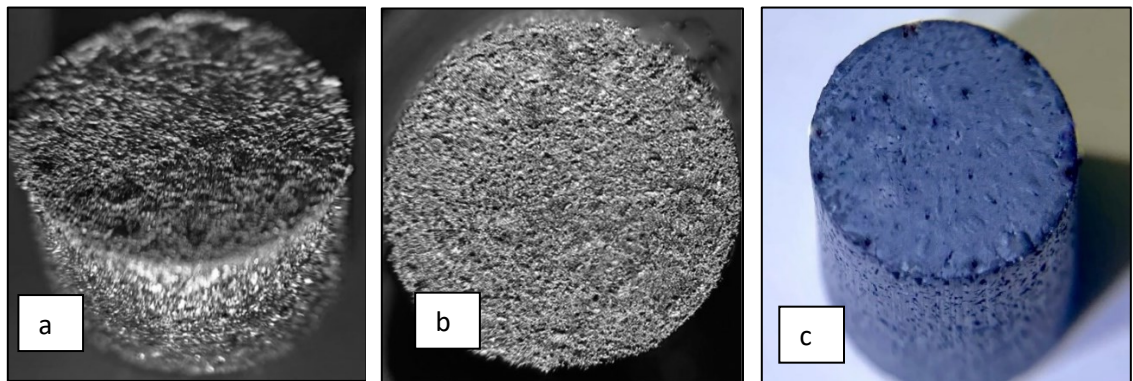


Figura 5.11 a) Vista frontal de espuma $M_{90,0}$; b) Vista superior de espuma $M_{90,0}$; c) Espuma con englobamiento.

Sinterización 6: Se llevó a cabo con espumas de hierro aleado con niobio. Las probetas mostraron estructuras con porosidad abierta y sin signos de oxidación superficial, validando la eficacia del equipo (figura 5.12).



Figura 5.12 Espuma de Fe-5%Nb con 70% de porosidad.

Sinterización 7: Las probetas resultantes mostraron porosidad abierta en todas las composiciones, pero con oxidación superficial significativa. Este resultado refuerza la conclusión de que el diseño del horno y la presencia de sistemas auxiliares son críticos para evitar defectos como la oxidación (figura 5.13)

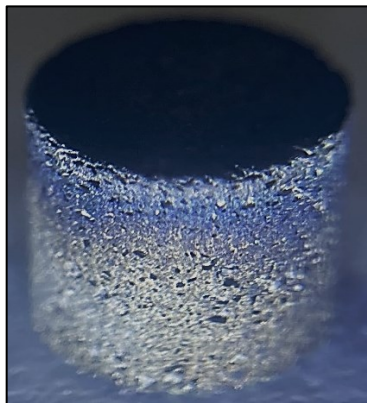


Figura 5.13 Espuma con 50% porosidad.

La temperatura de la isoterma de remoción del espaciador influyó de forma distinta según la porosidad. En las espumas $M_{90,j}$, las isotermas de menor temperatura permitieron conservar la geometría de las probetas. Sin embargo, al aumentar la temperatura de remoción, se favoreció una liberación más rápida de los gases de descomposición, lo que produjo el colapso de las muestras. En cambio, para $M_{50,j}$ y $M_{70,j}$, las isotermas de menor temperatura favorecieron el englobamiento y la pérdida del carácter abierto de la porosidad, indicando una remoción incompleta o una salida insuficiente de los gases generados. Por lo tanto, la condición térmica adecuada para remover el espaciador no fue la misma para todos los niveles de porosidad objetivo.

En las probetas compactadas a 600 MPa, el mayor nivel de densificación previo al tratamiento térmico redujo los espacios entre partículas. Esto disminuyó la probabilidad de generar caminos interconectados para la salida de los gases de descomposición del espaciador, desfavoreciendo la formación de porosidad abierta.

El control de la atmósfera durante la sinterización fue determinante para limitar la oxidación superficial. La presencia de oxígeno favoreció la formación de óxidos tanto en la superficie externa como en la superficie asociada a la porosidad, afectando la condición del material sinterizado.

La sinterización constituyó una etapa crítica del procesamiento, debido a que definió simultáneamente la consolidación del esqueleto metálico, la estabilidad geométrica de las espumas y la conservación de una red porosa abierta. En este sentido, la integridad final de las probetas no dependió únicamente de la cantidad de NH_4HCO_3 incorporada, sino también de la densificación alcanzada durante la compactación, la remoción del espaciador, la salida de gases y las condiciones de atmósfera y temperatura durante el

tratamiento térmico. Por ello, esta etapa condicionó directamente qué muestras pudieron continuar hacia impregnación, nitruración y caracterización.

5.3 Tratamiento termoquímico

5.3.1 Impregnación

Se realizaron cuatro procesos de impregnación. Los esquemas evaluados se seleccionaron en función de los componentes disponibles en los laboratorios, con diferencias clave en el diseño y la configuración del sistema.

El Esquema 2, implementado en el laboratorio RPM de la USTM, incluyó una trampa de líquidos y dos válvulas de control, demostrando ser el más eficiente. En contraste, los esquemas 1.1 y 1.2, aunque funcionales, requirieron mecanizar un desecador para incluir una salida de gas, como se muestra en la figura 5.14.

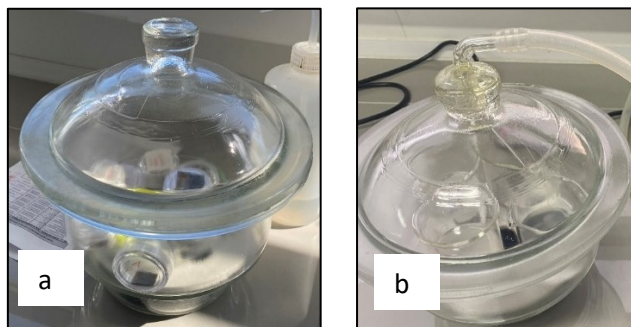


Figura 5.14 a) Desecador en su estado original; b) Desecador mecanizado.

El proceso de impregnación en vacío permitió introducir una suspensión de sales en los poros de las espumas metálicas, acumulándose tras la evaporación del solvente (acetona). Dependiendo del esquema aplicado, se

realizaron entre 12 y 25 ciclos por probeta, con un consumo promedio de 15 mg de sales, suficiente para observar impregnación visible mediante inspección visual.

Impregnación 1: Se utilizó un sistema básico compuesto por una bomba de vacío, una válvula simple y el desecador mecanizado. Este esquema presentó limitaciones principalmente debido a la baja potencia de la bomba de vacío, lo que resultó en tiempos prolongados de operación (25 ciclos/probeta). Adicionalmente, problemas técnicos como el flujo inverso del solvente hacia la bomba generaron su contaminación, llevando a su mantenimiento.

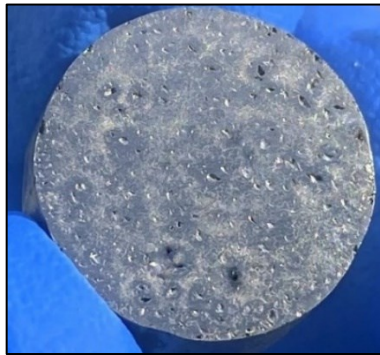


Figura 5.15 Espuma de 50% de porosidad impregnada.

Impregnación 2: Se implementó un sistema optimizado con una bomba de mayor potencia y una trampa de líquidos (esquema 2), lo que permitió realizar impregnaciones simultáneas de más de una probeta. Este esquema optimizó el tiempo de operación a 12 ciclos por probeta, hasta la confirmación visual del agente nitrurante en los poros.

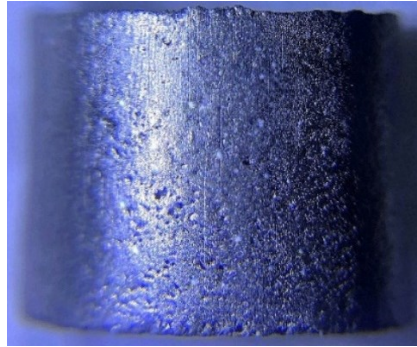


Figura 5.16 Espuma con 70% de porosidad, impregnada con esquema 2, se aprecia poros con sal nitrurante.

Impregnación 3: Se utilizó el mismo sistema que en la Impregnación 2, aplicado a espumas de Fe–Nb. El proceso fue funcional y no presentó inconvenientes técnicos destacados, mostrando resultados consistentes en términos de impregnación.

Impregnación 4: Para el Esquema 1.2, se diseñó una trampa de líquidos con el objetivo de proteger la bomba de vacío, pero esta presentó problemas de hermeticidad, lo que dificultó su funcionalidad. Como solución temporal, se añadió una válvula adicional al sistema, mitigando los problemas de flujo inverso hacia la bomba y permitiendo completar las impregnaciones. Además, se utilizó una bomba de vacío de mayor capacidad, lo que facilitó la impregnación simultánea de varias espumas. En promedio, se realizaron 20 ciclos de impregnación por probeta.

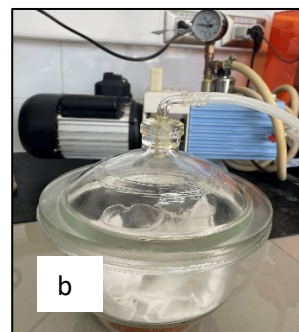
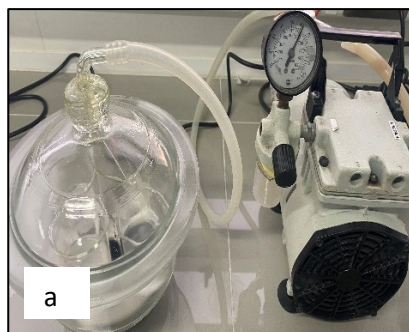


Figura 5.17 Diferentes bombas utilizadas en a) Esquema 1.1; b) Esquema 1.2.

En todos los procesos de impregnación, se observó un llenado parcial de los poros. Los esquemas básicos presentaron tiempos prolongados de operación y contaminación de las bombas por vapores de acetona, evidenciando la necesidad de mejoras. El esquema propuesto, detallado en la Figura 4.11 de la metodología, incorpora una trampa de líquidos y una válvula adicional, optimizando el proceso con los componentes disponibles en el laboratorio.

5.3.2 Nitruración

Se realizaron 3 tratamientos de nitruración:

Nitruración 1: Tratamiento realizado en horno 2 E1 (horno 2.1). Por motivos de seguridad y la falta de componentes adecuados, la presión interna se liberó periódicamente durante el proceso, por lo que no se cumplió con la atmósfera estancada. Las muestras presentaron oxidación superficial. Al realizar cortes en las probetas, se observaron posibles productos de corrosión.

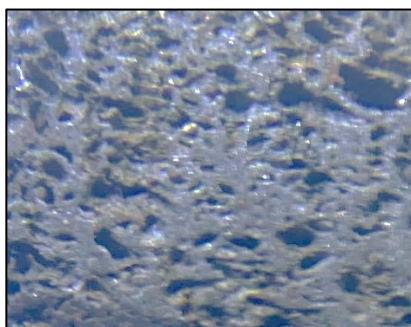


Figura 5.18 Vista de una sección del corte longitudinal de una espuma nitrurada.

Nitruración 2: Este proceso fue realizado en el Horno 3, con atmósfera estanca. En las probetas resultantes se observó un ataque en las vecindades de los poros, atribuible a la descomposición de las sales.

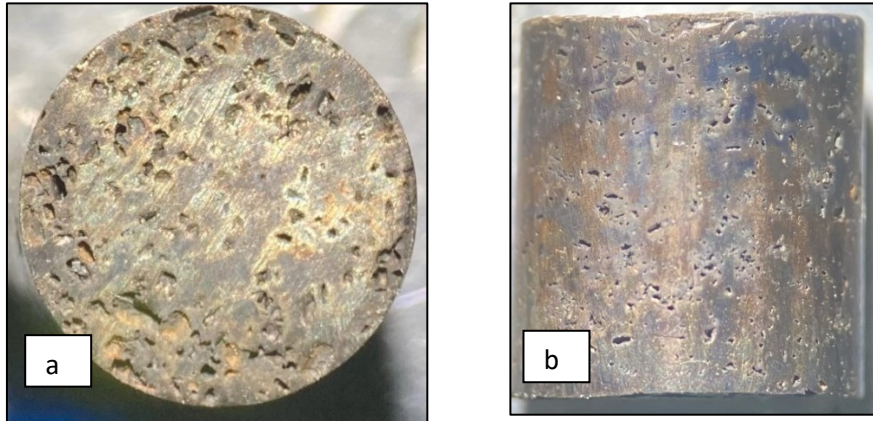


Figura 5.19 Espuma $M_{50,0}$ nitrurada a) Vista superior; b) Vista frontal.



Figura 5.20 Espuma nitrurada con 70% de porosidad.

Nitruración 3: Este tratamiento se llevó a cabo en el horno 2 E2 (horno 2.2), con atmósfera estancada de Ar. Además, el sistema presentó la válvula de salida de gas “conectada al ambiente”. Dadas estas condiciones, el operador del horno solicitó liberar la presión de manera manual, es decir, romper el estancamiento de la atmósfera, permitiendo el ingreso de aire al horno. Las espumas presentaron oxidación superficial. Por otro lado, previo al tratamiento

se observaron óxidos en los poros, probablemente originados por el almacenamiento prolongado de las muestras impregnadas.

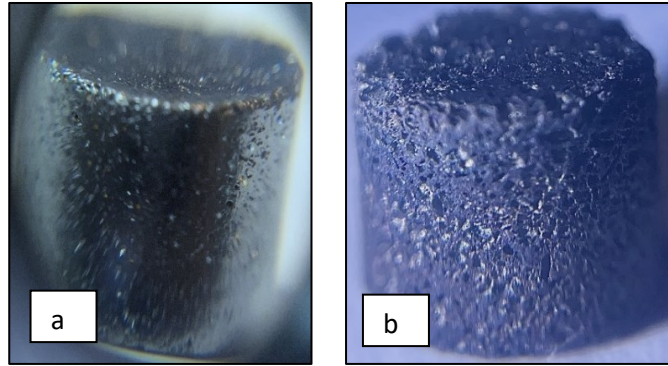


Figura 5.21 a) Óxido en los poros de espuma $M_{50,0}$, previo al tratamiento; b) Espuma nitrurada $M_{70,1}$.

Los tratamientos de nitruración evidenciaron la importancia de mantener una atmósfera estancada y adecuadamente controlada para evitar la oxidación superficial y preservar la calidad de las probetas tratadas. Asimismo, minimizar los tiempos de almacenamiento de las muestras impregnadas resultó crucial para prevenir defectos como la formación de óxidos en los poros.

A partir de los ensayos de impregnación y nitruración, se identificaron los componentes y condiciones operativas necesarias para aproximarse a un esquema funcional de tratamiento termoquímico en espumas porosas. Los esquemas propuestos se construyeron considerando las mejores condiciones experimentales disponibles durante el desarrollo del trabajo, observadas en los distintos laboratorios utilizados.

El esquema presentado en la figura 5.22, resume los tres procesos que completaron exitosamente las etapas de sinterización, impregnación y nitruración. Se destacan los equipos y esquemas utilizados

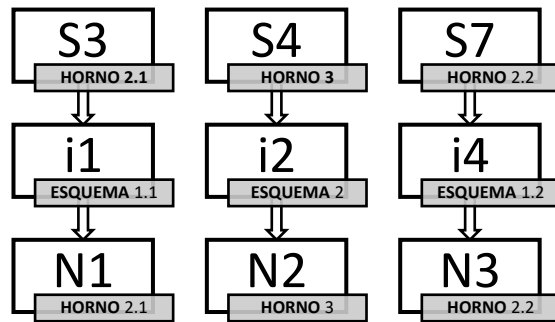


Figura 5.22 Esquema que resume y conecta los procesos de sinterización y nitruración efectivos.

5.4 Caracterización

La caracterización se concentró en las muestras que mantuvieron integridad suficiente después del tratamiento termoquímico. El análisis se orientó principalmente a reconocer cambios microestructurales, presencia de fases cristalinas detectables por difracción de rayos X y variaciones locales de dureza, considerando las limitaciones propias de cada técnica.

5.4.1 Análisis metalográfico

El tamaño de grano de la matriz ferrítica en probetas sólidas sinterizadas se declara en el ANEXO D.

5.4.1.1 Porosidad inducida por espaciador y microporosidad proveniente del conformado

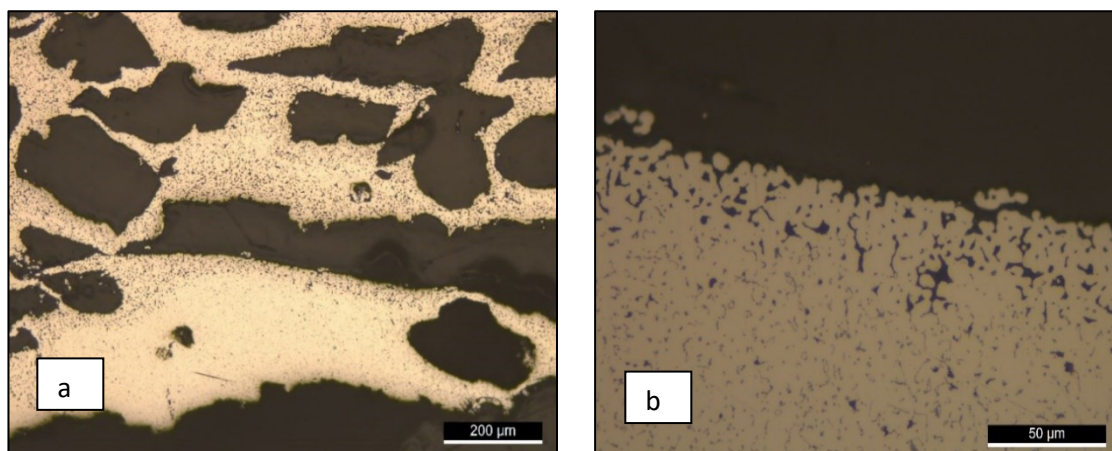


Figura 5.23 a) Macro y microporosidad; b) Microporosidad en interfaz poro-matriz.

5.4.1.2 Análisis de la porosidad inducida

En la figura 5.24 se presentan micrografías obtenidas con un aumento objetivo de 10x para espumas $M_{70,j}$. Las imágenes fueron procesadas mediante umbralización en Fiji/ImageJ, utilizando una calibración de $500\text{ }\mu\text{m} = 462\text{ px}$, equivalente a $1,082\text{ }\mu\text{m/px}$.

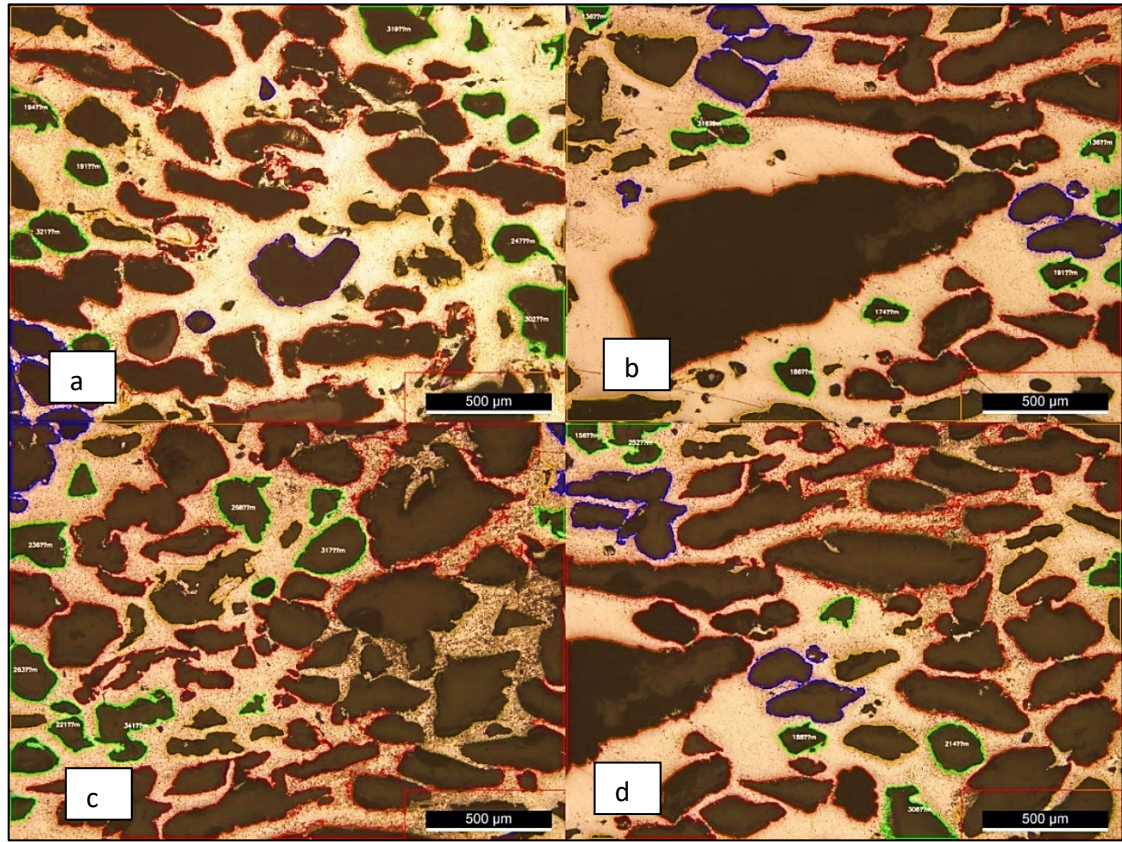


Figura 5.24 Micrografías de espumas $M_{70,j}$. a) y b) con $j = 0$, c) $j = 1$ y d) $j = 2$.

Para la cuantificación dimensional se consideraron las cavidades perimetradas en verde, definidas como aquellas con contorno definido y geometría comparable a la sección esperada del espaciador. Este criterio permitió estimar una escala asociada a la porosidad inducida, sin asumir que dicha medición representa la totalidad del espacio poroso. Para estas cavidades se obtuvo un Feret máximo medio de $195 \pm 72 \mu\text{m}$ y un diámetro equivalente medio de $153 \pm 51 \mu\text{m}$, considerando un total de $n = 40$ mediciones. El detalle estadístico del análisis se presenta en el Anexo D.

En el análisis de imagen, la mayor parte de la macroporosidad presentó descriptores geométricos alejados de la geometría de referencia del espaciador,

observándose cavidades elongadas, de mayor tamaño aparente o con límites menos definidos. Estas corresponden a las zonas perimetradas en azul, naranja o rojo, además de regiones sin perímetro de color. En consecuencia, la mayor parte de la porosidad observada no puede asociarse directamente a la sección del espaciador, sino a la configuración real del espacio poroso, caracterizada por interconexión entre cavidades y coalescencia local, posiblemente favorecida por la preparación superficial.

En la Figura 5.25 se presenta una sección longitudinal de una espuma $M_{70,j}$, impregnada con masa fluorescente, observada mediante lupa estereográfica.

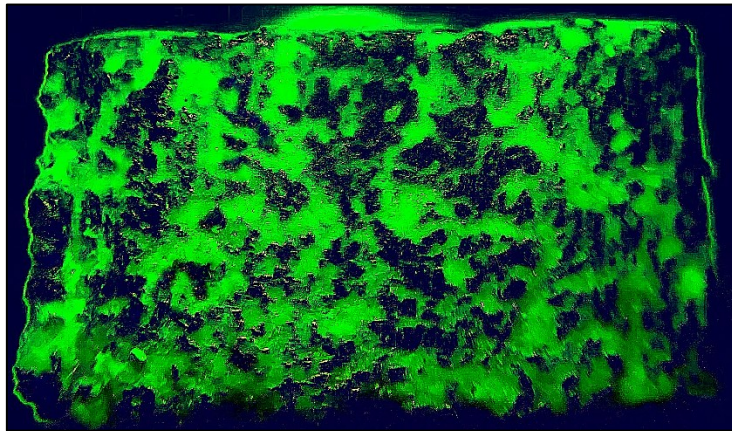


Figura 5.25 Corte longitudinal de una espuma de hierro y porosidad impregnada con masa fluorescente.

El análisis de las trayectorias observadas entregó tortuosidades estimadas entre 1,09 y 1,34, con un promedio cercano a 1,22. Estos valores indican una tortuosidad moderada en la dirección longitudinal, asociada a trayectorias porosas continuas, pero no rectilíneas. El detalle del análisis se presenta en el ANEXO D.

La diferencia entre la interconexión observada en la sección longitudinal y en las caras basales puede asociarse al plano de corte metalográfico y al

gradiente de densificación generado durante la compactación. Las caras basales corresponden a zonas de mayor densificación local, por lo que presentan menor probabilidad de observar cavidades interconectadas. En cambio, la sección longitudinal atraviesa la zona central de la probeta, donde una menor densificación favorece la observación de trayectorias porosas continuas. Esto es coherente con el marco teórico, donde se indica que, para una distribución ideal de poros esféricos, la interconexión comienza cuando $P > 0,524$. Por ello, en espumas $M_{70,j}$, es esperable encontrar una red porosa interconectada, aunque su apariencia dependa del plano de corte observado.

5.4.1.3 Análisis post nitruración

En la figura 5.26 se presenta la metalografía de una espuma de hierro posterior al tratamiento termoquímico.

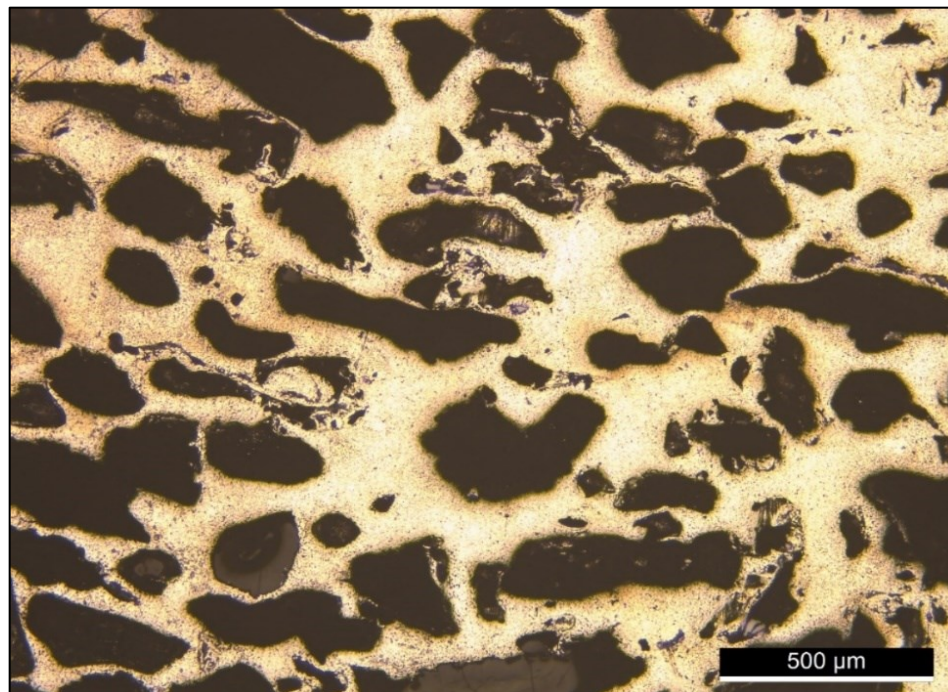


Figura 5.26 Micrografía de espuma $M_{70,0}$ nitrurada en N_2 .

Se observa una variación de tonalidad en la vecindad de los poros inducidos. Sin embargo, este contraste no permite confirmar directamente la formación de una zona nitrurada, ya que la penetración característica de nitrógeno estimada mediante simulación se encuentra en el orden de $3,5 - 4 \mu\text{m}$. Esta escala es inferior a la resolución práctica del análisis metalográfico óptico empleado y puede verse afectada por el ataque químico, la preparación superficial y la presencia de óxidos. Por ello, la coloración observada se interpreta como un indicio microestructural no concluyente.

En la figura 5.27 se muestra la vecindad de un poro inducido de una espuma de Fe–Nb



Figura 5.27 Poro y su vecindad en espuma $M_{50, 1}$, tratada termoquímicamente en N3.

No se identifica una morfología atribuible de forma clara a nitruros de hierro en la matriz ferrítica, como precipitados aciculares o una capa definida en torno a los poros. Además, la oxidación observada en algunas zonas puede modificar el contraste metalográfico y dificultar la interpretación directa de la microestructura.

5.4.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes después del tratamiento termoquímico, con énfasis en la matriz ferrítica y en posibles fases secundarias asociadas a nitruros de hierro o niobio.

5.4.2.1 Difracción rayos X- Nitruración (N₂) en Nabertherm (ánodo de cobre)

Se realizaron 2 mediciones en dos secciones de una probeta M_{70,0}.

a) Análisis en la cara basal

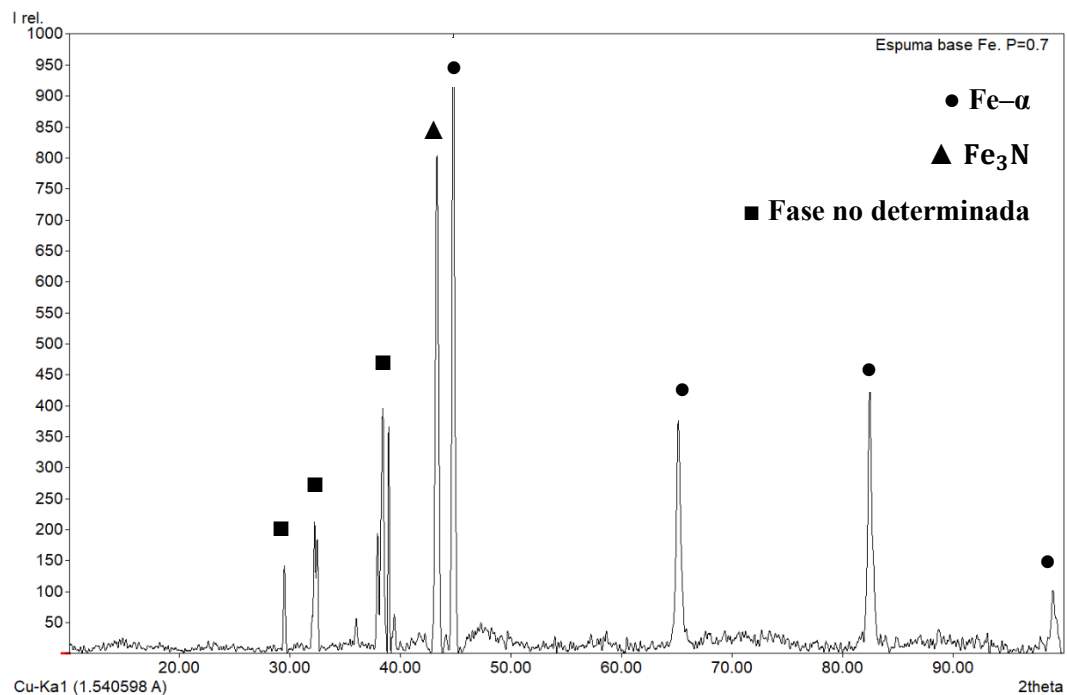


Figura 5.28 Difractograma obtenido en cara basal de la probeta cilíndrica.

El difractograma presenta reflexiones principales asociadas a α -Fe. Además, se detecta una señal intensa en torno a $43,3^\circ$, identificada por el software como compatible con el compuesto Fe_3N , fase asociada a la familia ϵ - Fe_{2-3}N del sistema Fe-N.

b) Análisis en sección transversal

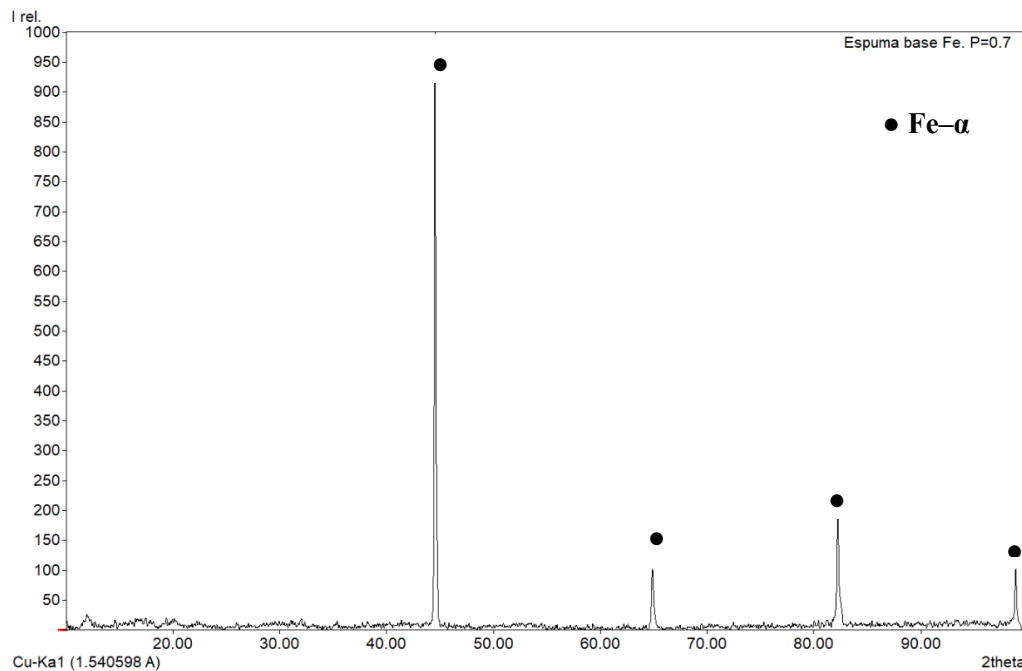


Figura 5.29 Difractograma obtenido en sección transversal ($h/2$) de la probeta cilíndrica.

En la sección transversal se observan únicamente reflexiones atribuibles a α -Fe, sin señales secundarias definidas que permitan asociar el difractograma a nitruros de hierro. Esta diferencia respecto de la cara basal sugiere que, de existir modificación por nitruración, esta sería superficial o de baja fracción volumétrica.

La señal detectada en la cara basal fue identificada como compatible con Fe_3N . Esta fase no corresponde a γ' - Fe_4N , considerada previamente en la simulación termodinámica como referencia para el diseño del tratamiento. Por lo

tanto, el resultado de DRX no debe interpretarse como una confirmación directa de la fase γ' predicha, sino como un indicio del enriquecimiento de nitrógeno en la superficie.

5.4.2.2 Difracción rayos X – Nitruración (N3) en Carbolite (ánodo de cromo)

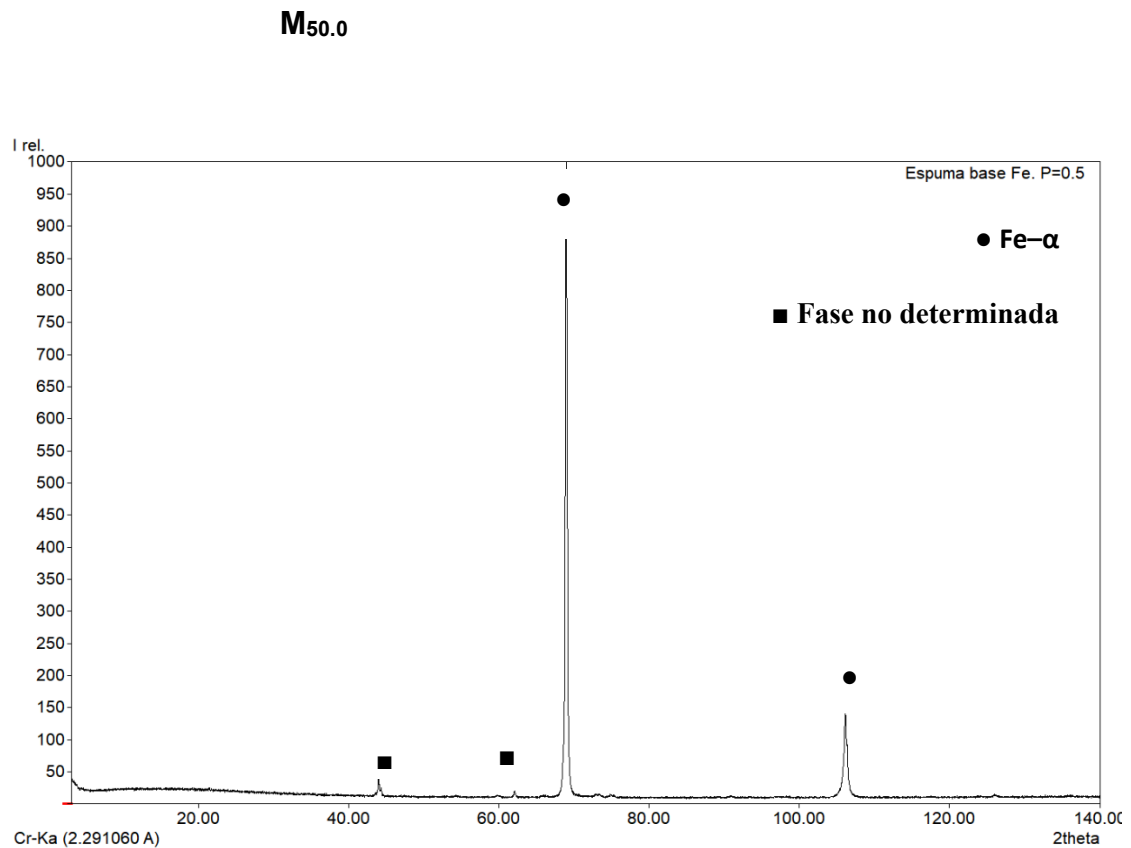


Figura 5.30 Difractograma obtenido en cara basal de M_{50,0}.

El difractograma presenta principalmente reflexiones asociadas a α -Fe. Además, se observan señales débiles no atribuibles a la ferrita, las cuales podrían corresponder a fases superficiales secundarias formadas durante el tratamiento. Sin embargo, estas reflexiones no presentan coincidencia suficiente con una fase específica, por lo que su asignación permanece no concluyente.

M_{70,0}

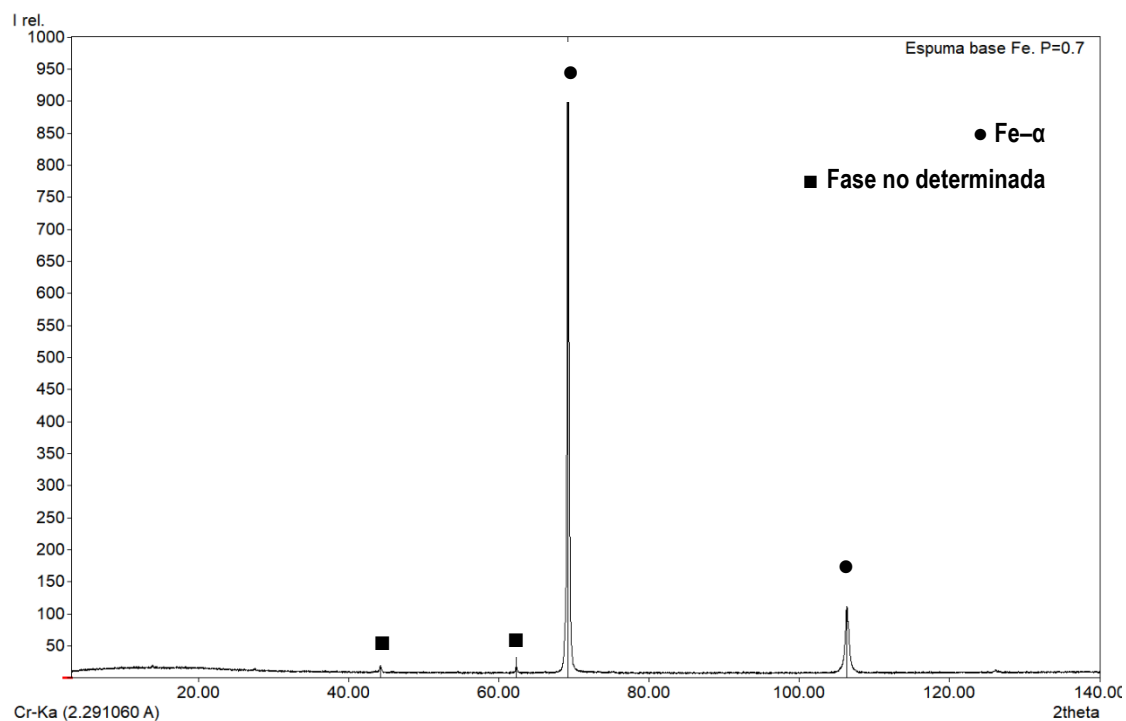


Figura 5.31 Difractograma obtenido en cara basal de M_{70,0}.

El difractograma presenta reflexiones principales asociadas a α -Fe, junto con señales secundarias de baja intensidad. Estas señales sugieren una posible modificación superficial del material; sin embargo, no presentan coincidencia suficiente para asignarlas a una fase determinada.

M_{70,1}

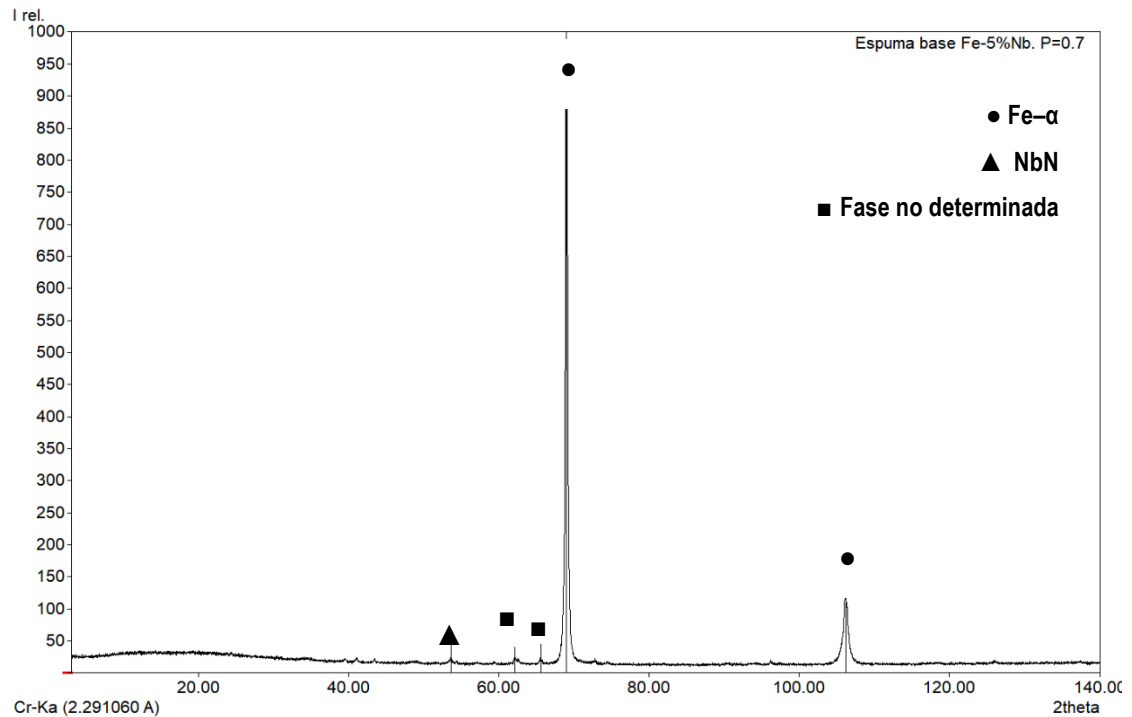


Figura 5.32 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{70,1}$.

El difractograma presenta reflexiones principales asociadas a Fe- α . Además, se detecta una señal en torno a $53,59^\circ$, identificada por el software como compatible con NbN. Debido a la baja intensidad de esta reflexión, la asignación a NbN se considera compatible, pero no concluyente. Además, no se descarta la contribución de otras fases secundarias asociadas al sistema Fe-Nb.

$M_{50,2}$

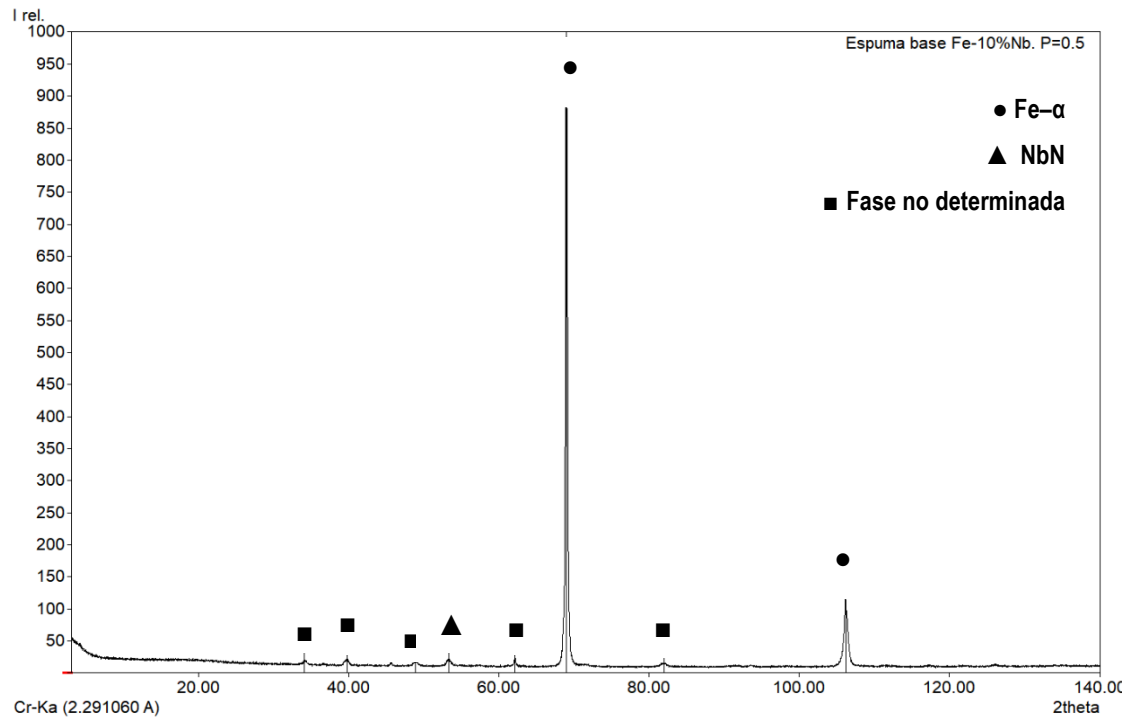


Figura 5.33 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{50,2}$.

El difractograma presenta reflexiones principales asociadas a α -Fe y un mayor número de señales secundarias respecto de las composiciones con menor contenido de Nb. Entre ellas, una señal en torno a $53,55^\circ$ resulta compatible con NbN según el software. Por lo tanto, la señal se considera compatible con NbN; sin embargo, su asignación se mantiene preliminar, ya que el resto de las señales secundarias no presenta coincidencia suficiente para una asignación certera.

$M_{70,2}$

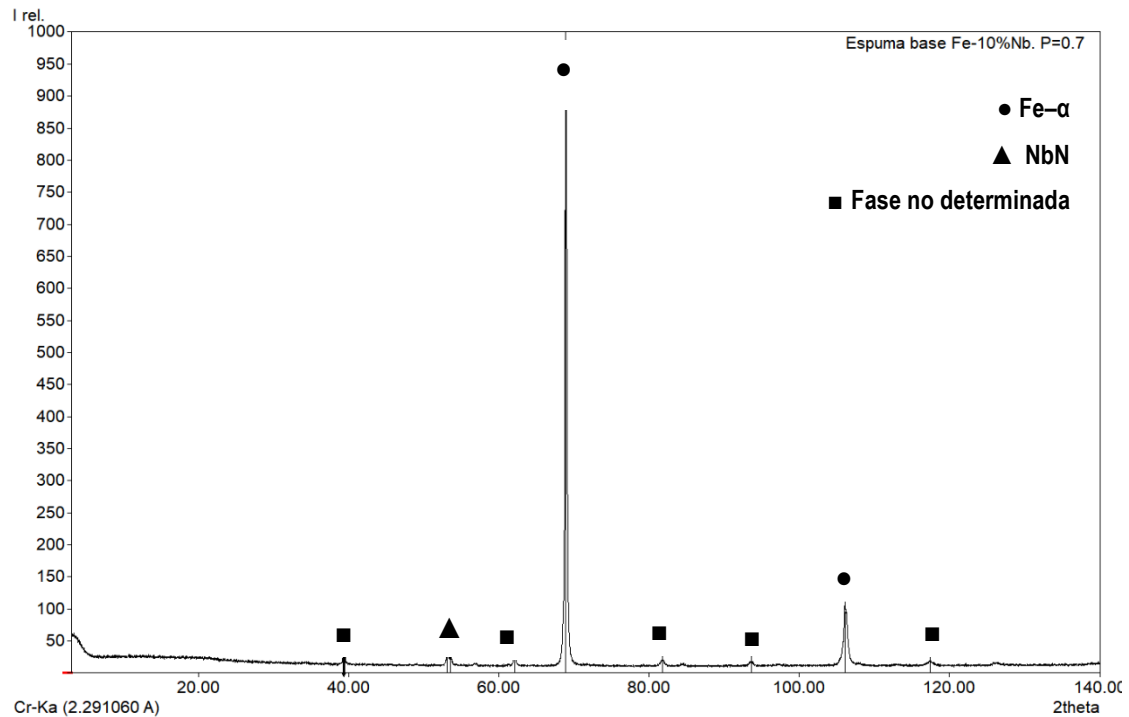


Figura 5.34 Difractograma obtenido en cara basal de $M_{70,2}$.

El difractograma presenta reflexiones principales asociadas a Fe- α . Además, se reconoce nuevamente una señal en torno a $53,59^\circ$, compatible con NbN. Esta repetición en muestras con Nb permite mantener la asignación a NbN como compatible, aunque no concluyente. No obstante, existen señales adicionales de baja intensidad que no pudieron ser asignadas de manera confiable, por lo que no se descarta la presencia de otras fases secundarias asociadas al contenido de Nb o a productos superficiales formados durante el tratamiento.

En conjunto, los difractogramas muestran que α -Fe se mantiene como fase principal en las condiciones analizadas. En la muestra nitrurada en Nabertherm se detectó una señal compatible con Fe_3N en la cara basal, mientras que en la sección transversal no se observaron señales equivalentes. En las muestras tratadas en Carbolite E2 con adición de polvos Fe-Nb se observaron señales en

torno a $53,55\text{--}53,59^\circ$, identificadas por el software como compatibles con NbN. Esta asignación se mantiene preliminar, debido a la baja intensidad relativa de las señales y a la presencia de reflexiones no determinadas.

Aunque el contraste realizado no entregó una coincidencia suficiente para asignar estas señales a carburos, carbonitruros o intermetálicos Fe–Nb, la presencia de carbono en el sistema y la posible formación de fases secundarias durante el procesamiento de los polvos Fe–Nb y la etapa de sinterización impiden descartar completamente estas alternativas. Por lo tanto, las señales observadas se interpretan como compatibles con NbN, pero no como confirmación concluyente de dicha fase.

5.4.3 Medición de dureza

Los ensayos de dureza se utilizaron para evaluar cambios locales en la respuesta mecánica del material, con énfasis en la matriz y en la vecindad de poros inducidos. Se emplearon nanoindentación y microdureza Vickers como técnicas complementarias, considerando que la nanoindentación permite analizar variaciones locales a menor escala, mientras que la microdureza entrega una respuesta promedio en zonas de mayor tamaño. Debido a las diferencias de carga, preparación superficial y rugosidad entre muestras, los resultados de nanoindentación se interpretan principalmente como tendencias locales.

5.4.3.1 Distribución de nanodureza en la vecindad de un poro inducido

En la Figura 5.35 se presenta el mapeo de nanodureza realizado en una espuma $M_{50,0}$ nitrurada en N_2 , utilizando una carga máxima de 2,5 mN. El análisis se efectuó en una zona próxima a un poro, con el objetivo de observar la distribución local de dureza en su vecindad.

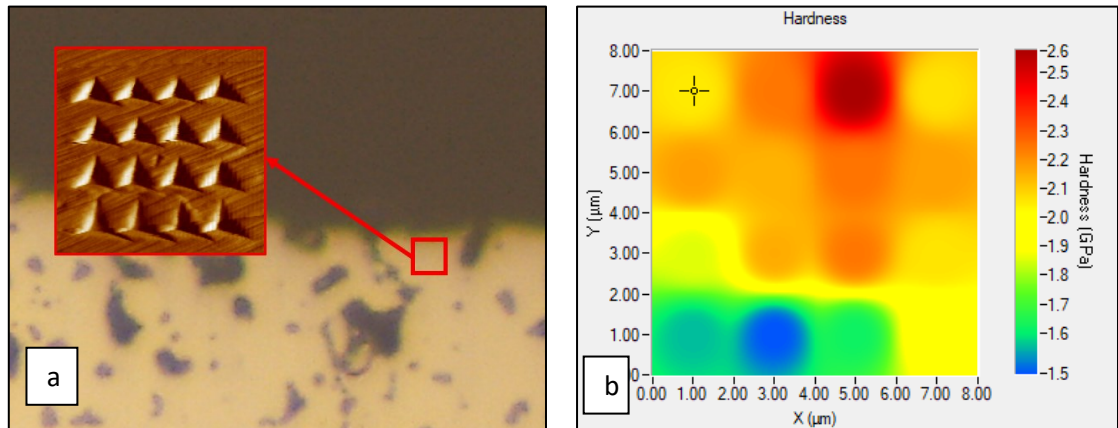


Figura 5.35 a) Configuración del área de nanoindentación; b) Distribución de la dureza (GPa).

El mapa muestra una variación local de nanodureza en el área analizada. La dureza promedio fue de 2,04 GPa. Este resultado sugiere heterogeneidad mecánica local en la vecindad del poro; sin embargo, por sí solo no permite confirmar un endurecimiento asociado directamente al tratamiento termoquímico.

5.4.3.2 Nanoindentación

El análisis de nanoindentación se realizó en muestras $M_{i,1}$, considerando condiciones sinterizadas en S7 y tratadas termoquímicamente en N3. De acuerdo con la norma ISO 14577-1 [25], la exactitud del ensayo depende del estado superficial de la muestra. En la probeta nitrurada, el equipo no registró mediciones estables con la carga utilizada para las muestras sinterizadas, por lo que fue necesario emplear cargas mayores. Debido a esto, los resultados se presentan separadamente para las condiciones sinterizada y nitrurada.

a) Piezas sinterizadas

En la Figura 5.36 se comparan las mediciones de nanodureza realizadas en muestras $M_{0,1}$ y $M_{70,1}$ sinterizadas. Ambas fueron ensayadas con cargas del orden de 3 mN, por lo que permiten comparar el efecto de la porosidad sobre la respuesta local del material.

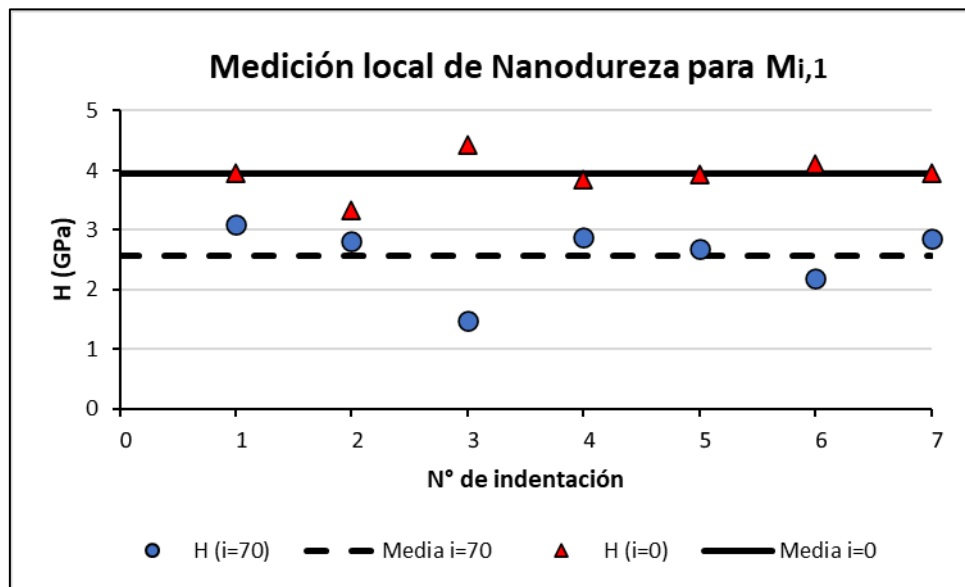


Figura 5.36 Ensayo realizado a muestras sinterizadas $M_{i,1}$. Con $i = 0$ y 70.

La muestra $M_{0,1}$ presentó una nanodureza promedio de 3,94 GPa, mientras que la espuma $M_{70,1}$ registró valores menores. Esta disminución se atribuye al efecto de la porosidad, debido a la mayor heterogeneidad de defectos y discontinuidades presentes en la superficie ensayada.

b) Pieza nitrurada

En la figura 5.37 se presenta la región analizada y la disposición de las mediciones de nanoindentación realizadas en la espuma $M_{70,1}$. Los perfiles 1 y 2 se efectuaron desde la vecindad del poro hacia la matriz, mientras que el perfil 3 correspondió a mediciones aleatorias dentro de la misma zona. Para estos

perfiles se emplearon cargas mayores que en las muestras sinterizadas, con valores medios de 10,23 mN, 8,15 mN y 8,17 mN, respectivamente.

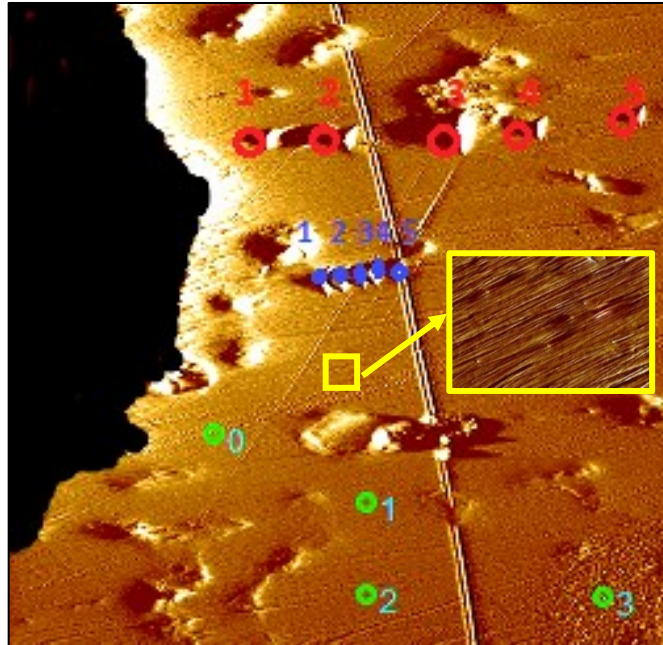
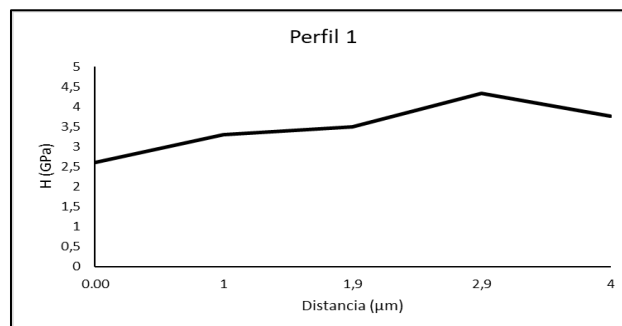


Figura 5.37 Disposición de las mediciones de nanoindentación en la espuma $M_{70,1}$: perfiles 1, 2 y 3, en azul, rojo y verde, respectivamente, y región analizada delimitada en amarillo.

En la figura 5.38 se presentan los valores de nanodureza obtenidos para cada perfil evaluado.



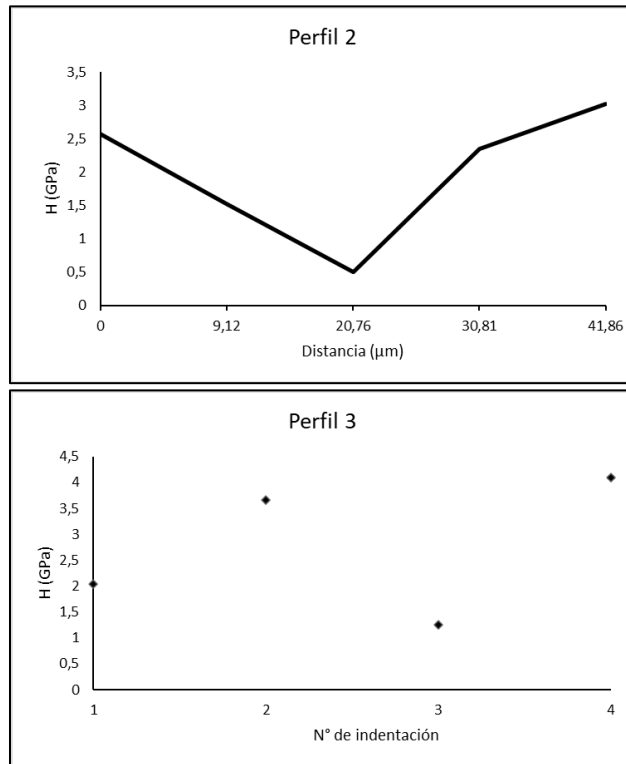


Figura 5.38 Valores de nanodureza obtenidos en perfiles de nanoindentación realizados en la vecindad del poro inducido.

Los resultados muestran una dispersión apreciable entre mediciones, tanto en los perfiles dirigidos poro–matriz como en las indentaciones aleatorias. Esto sugiere que, en la condición nitrurada, la respuesta local está condicionada por la heterogeneidad microestructural y superficial de la región analizada. En consecuencia, el ensayo permitió identificar variaciones locales de nanodureza, pero no evidenció un gradiente de endurecimiento en función de la distancia al poro.

5.4.3.3 Ensayo Vickers

El análisis se separó en dos partes: primero se comparó la microdureza de la matriz en función de la porosidad y del tratamiento termoquímico;

posteriormente, se evaluó la microdureza en la vecindad de un poro inducido en espumas $M_{70,1}$ sinterizadas y tratadas termoquímicamente.

a) Microdureza en la matriz

En la Figura 5.39 se presentan los valores promedio de microdureza Vickers medidos en la matriz de las muestras $M_{i,1}$, con $i = (0, 50, 70)$. Las mediciones individuales empleadas para obtener estos promedios se presentan en el Anexo D.

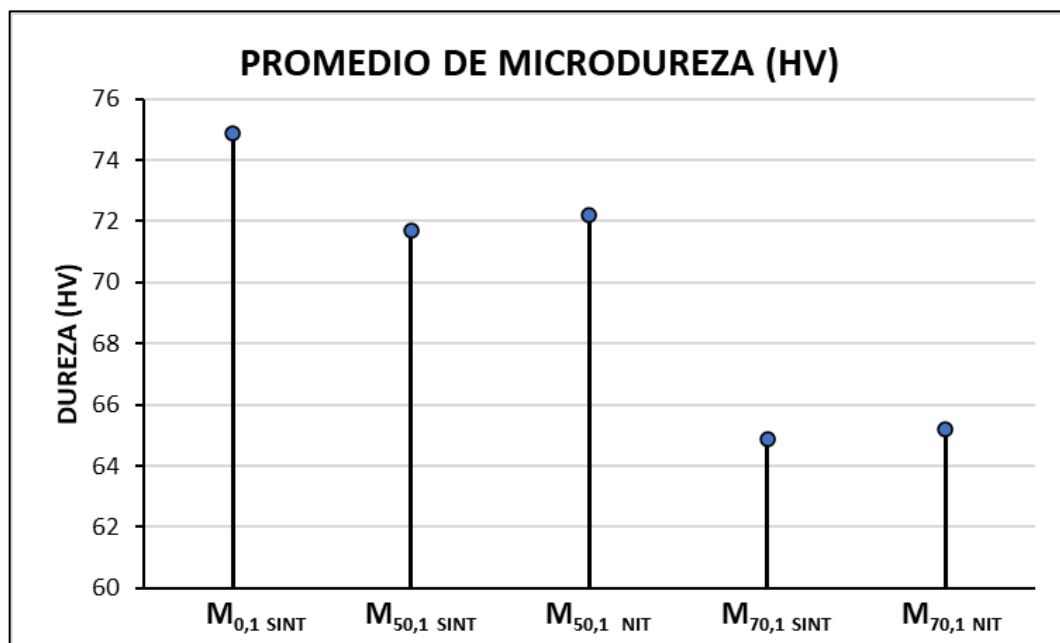


Figura 5.39 Promedio de las mediciones efectuadas en la matriz de cada muestra.

Los resultados muestran una disminución de la microdureza promedio al aumentar la porosidad. Esta tendencia se atribuye a la mayor heterogeneidad de las espumas, donde la presencia de porosidad y discontinuidades cercanas a la zona indentada puede afectar la respuesta local medida. Al comparar las condiciones sinterizada y nitrurada, se observan variaciones leves en los valores

promedio; sin embargo, estas diferencias no permiten establecer un endurecimiento generalizado de la matriz. Por lo tanto, este análisis se considera principalmente como una referencia de la respuesta promedio de la matriz en función de la porosidad.

b) Microdureza en las vecindades de un poro inducido

En la figura 5.40 se presentan los valores promedio de microdureza Vickers medidos en la vecindad de poros inducidos para espumas $M_{70,1}$, en condición sinterizada y nitrurada. Las mediciones individuales y la zona ensayada en la muestra nitrurada se presentan en el Anexo D.

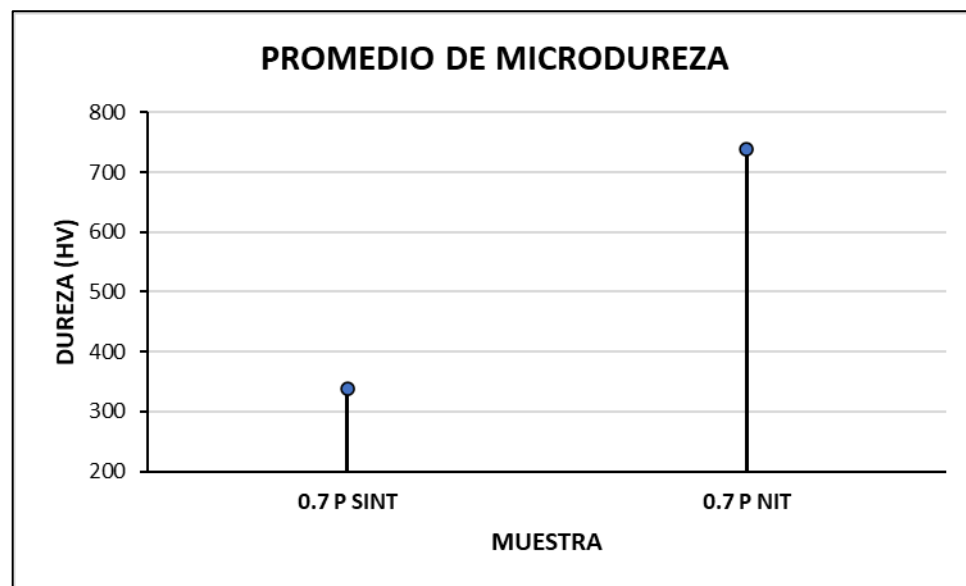


Figura 5.40 Microdureza Vickers promedio en vecindades de un poro inducido en espumas $M_{70,1}$, en condición sinterizada y tratada termoquímicamente.

La microdureza Vickers promedio medida en la vecindad del poro fue de $338,8 \pm 158,7$ HV para la condición sinterizada y de $738,6 \pm 310,8$ HV para la condición nitrurada, considerando cinco indentaciones en cada caso.

El aumento de microdureza Vickers en la vecindad del poro respalda de manera complementaria una modificación local después del tratamiento termoquímico, en concordancia con lo planteado en la hipótesis. Sin embargo, este resultado no permite establecer con certeza el mecanismo responsable del endurecimiento, debido a que la caracterización principal no permitió confirmar de manera concluyente las fases formadas mediante DRX ni resolver un perfil de nanodureza asociado al tratamiento. Por ello, el resultado se interpreta como evidencia local de endurecimiento, quedando pendiente una validación microestructural y mecánica de mayor resolución espacial.

6. CONCLUSIONES

1. La modelación termodinámica y difusiva del sistema Fe–N permitió establecer una base técnica para la definición de las condiciones del tratamiento termoquímico, orientando la selección de temperatura, tiempo y atmósfera de trabajo. En este sentido, la simulación constituyó una herramienta útil para acotar experimentalmente el problema y sustentar la ruta de nitruración interna evaluada en esta memoria.
2. La técnica de espacio reservante permitió obtener materiales porosos de base Fe y Fe–Nb con una geometría y una conectividad de poros adecuadas para las etapas posteriores del estudio. Asimismo, los resultados del conformado y de la sinterización mostraron que el control de la temperatura de descomposición del espaciador y de la atmósfera de proceso resulta determinante para preservar la geometría de las espumas, favorecer la obtención de porosidad abierta y minimizar la oxidación superficial.
3. Desde el punto de vista de la ingeniería experimental, el trabajo permitió implementar y contrastar distintas configuraciones para las etapas de impregnación y nitruración, identificando sus principales limitaciones operacionales. En particular, se observó que la impregnación en vacío requiere mejoras para lograr un llenado más homogéneo de la red porosa, mientras que la nitruración demanda un control más estricto de la atmósfera y del almacenamiento previo de las muestras, con el fin de reducir la oxidación superficial y otros defectos asociados al proceso.
4. La caracterización posterior al tratamiento mostró señales compatibles con fases ricas en nitrógeno, particularmente Fe_3N en la muestra nitrurada en Nabertherm y NbN como asignación preliminar en las muestras Fe–Nb tratadas en Carbolite E2. Sin embargo, debido a la baja intensidad de algunas reflexiones y a la presencia de señales no determinadas, la

identificación de fases secundarias no fue concluyente. En este sentido, no se descarta la contribución de otras fases asociadas al sistema Fe–Nb–C–N, por lo que los resultados de DRX deben interpretarse como evidencia compatible, pero no definitiva, de formación de fases ricas en nitrógeno.

5. Finalmente, la ruta evaluada permitió conformar espumas de Fe y Fe–Nb mediante la técnica de espacio reservante por pulvimetalurgia, impregnarlas con agentes nitrurantes y aplicar el tratamiento termoquímico posterior, por lo que se establece su factibilidad preliminar. En relación con la hipótesis, el aumento de microdureza Vickers en la vecindad del poro respalda una modificación local de dureza después del tratamiento. No obstante, no fue posible establecer de forma concluyente el mecanismo responsable del endurecimiento, debido a las limitaciones de la caracterización por DRX y a que no se resolvió un perfil de nanodureza asociado al tratamiento. Por ello, la hipótesis se considera parcialmente respaldada en términos de dureza local, quedando pendiente una validación microestructural y mecánica de mayor resolución.

6.1 Trabajo futuro

Se recomienda profundizar la caracterización microestructural de las zonas próximas a los poros, con énfasis en la identificación de fases ricas en nitrógeno y fases secundarias asociadas al sistema Fe–Nb–C–N. Para ello, se propone complementar la difracción de rayos X con análisis mediante refinamiento Rietveld, y, evaluar técnicas complementarias como XPS o TEM para estudiar con mayor resolución la composición y naturaleza de las fases presentes.

Para verificar el endurecimiento local asociado al tratamiento termoquímico, se propone realizar perfiles de nanoindentación desde la vecindad del poro hacia la matriz. Esta caracterización debe acompañarse de una preparación superficial controlada, aplicando el esquema de pulido definido sobre las zonas ensayadas, de modo que la calidad superficial permita resolver con mayor claridad un posible gradiente de endurecimiento.

Finalmente, se recomienda evaluar el comportamiento macromecánico de probetas sinterizadas y tratadas termoquímicamente mediante ensayos de tracción y compresión. Esto permitiría relacionar la respuesta local de dureza con el comportamiento mecánico global de las espumas, particularmente en términos de resistencia y deformación.

Adaptación de un horno mufla para sinterización

De manera paralela al desarrollo experimental de esta memoria, se adaptó un horno mufla para realizar tratamientos térmicos en atmósfera controlada. Esta actividad respondió a la limitación asociada a la falta de un equipo de sinterización operativo en el laboratorio. Aunque el sistema adaptado no fue empleado en la metodología experimental aplicada en este trabajo, su desarrollo constituye una capacidad disponible para estudios posteriores en espumas metálicas obtenidas por pulvimetalurgia.

El sistema considera elementos para control de flujo gaseoso, vacío, refrigeración y manejo de gases, orientados a mejorar el control de las condiciones de sinterización. La configuración general se presenta en la Figura 6.1, mientras que la Figura 6.2 muestra el horno mufla con los elementos funcionales instalados.

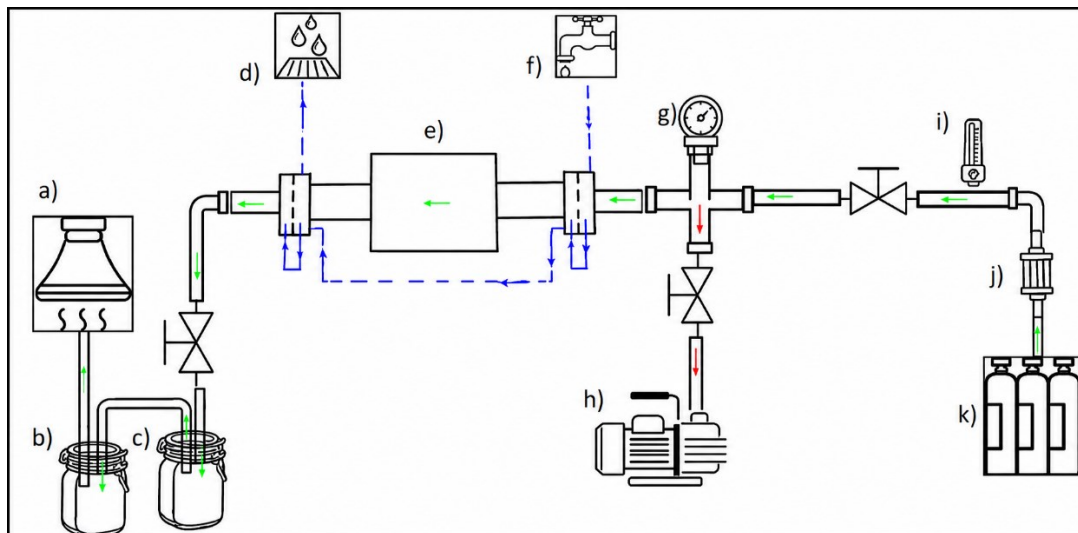


Figura 6.1 Esquema de sinterización propuesto para adaptación del horno mufla.

Los componentes principales en el esquema de sinterización son: a) Extractor de gas, b) Trampa de líquidos, c) Trampa de burbujas, d) Desagüe de agua, e) Horno tubular, f) Fuente de agua, g) Manómetro, h) Bomba de vacío, i) Flujómetro, j) Trampa de oxígeno, y k) Fuente de gas.

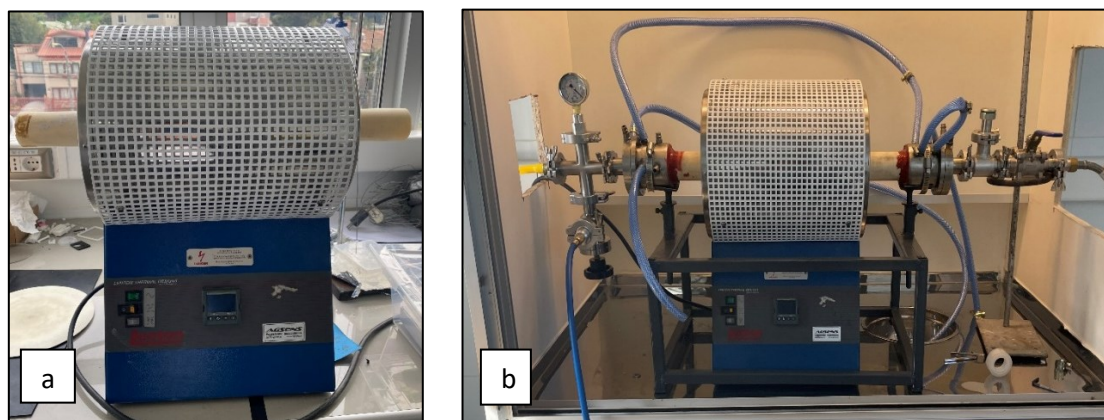


Figura 6.2 a) Horno mufla adaptado tras la instalación del tubo de alúmina y resistencia; b) Horno con sistemas funcionales instalados.

Para su incorporación en trabajos posteriores, se requiere validar experimentalmente el funcionamiento del sistema mediante ciclos térmicos de prueba, verificando estabilidad térmica, hermeticidad, control de atmósfera y repetibilidad del proceso. Una vez validado, este equipo permitiría evaluar ciclos de sinterización y nitruración bajo condiciones más controladas, reduciendo la dependencia de infraestructura externa y favoreciendo la reproducibilidad del procesamiento de espumas Fe y Fe–Nb.

7. REFERENCIAS

- [1] Nimmo, J. R. *Porosity and Pore Size Distribution*. En: Hillel, D. (ed.), *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Elsevier, 2004.
- [2] Irausquín Castro, I. A. *Caracterización mecánica de espumas (Tesis doctoral)*. Sección 2.1: definición de sólidos celulares y densidad relativa.
- [3] Ji, S., Gu, Q., Xia, B. *Porosity dependence of mechanical properties of solid materials*. *Journal of Materials Science*, 41, 1757–1768, 2006.
- [4] Ghanbarian, B. et al. *Tortuosity in Porous Media: A Critical Review*. *Soil Science Society of America Journal*, 2013.
- [5] Haynes, R. “Effects of porosity on the tensile strengths of sintered irons.” *Metal Powder Report*, vol. 46, pp. 49–51, 1991.
- [6] Haynes, R. “Effect of porosity content on the tensile strength of porous materials.” *Powder Metallurgy*, vol. 14, no. 27, pp. 64–70, 1971.
- [7] Goodall, R. *Porous metals—foams and sponges*. En: *Advances in Powder Metallurgy* (Woodhead Publishing, 2013).
- [8] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [9] Liu, P.S.; Chen, G.F. *Porous Materials: Processing and Applications*. Butterworth–Heinemann, Elsevier, 2014.
- [10] Bram, M.; Stiller, C.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D.; Baur, H. “High-Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts.” *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 196–199.
- [11] Bakan, H.I. “A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel.” *Scripta Materialia* 55 (2006) 203–206.
- [12] Mondal, D.P.; Jain, H.; Das, S.; Jha, A.K. “Stainless steel foams made

through powder metallurgy route using NH_4HCO_3 as space holder.” *Materials & Design*, vol. 88, pp. 430–437, 2015.

[13] Robert, F. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. Springer, 1990.

[14] Natarajan, S. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, 2015.

[15] Jacob, K.T.; Verma, R.; Mallya, R.M. “Nitride synthesis using ammonia and hydrazine—a thermodynamic panorama.” *Journal of Materials Science* 37, 4465–4472 (2002).

[16] Neves, G.O.; Paz, G.; Araya, N.; Binder, C.; Klein, A.N. “Reinforced pores in porous steels obtained with matrix soluble space holders.” *MRS Advances* 4, 2959–2967 (2019).

[17] Maslyuk, V.A.; Sosnovskii, L.A.; L’Vova, G.G.; Prilutskii, É.V.; Kurovskii, V.Y.; Mamonova, A.A. “Internal nitration in iron-chromium (manganese) nitride powder systems.” *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 48, 38–41 (2009).

[18] Sanhueza, J.P. et al. “Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel: Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA.” *Materials Chemistry and Physics*, 2017.

[19] Sheleg, V.K.; Sabich, N.V. “Effect of the method of production of porous powder metallurgy materials on their capillary properties.” *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 35(11–12), 626–630 (1996).

[20] Timm Bonow, V.; Stefani Maciel, D.; Zimmer, A.; Zimmer, C.G. “Nitriding in low carbon steels using non-toxic salt baths.” *Revista Liberato* 1, 177–186 (2019).

[21] Park, S.H.; Cho, Y.H.; Choi, M.; Choi, H.; Kang, J.S.; Um, J.H.; Choi, J.W.; Choe, H.; Sung, Y.E. “Nickel-nitride-coated nickel foam as a counter electrode for dye-sensitized solar cells.” *Surface & Coatings Technology* 259, 560–569 (2014).

- [22] Mutlu, I. "Sinter-coating method for the production of TiN-coated titanium foam for biomedical implant applications." *Surface & Coatings Technology* 232, 396–402 (2013).
- [23] Araya, N. *Effect of the characteristics of pores and solid lubricant on the tribological behaviour of sintered steel impregnated with graphite. Tesis doctoral, UFSC (2020).*
- [24] Motz, C.; Pippan, R. "Mechanical and Fracture Mechanical Behaviour of Metallic Foams." *Journal of the Mechanical Behavior of Materials* 19, 347–354 (2011).
- [25] ISO 14577-1:2015. *Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method.* Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2015.
- [26] Panin, V.E.; Polyakov, V.V.; Syrov, G.V.; Fadeev, A.V. "Evolution of mechanisms of plastic deformation in porous metals." *Russian Physics Journal* 39, 92–96 (1996).
- [27] Chawla, N.; Deng, X. "Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels." *Materials Science and Engineering A* 390, 98–112 (2005).
- [28] J. A. Bearden, *X-Ray Wavelengths, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards* 14, 1967.
- [29] Guerra, C.; Aguilar, C.; Guzmán, D.; Arancibia, M.; Rojas, P.A.; Lascano, S.; Perez, L. "Production and characterisation of mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Mn alloys foams for biomedical applications." *Powder Metallurgy* 58, 12–15 (2015).
- [30] H. E. Swanson, R. K. Fuyat y G. M. Ugrinic, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, National Bureau of Standards Circular* 539, Vol. IV, 1955.
- [31] International Union of Crystallography, "Bragg's law," *Online Dictionary of Crystallography*.

[32] International Organization for Standardization. (2008). Representation of results of particle size analysis-Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology (ISO Standard No. 9276-6:2008). Geneva, Switzerland: ISO.

[33] ASTM International. (2025). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size (ASTM Standard No. E112-25). West Conshohocken, PA: ASTM International.

ANEXO A.

Caracterización química y cálculos de preparación de mezclas

Tabla A1 Densidades teóricas de las mezclas de polvos.

Densidad de Fe (g/cm ³)	Densidad de Nb (g/cm ³)	X _{Nb}	X _{Fe}	Densidad de aleación (g/cm ³)
7,874	8,57	0,05	0,95	7,9061
		0,1	0,9	7,9385

Tabla A2 Composición química de los polvos y las cantidades correspondientes de cada componente.

Comp. Química (%p/p)	Y (g)	X (g)	masa Fe (g)	masa C (g)
Fe–5%Nb–0,2%C	5	7,623	92,177	0,2
Fe–10%Nb–0,2%C	10	15,244	84,556	0,2

Tabla A3 Parámetros teóricos para probetas sin porosidad inducida.

Diámetro [mm]	8	Diámetro [mm]	13
Volumen [cm ³]	0,50265	Volumen [cm ³]	1,32732
	Masa [g]		Masa [g]
Fe	3,9579		10,4513
Fe–5%Nb	3,9740		10,4939
Fe–10%Nb	3,9903		10,5370

Tabla A4 Promedios de las mediciones de altura (h), diámetro (D) y masa (m) para cálculo del volumen de probetas en su estado verde y sinterizado.

	Verde				Sinterizado			
	h (mm)	D (mm)	V (cm ³)	m (g)	h (mm)	D (mm)	V (cm ³)	m (g)
Fe	10,06	8,14	0,5235	3,546	10,05	8,1	0,5179	3,544
Fe– 5%Nb	10,09	8,16	0,5275	3,581	10,01	8,14	0,5209	3,58
Fe– 10%Nb	10,11	8,18	0,5314	3,609	10,01	8,14	0,5209	3,607

Tabla A5 Densidades y densidad relativa, determinadas en verde y sinterizadas para cada $M_{0,j}$.

	Densidad verde [g/cm ³]	Densidad relativa verde	Densidad sinterizada [g/cm ³]	Densidad relativa sinterizada
Fe	6,773	0,8602	6,843	0,8691
Fe–5%Nb	6,789	0,8587	6,873	0,8693
Fe–10%Nb	6,791	0,8555	6,93	0,8724

Tabla A6 Masas experimentales de polvos para espumas de Fe.

$\rho_{Rel} = 0,8691$	Fe	NH ₄ HCO ₃
Densidad (g/cm ³)	7.874	1,586
%Porosidad	Masa Exp	
50	1,7362	0,3497
70	1,0417	0,4896
90	0,3472	0,6295

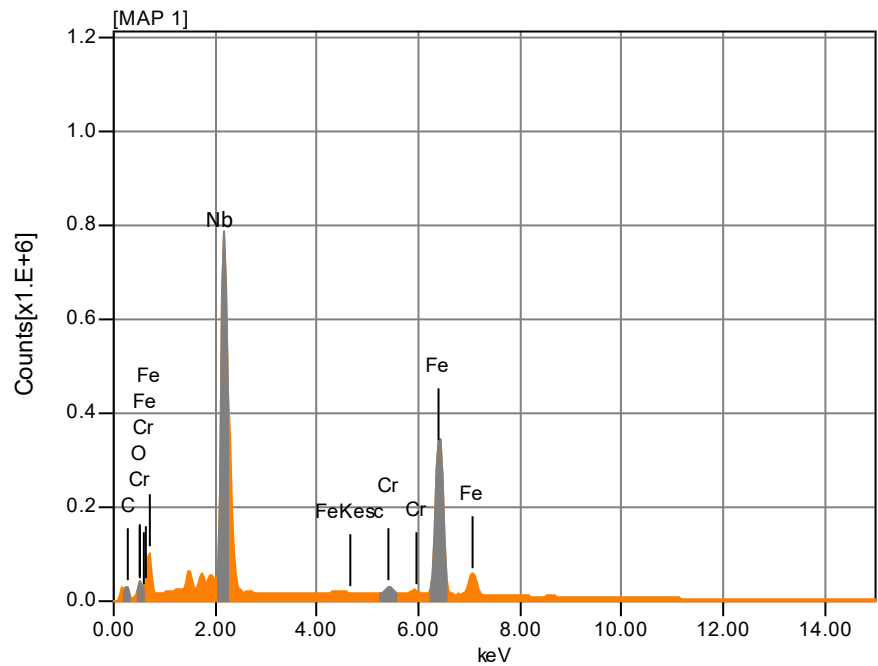
Tabla A7 Masas experimentales de polvos para espumas de Fe–5%Nb y Fe–10%Nb.

$\rho_{Rel} = 0,8693$	Fe–5%Nb	NH ₄ HCO ₃	$\rho_{Rel} = 0,8724$	Fe–10%Nb	NH ₄ HCO ₃
Densidad (g/cm ³)	7,9061	1,586	Densidad (g/cm ³)	7,9385	1,586
%Porosidad	Masa Exp (g)		%Porosidad	Masa Exp (g)	
50	1,7368	0,3484	50	1,7385	0,3473
70	1,0421	0,4878	70	1,0431	0,4863

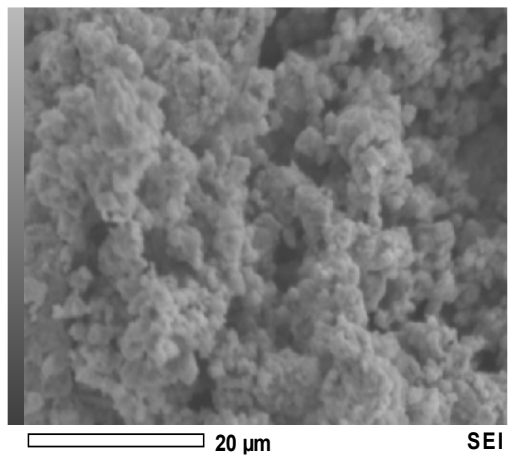
Tabla A8 Composición química de las colpas de Fe–Nb (%p/p), entregadas por el proveedor

Nb	Fe	Al	Si	Ta	P	S	C
65,60	29,40	0,60	1,70	0,08	0,17	0,01	0,11

Análisis SEM-EDS polvos de Fe-Nb



Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	6.71	26.56	0.00	511705	0.0040422	K
O	5.01	14.88	0.01	800940	0.0351734	K
Cr	0.98	0.90	0.00	789037	0.0247542	K
Fe	38.29	32.59	0.01	22125316	0.9638770	K
Nb	49.01	25.07	0.01	45622880	0.9476160	L
Total	100.00	100.00				



ANEXO B

Ecuaciones secundarias

El cálculo de la carga en kg necesaria en función del área transversal de la probeta y la presión de compactación propuesta se realizó mediante la siguiente relación

$$P = \frac{F}{A} \Rightarrow m = \frac{P \cdot \pi \cdot D^2}{4 \cdot g}$$

En donde

- F es la fuerza peso de los polvos a compactar.
- A es el área de la sección transversal del molde de compactación.
- D es el diámetro de la matriz de compactación.
- g es el módulo de la aceleración de gravedad.
- P es la presión de compactación.

ANEXO C

Complemento del trabajo con hornos.

Guía 1: Especificaciones técnicas de los hornos.

	Marca y modelo	Estado de fábrica	Especificación técnica
Horno 1	GT advanced technologies modelo HP20-4560-20	1. Cámara de reacción y matriz de compactado. 2. Sistema de atmósfera con flujómetro y conexiones de entrada y salida de gases. 4. Sistema de calentamiento y termocupla. 3. Sistema de enfriamiento. 4. Sistema electrónico. 5. Sistema de control de presión. 6. Trampa de oxígeno.	Equipo diseñado para realizar prensado en caliente. La cámara de reacción tiene un diseño vertical y está fabricada de grafito. En su funcionamiento como horno, las temperaturas y tiempo de tratamiento fueron controladas mediante el panel electrónico.
Horno 2	Carbolite Gero FHA 13/50/200. TC-type: S	1. Sistema de calentamiento y termocupla. 2. Sistema electrónico.	La cámara de reacción es un tubo de alúmina con un diseño horizontal. Los parámetros de tiempo de tratamiento, temperaturas de isothermas y velocidad de calentamiento, son ingresados de manera digital y controladas por el sistema electrónico.
	Nabertherm N° 285745	1. Sistema de calentamiento. 2. Sistema electrónico.	La cámara de reacción es un tubo de alúmina con un

Horno 3		3. Flujómetro digital.	diseño horizontal. El horno está diseñado para sinterización y su sistema electrónico permite ingresar los puntos (x, y) = (tiempo, T°) según el ciclo térmico propuesto.
------------	--	------------------------	---

Guía 2: Metodología general del funcionamiento del horno de sinterización.

2. Condiciones de operación iniciales	✓ Limpieza del tubo. ✓ Verificación del volumen de gas protector (Argón). ✓ Montaje de muestras en crisol (es), al interior y en la zona central del horno. ✓ Sellado del horno. ✓ Encendido del sistema de enfriamiento. ✓ Cierre de todas las válvulas.
3. Control de Parámetros	✓ Encendido del horno y configuración de parámetros generales. ✓ Configuración de parámetros del ciclo térmico. ✓ Abertura de válvula de entrada de gases al horno. ✓ Inicio del tratamiento.
4. Purga y atmósfera	✓ Realización de al menos 3 ciclos de purga, verificando presión de vacío: -15 Psi, presión de atmósfera: 0 Psi y flujo de Ar: 50L/h. ✓ Abertura de válvulas de inyección de gas.
4. Tratamiento	✓ Verificación del sistema de salida de gases. Abertura a la mitad de válvula de salida de gases. Encendido de componentes como extractor. ✓ Verificación de rampa de calentamiento.

	✓ Observación del calentamiento, verificación de presiones y flujos estables.
5. Limpieza	✓ Cerrado de válvula en cilindro de gas protector y válvula de conexión al horno, al finalizar el enfriamiento. ✓ Apagado sistema de enfriamiento y de extracción de gases. Bloqueo de válvulas de inyección de gas. ✓ Abertura de horno y retiro de muestras ✓ Limpieza del tubo con alcohol etílico.

Guía 3 Metodología del funcionamiento del horno en el proceso de nitruración con atmósfera estanque. Los procedimientos 1 y 2, correspondientes a las condiciones de operación iniciales y el control de parámetros, respectivamente, se realizaron de la misma manera que en el proceso de sinterización.

5. Purga y atmósfera	✓ Realización de al menos 3 ciclos de purga, verificando presión de vacío: -15 Psi, presión de atmósfera: 0 Psi y flujo de Ar: 50L/h. ✓ Cierre de todas las válvulas. ✓ Verificación de atmósfera de Ar Estancada mediante manómetro.
4. Tratamiento	✓ Verificación de la presión durante el calentamiento y la isoterma.
5. Limpieza	✓ Al finalizar el enfriamiento, apertura de la válvula de salida de gases. ✓ Apagado sistema de enfriamiento. ✓ Abertura de horno y retiro de muestras ✓ Limpieza del tubo con alcohol etílico.

Control de la oxidación en las etapas experimentales

Debido a la alta susceptibilidad de las espumas a la oxidación, especialmente tras la sinterización, impregnación y preparación metalográfica, se implementaron medidas para minimizar el fenómeno

Almacenamiento Hermético	✓ Las probetas fueron colocadas en pequeños recipientes herméticos, acompañadas de gel de sílice granular y papel absorbente, para mantener un ambiente deshidratado. Estos recipientes, a su vez, se almacenaron idealmente en un desecador al vacío o en una cámara de guantes con atmósfera controlada.
Tratamiento termoquímico	✓ Se minimizó el tiempo entre la impregnación y el tratamiento de nitruración.
Mantenimiento de los Equipos	✓ Durante el desarrollo del proyecto, se detectaron fallas en el desecador y en la cámara de guantes del laboratorio, lo que contribuyó a la oxidación inicial de algunas muestras. Como respuesta, se implementaron mantenimientos correctivos en ambos equipos para garantizar su funcionalidad.

ANEXO D
Metodología y resultados complementarios

Complemento método de intercepto

El método de interceptos (ASTM E112) [33], consiste en superponer sobre la micrografía una serie de líneas de prueba y contar las intersecciones con los límites de grano. Con ese conteo por unidad de longitud se obtiene la longitud media de intercepto l_3 , la cual se usa para estimar el número de tamaño de grano ASTM G. Los pasos para aplicar la metodología son:

6. Se trazan n líneas de prueba en la micrografía, en distintas posiciones/orientaciones.
7. Se mide la longitud total trazada L_t y se cuenta el total de intersecciones con límites de grano P .
8. Se calcula:

$$l_3 = \frac{L_t}{P}$$

usando L_t en mm, obtenida desde la calibración: $\mu\text{m}/\text{píxel}$.

9. Conversión a tamaño ASTM G

$$G = -6,643856 \log_{10} (l_3(\text{mm})) - 3.288$$

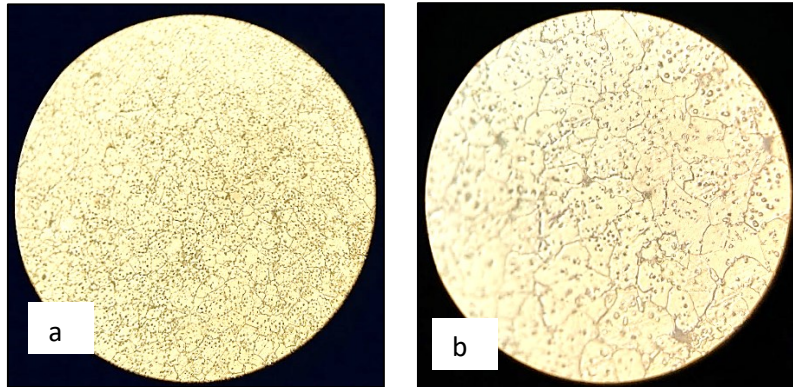


Figura D1 Granos de ferrita, se observa microporosidad del conformado.
a) objetivo 10x y b) objetivo 25x.

En la condición de 25× objetivo se obtuvo 1 división = 10 μm , y en la imagen correspondiente 100 divisiones = 1291 píxeles. Con esa calibración se calculó $\mu\text{m}/\text{píxel}$ y, por proporcionalidad de aumento, se estimó la escala para 10× objetivo.

Con el conteo de intersecciones límite de grano–línea de prueba y el cálculo de la longitud media de intercepto l_3 , el resultado declarado como una estimación del tamaño de grano es ASTM: $G \approx 4.7 \approx 5$.

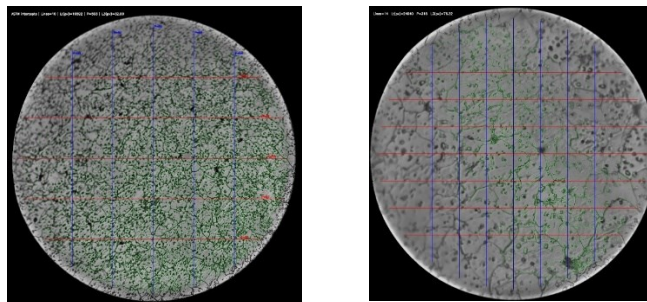


Figura D2 Trazado de líneas para método de intercepto.

Complemento estimación del tamaño de poro

Tabla D1 Estadística de poros en función de la geometría del espaciador

Imagen	n	Feret _{Max} (media ± D.E.) [μm]	Feret _{Max} (mediana) [μm]	d _{eq} (media ± D.E.) [μm]	d _{eq} (mediana) [μm]
a)	11	207 ± 77	191	161 ± 55	154
b)	8	170 ± 67	155	131 ± 40	124
c)	13	199 ± 82	196	158 ± 60	160
d)	8	197 ± 58	183	154 ± 39	137

Tabla D2 Resumen global estadístico

Métrica	Resultado
n total (poros representativos)	40
Feret máx. (media ± D.E.)	195 ± 72 μm
Feret máx. (mediana)	183 μm
Feret máx. (rango)	102–341 μm
d _{eq} (media ± DE)	153 ± 51 μm
d _{eq} (mediana)	139 μm

Complemento análisis tortuosidad

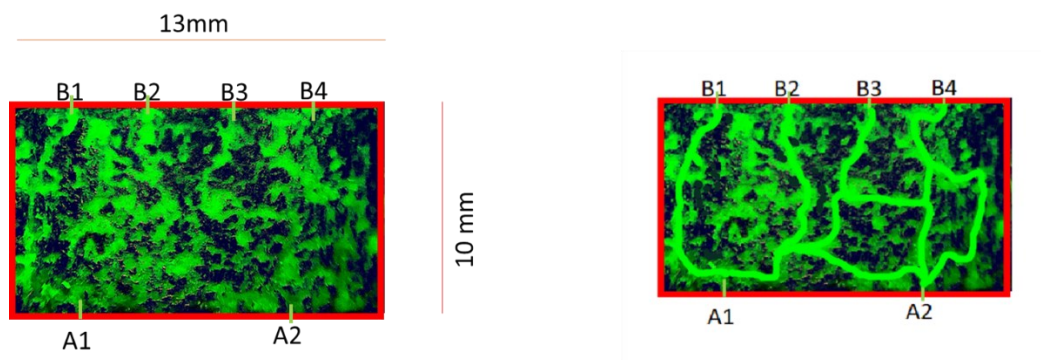


Figura D3 ESQUEMA ANÁLISIS TORTUOSIDAD LONGITUDINAL

Tabla D3 Resumen análisis de tortuosidad geométrica

Trayectoria	Tortuosidad aprox.
A1 → B1	1,18
A1 → B2	1,22
A1 → B3	1,20
A1 → B4	1,27

$A2 \rightarrow B1$	1,34
$A2 \rightarrow B2$	1,25
$A2 \rightarrow B3$	1,17
$A2 \rightarrow B4$	1,09

Complemento medición de dureza

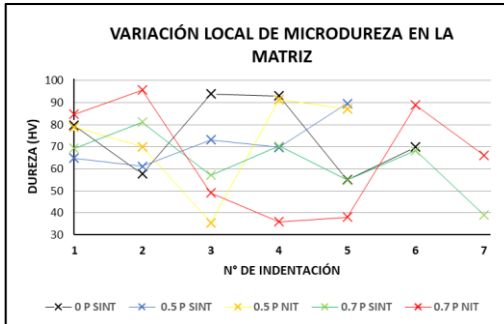


Figura D4 Mediciones locales de microdureza en la matriz de muestras $M_{i,1}$.

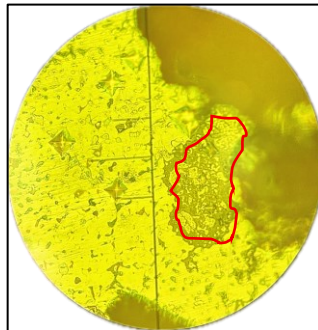


Figura D5 Zona ensayada de la espuma nitrurada $M_{70,1}$.
Se observa la vecindad del poro analizada destacada en rojo.

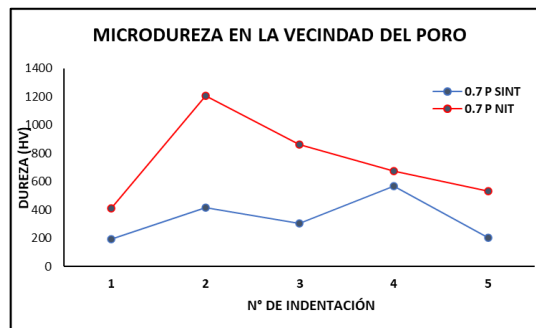


Figura D6 Mediciones de microdureza realizadas sobre la vecindad de un poro inducido para espumas con $i = 70$, en su estado sinterizado y nitrurado.

Complemento ley de Bragg

Tabla D4 Parámetros cristalográficos de ferrita

Plano	d (Å)
(110)	2,0268
(200)	1,4332
(211)	1,1702

Tabla D5 Ángulos teóricos de difracción 2θ de Fe- α en función de la radiación incidente y con $n = 1$.

Plano (hkl)	2θ (Cr-K α)	2θ (Cu-K α 1)
(110)	68.82°	44.67°
(200)	106.14°	65.03°
(211)	156.43°	82.33°