

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



SINTERIZADO DE POLVOS DE COBRE, USADOS PARA REPARAR FRACTURAS EN PIEZAS DE COBRE.

Tesis que para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

PRESENTA

AURORA MARÍA ESTRADA MURILLO

Asesores

Dr. Rafael Huirache Acuña

José Lemus Ruiz

Agosto 2012

Morelia, Michoacán México.

Agradecimientos

Tengo mucho que agradecer, primeramente a Dios por permitirme llegar hasta este momento de culminación, donde después de mucho trabajo e cumplido con este objetivo.

Agradezco también a todas las personas que estuvieron, están en el transcurso de mi recorrido de este y otros proyectos, más que nada a mi familia, a Antonio, mis amigos, mis maestros que de alguna manera ya fuera pequeña o grande lo que aportaron en mi; un conocimiento, una lección o una palabra, que me ha permitido hasta hoy ser lo que soy, y lograr lo que ahora tengo, muchas gracias.

Índice

Agradecimientos	i
Índice	ii
Glosario	iv
Relación de tablas y figuras	v
Resumen	ix
 CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	 1
 CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	 3
2.1. Historia de la metalurgia de polvos.	4
2.2. Descripción de polvos y su fabricación.	4
2.3. Caracterización de polvos.....	15
2.3.1. Forma.	16
2.3.2. Tamaño.....	16
2.3.3. Composición química.....	19
 Justificación	 22
 Objetivos	 24
 Hipótesis	 25
 CAPÍTULO III. SINTERIZADO	 26
3.1. Mecanismos de sinterizado.....	30
3.1.1. Difusión en volumen.	32
3.1.2. Difusión en límites de grano.	35
3.1.3. Difusión superficial.	37
3.1.4. Evaporación – condensación.	39
3.1.5. Flujo viscoso.	40

Facultad de Ingeniería Química	ii
--------------------------------	----

3.1.6.Flujo plástico.....	41
3.2.Etapas del sinterizado.	44
3.2.1.Etapa inicial, crecimiento del cuello.	48
3.2.2.Etapa intermedia.....	49
3.2.3.Etapa final.	52
3.3.Métodos de reparación de grietas.	54
 CAPÍTULO IV. DESARROLLO DEL TRABAJO	59
4.1. Caracterización de polvos.....	60
4.1.1. Distribución de tamaño de partícula.....	60
4.1.2. Caracterización micro-estructural.	62
4.1.3. Difracción de Rayos X.	66
4.2. Fabricación de las muestras.	68
4.2.1. Sinterizado en horno y variables del proceso.....	71
4.2.2. Caracterización de la muestra.	73
4.2.3. Metalografía.	74
 CAPÍTULO V. RESULTADOS	76
5.1. Caracterización de los materiales de inicio.	76
5.2. Efectos de la sinterización.	80
5.3. Análisis.	90
 CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	92
 CAPÍTULO VII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA FUTURO	93
 CAPÍTULO VIII. BIBLIOGRAFÍA	94
 APENDICE A	96

Glosario

Acicular. En forma de aguja.

Ángulo diedro. Un ángulo diedro es cada una de las dos partes del espacio delimitadas por dos semiplanos que parten de una arista común. Es un concepto geométrico ideal, y sólo es posible representarlo parcialmente, como dos rectángulos con un lado común, que simbolizan dos semiplanos.

Aniquilación vacante. Deterioro grave del estado o de la condición de algo en este caso los espacios que dejan los átomos en las celdas unitarias.

Atomización. Pulverización de líquidos.

Atrición. Pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre partículas.

Colimado. A partir de un foco luminoso convertir un haz de luz en rayos paralelos.

Deposición. Dejar, separar, apartar de sí. Quitar algo del lugar en que está.

Dispersoides. Sistema coloidal en el que una sustancia se dispersa en forma de partículas en un medio que puede ser gaseoso, líquido o sólido.

Embalar. Envolver un objeto o ponerlo en una caja para transportarlo con seguridad.

Grano. Aquella estructura de segunda fase conformada por la aglomeración de celdas unitarias las cuales están constituidas por átomos. Los metales de grano pequeño tienen mayor resistencia a la tracción, mayor dureza y se distorsionan menos durante el temple, así como también son menos susceptibles al agrietamiento. Los aceros de grano grande son más dúctiles.

Inclusiones. **1** Introducción de una cosa en el interior de otra o dentro de sus límites. **2** Proceso mediante el cual una persona o cosa pasan a formar parte de un conjunto.

Relación de tablas y figuras

Figuras

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	3
<i>Figura.2.1.Micrografías electrónicas de barrido de producción de polvos preparados por técnicas mecánicas.</i>	<i>5</i>
<i>Figura.2.2.Mecanismo de ruptura y reducción de tamaño de partículas.</i>	<i>6</i>
<i>Figura.2.3.Molino de bolas de alta energía tipo “Planetario”</i>	<i>7</i>
<i>Figura.2.4.Una vista de aleación mecánica donde la rotación del impulsor agita un tanque lleno de partículas.</i>	<i>8</i>
<i>Figura.2.5.Una operación de la celda electrolítica para la deposición de polvo..</i>	<i>9</i>
<i>Figura.2.6.La estructura porosa de un polvo producido por reducción de óxido.</i>	<i>10</i>
<i>Figura.2.7.Partículas esféricas producidas mediante atomización</i>	<i>12</i>
<i>Figura.2.8.Unidad comercial de atomización con gas</i>	<i>12</i>
<i>Figura.2.9.El proceso de atomización de agua, donde una corriente de metal fundido se desintegró por chorros de agua múltiples.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura.2.10.Un bosquejo de los cuatro posibles mecanismos de generación de partículas asociadas a atomización de agua.</i>	<i>14</i>
<i>Figura.2.11.Atomización centrífuga por electrodo giratorio..</i>	<i>14</i>
<i>Figura.2.12.a)Telurio molido de forma acicular, b)aleación de hierro atomizado en atmósfera de argón de forma esférica, c)Tungsteno, reducido bajo gas agregados poligonales,d)Estaño</i>	

<i>atomizado en aire de forma redondeada y alargada, e)aleación de hierro atomizada por centrifugado de forma esférica, f)Estaño de forma de hojuelas.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura.2.13.Dispersión de luz que permite detectar el tamaño del núcleo atómico.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura.2.14.Factor de empaquetamiento.</i>	<i>19</i>
<i>Figura.2.15.Redes de Bravais.</i>	<i>21</i>

CAPÍTULO III. SINTERIZADO26

<i>Figura.3.1.La definición de tamaño de cuello X/D en términos de dos partículas en sinterización geométrica.</i>	<i>28</i>
<i>Figura.3.2.Las dos esferas son un modelo de sinterización</i>	<i>31</i>
<i>Figura.3.3.Mecanismos de transporte de superficie para proporcionar el crecimiento del cuello</i>	<i>32</i>
<i>Figura.3.4.Diversas posibilidades del proceso por difusión de volumen, ilustrado en estas dos partículas de un modelo de sinterización.</i>	<i>33</i>
<i>Figura.3.5.Pre-resultados,engrosamiento de las concentraciones de vacantes en diferentes equilibrios con poros de tamaños distintos.</i>	<i>34</i>
<i>Figura.3.6.Dibujo esquemático de la estructura de un límite de grano.</i>	<i>36</i>
<i>Figura.3.7.Eschema de una superficie libre como se ha construido</i>	<i>39</i>
<i>Figura.3.8.En la etapa final de la sinterización.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura.3.9.Datos de viscosidad de flujo de sinterización para las esferas de vidrio¹⁹</i>	<i>41</i>
<i>Figura.3.10.Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre partículas.</i>	<i>45</i>
<i>Figura.3.11.Evidencia de la rotación de las partículas</i>	<i>46</i>
<i>Figura.3.12.La densificación conduce a la rotación de granos y a la formación retardada de nuevos contactos</i>	<i>47</i>
<i>Figura.3.13.Estructuras bidimensionales de sinterización que consisten en esferas de cobre inicialmente presinterizadas.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura.3.14.Modelo de dos esferas sinterizando, donde dos partículas tienen un diámetro D y un cuello de unión con un diámetro X y un ángulo diedro ϕ en la aparición del límite de grano con la superficie de partícula.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura.3.15.Esbozo Tridimensional de una porción pequeña de espacio de los poros</i>	<i>50</i>

<i>Figura.3.16.Red estructural de poros en la etapa intermedia de sinterización altamente interconectados con poros cilíndricos en los bordes de los granos del tetradecaedro..</i>	50
<i>Figura.3.17.Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados.</i>	51
<i>Figura.3.18.Variación en la fracción de poros cerrados y abiertos vs. la porosidad total del UO_2 sinterizado a $1400^{\circ}C^{29}$.</i>	52
<i>Figura.3.19.Secuencia de pasos que conducen al aislamiento de los poros y esferoidización en la etapa final de sinterización.</i>	53
<i>Figura.3.20.Máxima dureza obtenida para tasas de enfriamiento elevadas en función del porcentaje de carbono del acero.</i>	55

CAPÍTULO IV. DESARROLLO DEL TRABAJO59

<i>Figura 4.1.Cobre comercial</i>	59
<i>Figura 4.2.Coulter LS100, para determinar la distribución de partícula</i>	61
<i>Figura.4.3.Lugar donde se depositan las muestras en el MEB y donde son observadas.</i>	66
<i>Figura.4.4.Equipo para difracción de Rayos X</i>	67
<i>Figura.4.5.Barra de cobre sin ranura</i>	68
<i>Figura.4.6.Piezas de cobre con ranuras provocadas</i>	68
<i>Figura.4.7.Cortador, para realizar grieta inducida.</i>	69
<i>Figura.4.8.Papel encerado para depositar los polvos en la grieta inducida.</i>	71
<i>Figura.4.9.Horno y herramientas para llevar a cabo la sinterización</i>	71
<i>Figura.4.10.Ciclo Térmico usado en el sinterizado</i>	72
<i>Figura.4.11.Equipo con el cual se corto la muestra</i>	74
<i>Figura.4.12.Papel lija de diferentes gramos.</i>	75
<i>Figura.4.13.Herramientas para la preparación metalográfica de las muestras.</i>	75

CAPÍTULO V. RESULTADOS76

<i>Figura.5.1.Distribución de las partículas menores a $40\mu m$ y de $40-63\mu m$.</i>	77
<i>Figura.5.2.Micrografías de MEB de polvos menores a $40\mu m$</i>	77
<i>Figura.5.3.Polvos observados en MEB con tamaños de entre $40-63\mu m$.</i>	78
<i>Figura.5.4.Acercamiento a partículas, permitiendo una vista mejor de los límites de grano.</i>	78

<i>Figura.5.5.Picos característicos de Cu, en Rayos X. Dando un 99% de pureza.</i>	79
<i>Figura.5.6.Como se demuestra en la siguiente gráfica, presenta la característica de cada uno de estos polvos para densificar por unidad de tiempo.</i>	80
<i>Figura.5.7.Densificación después de la sinterización.</i>	81
<i>Figura.5.8.Pieza F, a 950°C con polvos menores a 40µm.</i>	83
<i>Figura.5.9.Características de la pieza B a 1000°C con polvos menores a 40µm.</i>	84
<i>Figura.5.10.Características de la pieza D a 1050°C con polvos menores a 40µm.</i>	85
<i>Figura.5.11.Formación de cuellos de partículas</i>	85
<i>Figura.5.12.Característica de la pieza E a 950°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	86
<i>Figura.5.13a.Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	87
<i>Figura.5.13b.Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	87
<i>Figura.5.13c.Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	88
<i>Figura.5.14a.Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	88
<i>Figura.5.14b.Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	89
<i>Figura.5.14c.Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.</i>	89

Tablas

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	3
Tabla 2.1.Métodos típicos de producción de varios polvos metálicos.	15
Tabla.2.2.Características para determinar Número de Coordinación.	20
CAPÍTULO III. SINTERIZADO	26
Tabla 3.1. Clasificación de las etapas de sinterizado	29
CAPÍTULO IV. DESARROLLO DEL TRABAJO	59
Tabla 4.1. Características de la muestra antes de la ranura	69
Tabla 4.2. Características de la muestra después de la ranura.	70
Tabla 4.3. Condiciones de cada muestra en el proceso de sinterización	73
CAPÍTULO V. RESULTADOS	76
Tabla 5.1 Porcentaje de densificación de los polvos en la reparación, después de la sinterización	82

Resumen

La sinterización es un tratamiento térmico, normalmente se utiliza para producir piezas de diferentes tipos de polvos; es un fenómeno que ha sido estudiado desde los años 50. Los mecanismos y las vías de difusión de diversos materiales ya se han establecido. Sin embargo, el uso de polvos de sinterización para reparar grietas en materiales sólidos rara vez se había estudiado. El objetivo de este trabajo es estudiar la sinterización en estado sólido de polvos de cobre, rellenar grietas artificiales en una barra de cobre sólido. La sinterización se lleva a cabo en un horno eléctrico en atmósfera de hidrógeno a diferentes temperaturas, desde 950 hasta 1050°C en intervalos. El polvo usado para rellenar grietas es un polvo comercial de cobre atomizado con un tamaño de partícula amplia distribución 0-63 micras. La sinterización de las partículas ha sido evaluada en el límite de la barra sólida y en el centro de la grieta por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se observó que las partículas sinterizan bien en la superficie de la pared de la grieta artificial. Hay también una mayor densificación alcanzada por las partículas más pequeñas y a altas temperaturas de sinterización crea defectos en el interior de la grieta. Estos defectos son consecuencia de la sinterización de las paredes y las partículas, los límites y los cuellos de las partículas se desarrollaron durante el ciclo térmico pero pueden ser desprendidos o separados por la mayor tensión generada durante el más alto nivel de densificación.

o *ABSTRACT*

Sintering is a thermal treatment normally used to produce parts from different types of powders and it's a phenomenon that had been studied since the 50's. Mechanisms and diffusion paths for several materials have already been established. However, the use of sintering powders to repair fissures on solid materials had rarely been studied. The aim of this work is to study the solid state sintering of copper powders filling artificial cracks in a bar of solid copper. Sintering is carrying out in an electrical furnace under hydrogen atmosphere at different temperatures, from 950 to 1050°C. The powder used to fill cracks is a commercial atomized copper powder with a wide particle size distribution 0-63 μm . Sintering of particles have been evaluated at the boundary of the solid bar and at the center of the crack by scanning electronic microscopy (SEM). It was observed that particles sintered well on the wall's surface of the artificial crack. Larger densification reached by the smaller particles and higher sintering temperatures creates defects inside the crack. Those defects are consequence of the constrain sintering and the necks developed during the thermal cycle could be broken by the higher stresses generated during larger densification.

CAPÍTULO I

Introducción

Los métodos de unión y reparación de grietas, no son muy útiles para muchos materiales, ya sea por su composición química ó estructura cristalina y por las condiciones a las que sean sometidos, lo que hace importante buscar una alternativa que resuelva está problemática.

El proceso de sinterización presenta un panorama de solución a dicho problema, se parte de la constitución, forma y tamaño de los polvos a utilizar en el proceso de reparación de grietas, ya que los polvos son benéficos en la formación de muchos objetos, que van desde bielas hasta la cerámica de automóviles. Una variedad de procesos de conformación son aplicables a los polvos. En cada caso, para darle fuerza a una masa de polvos conformados en una forma cualquiera se requiere un tratamiento de cocción al que se llama sinterización. Al calentar, se desarrolla un enlace de las partículas entre sí, uniéndose con las paredes de la grieta y entre ellos, dando una resistencia que aún es necesaria someter a estudios.

Así, los materiales en partículas son atractivos debido a que permiten una configuración de red, pero la unión de sinterización es necesaria para alcanzar las propiedades físicas finales deseables. Esta es la razón del gran interés en la sinterización en términos tanto de los materiales disponibles y el rango de aplicaciones. Es típico de partículas para sinterizar, que se unan cuando se calienta a temperaturas relativamente altas. La sinterización se realiza de manera evidente a temperaturas relativamente más bajas de la temperatura de fusión absoluta del material que se estudia.

En este trabajo se documenta una técnica que en términos generales se puede definir como joven en su marco de estudio científico, es el proceso de sinterización el cual se presenta como una alternativa para reparación o unión de materiales volviéndose una opción más, como los métodos de soldadura o unión, ampliando las posibilidades en una reducción de costo. Enfocado principalmente, a no tener que remplazar una pieza completa por la creación de una fractura en solo una sección, sino más bien buscando la alternativa de reparación que los métodos comunes no pueden resolver, de esta manera reducir el costo sin ser orillando al cambio de una pieza completa por no tener alguna posibilidad de reparación. Por lo que se vuelve importante la inversión de tiempo, dinero y esfuerzo en su investigación.

CAPÍTULO II

Antecedentes

El proceso de sinterización se conoce desde hace miles de años. Algunos de los primeros productos sinterizados eran los ladrillos calentados en fuego a cielo abierto para agregar fuerza. Actualmente la sinterización, es una operación primaria en la producción de la mayoría de la cerámica común: alfarería blanca, los refractarios, ladrillos, abrasivos, porcelana y materiales de construcción.

Muchas estructuras cerámicas sinterizadas son conocidas en todo el mundo, incluyendo la porcelana, una cerámica de vidrio depositado por sinterización. Otros ejemplos incluyen la joyería creada por las antiguas civilizaciones como se menciona más adelante. Hoy en día, la sinterización se emplea en una amplia gama de productos que incluye los implantes dentales, toberas de cohetes, transductores ultrasónicos, turbocompresores, sustratos semiconductores y palos de golf. Muchas de las aplicaciones modernas se deben a factores que incluyen la economía de fabricación, propiedades mejoradas y nuevas composiciones. Los primeros modelos de sinterización surgieron de los estudios fundamentales en los años 1930 y 1940.

Los primeros modelos cuantitativos de Frenkel y Kuczynski¹ se publicaron en la década de 1940 el trabajo posterior de Lenel, Coble, Kingery² y otros, han proporcionado un marco teórico del tema. Hoy en día, la mayoría de las teorías aprecian la complejidad de los ciclos de sinterización reales y los muchos eventos que ocurren simultáneamente durante la unión de las partículas. En consecuencia, las simulaciones por computadora resultan necesarias para hacer predicciones exactas del comportamiento de sinterización.

2.1. Historia de la metalurgia de polvos

El uso temprano de los polvos metálicos ha sido localizado en varias partes del mundo. Por ejemplo, los polvos de oro se utilizaron en la fabricación de joyería por los Incas y los polvos de hierro fueron usados en Egipto hace unos 3000 a.C. Otro ejemplo, es la columna Delhi en India que data de alrededor de 300 d.C. tal columna está hecha aproximadamente de 6.5 toneladas de polvo de hierro reducido.

Durante el 1800 d.C. el uso de técnicas de metalurgia de polvos comenzó a desarrollarse de mejor manera. Las monedas eran fabricadas y procesadas por medio de prensado y sinterizado de cobre, plata y polvos de plomo. La era moderna de la metalurgia de polvos se remonta a Coolidge³ que utiliza polvo de tungsteno para desarrollar un filamento de la lámpara de Edison duradera.

Posteriormente, carburos cementados, cojinetes porosos de bronce y contactos eléctricos de cobre y grafito se desarrollaron en la década de 1930. En la década de 1940, se fabricaron nuevas aleaciones de tungsteno, aleaciones de hierro estructural y metales refractarios⁴.

2.2. Descripción de polvos y su fabricación

Los métodos para la síntesis de polvos se pueden dividir en dos categorías: métodos mecánicos y métodos químicos.

a) Métodos mecánicos.

Hay cuatro procesos fundamentales: impactación, trituración mecánica y rozamiento, cizallamiento y compresión. La impactación implica la entrega rápida, instantánea de un golpe en un material, causando grietas y que resulta en la reducción de tamaño. El rozamiento se aplica a la reducción en el tamaño de partícula por un movimiento de fricción. Cizallamiento forma un tipo de fractura por el corte. Los polvos formados por cortes son gruesos y no se encuentra a menudo en la metalurgia de polvos a menos que el material sea muy duro. Finalmente, las fuerzas de compresión pueden romper un material en un polvo grueso si es suficientemente frágil. Los métodos por impacto, rozamiento, cizallamiento y compresión a menudo se combinan para formar un polvo

de metal. Para los polvos en el rango de tamaño de milímetro, molinos de martillos son eficientes, pero para los polvos en el rango de tamaño de 1 a 100 μ m, molinos de bolas y otros dispositivos de rozamiento intensos son más apropiados. Los polvos producidos mediante técnicas mecánicas son típicamente de forma irregular, como se muestra en la figura 2.1, tanto para un mecanizado de aluminio.

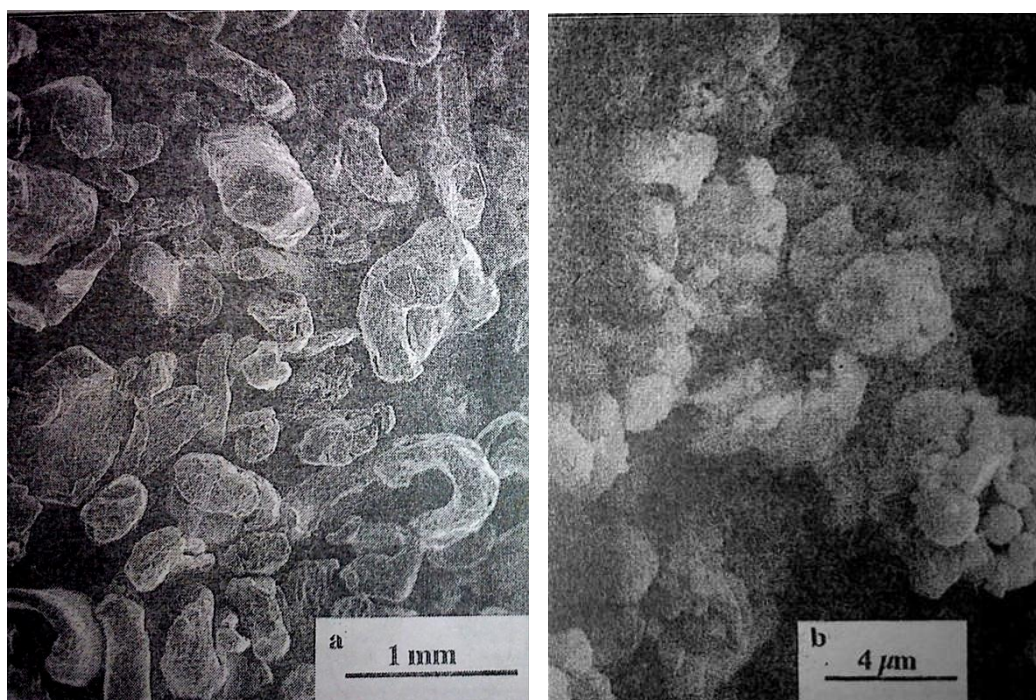


Figura.2.1. Micrografías electrónicas de barrido de producción de polvos preparados por técnicas mecánicas.

- Mecanizado. Polvo grueso de forma irregular asociada con el mecanizado de metal forjado. La gran cantidad de desechos del mecanizado se produce en la operación de trabajo de metales, proporciona una fuente abundante de polvo, puede ser refinada mediante la molienda.

El mecanizado es una técnica fácil de configurar por lo que es útil para la producción de polvo a pequeña escala. La falta de control sobre las características del polvo, incluyendo los contaminantes químicos, oxígeno, aceite, y otros metales, es una desventaja. El mecanizado no es la primera opción para la fabricación de polvo y por sí misma es ineficiente, y un proceso lento. Sin embargo, para consumir chatarra de otro proceso el mecanizado es útil. En muchos casos, el polvo es demasiado irregular o grueso para uso directo en compactos de alto rendimiento

y requiere molienda adicional. Los usos actuales de polvo de mecanizado incluyen aceros de alto carbono y algunos polvos dentales de amalgama.

- Trituración. Son los procesos en los cuales se producen partículas pequeñas, por medio de la reducción del tamaño de partículas grandes utilizando fuerzas mecánicas. Estas operaciones incluyen molienda de los polvos; en donde uno o más tipos de molinos pueden ser utilizados, por ejemplo, molinos de rodillos y molinos de bolas. Durante este proceso, las partículas experimentan “estrés” mecánico en sus puntos de contacto, debido a la compresión, impacto o corte con el medio de molienda o con otras partículas. El esfuerzo mecánico provoca una deformación elástica o inelástica. La energía mecánica suministrada a la partícula es utilizada para crear nuevas superficies, además de provocar cambios físicos en las partículas.

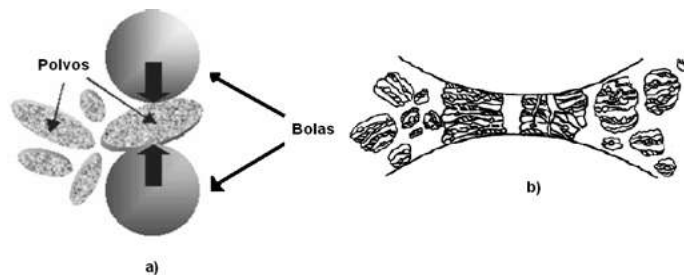


Figura.2.2.Mecanismo de ruptura y reducción de tamaño de partícula

- Síntesis mecano-química. En este tipo de síntesis se utilizan molinos de bolas de alta energía. El mecanismo no es claro, sin embargo una posibilidad es que la reacción ocurra a través de una difusión o proceso de propagación a alta temperatura, y se da necesariamente con la generación de pequeñas partículas que ofrecen energía superficial suficiente para que se mantenga la reacción.

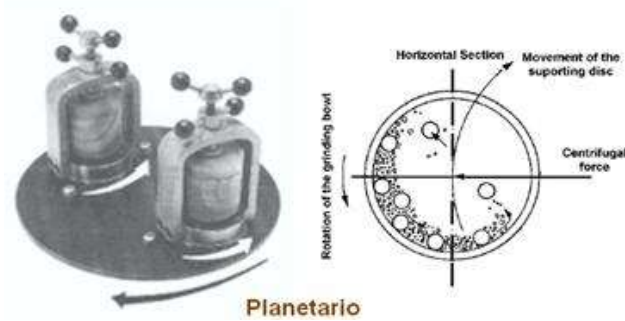


Figura.2.3.Molino de bolas de alta energía tipo “Planetario”

Otras técnicas de impactación;

Son técnicas de fabricación de polvo, sobre la base de alta velocidad de deformación de impactos, son útiles para materiales frágiles. Compresión-trituración, se aplica a los materiales débiles para llevar el tamaño de partícula hasta 1mm o menos.

Molinos de impacto de alta velocidad utilizando las hojas de carburo de tungsteno de disco duro, pueden reducir aún más el tamaño de partícula. La tasa de producción es lenta, con el tamaño de partícula controlado a través del tiempo de molienda. La técnica utiliza una corriente fría, partículas gruesas y chorros de gas de alta velocidad al chocar el polvo con un objetivo frío.

El polvo de entrada es acelerado en el gas de alimentación utilizando presiones de aproximadamente 7MPa. El producto es generalmente superior a 10 μ m en tamaño con una forma redondeada, pero irregular. La baja temperatura reduce la ductilidad de metal y por lo tanto el impacto por rozamiento. La técnica se utiliza en la fabricación de polvos de aspersión por llama (polveros para recubrimientos protectores) y polvos de acero inoxidable para filtros. Una variante de esas técnicas de impacto que se conoce como auto rozamiento impacto, dos secuencias de la misma en polvo se dirigen el uno al otro, el impulso lleva las partículas entre sí en un impacto de alta velocidad, la intención es evitar la contaminación de un material, fabrica polvos gruesos (50 μ m) a partir de materiales frágiles como berilio.

- Aleación mecánica. Desde la década de 1960 la dispersión de óxido enfocada en reforzar materiales, se ha utilizado por su resistencia a alta temperatura. La obtención de una distribución homogénea para el material es una dificultad inherente en la fabricación de aleaciones reforzadas. Técnicas de molienda han evolucionado para crear una dispersión fina de los óxidos a nivel sub-micrón. La técnica más exitosa es la aleación mecánica que emplea el movimiento de rozamiento entre las bolas agitadas para crear una partícula compuesta de aleación. El proceso comienza con una mezcla de partículas y polvos elementales en un molino, en una escala microscópica, el impacto repetido, la soldadura en frío y los eventos de fractura para producir el polvo compuesto deseado. La figura 2.4 muestra un diagrama esquemático de un molino de atrición (un molino de partículas de alta eficiencia), también se muestra en la parte inferior de la misma un concepto de la homogeneización mecánica microscópica que se produce.

Las partículas elementales iniciales convertidas en láminas, forman una partícula compuesta homogeneizada con una dispersión uniforme de las inclusiones de una segunda fase. A diferencia de otras técnicas de molienda, la soldadura continúa en frío asociada con el movimiento de fricción, que impide que el tamaño medio de partícula sea cada vez más fino con el tiempo de molienda. El tiempo de molienda necesario para obtener la aleación mecánica homogénea depende del tamaño del eje impulsor y la velocidad de rotación.

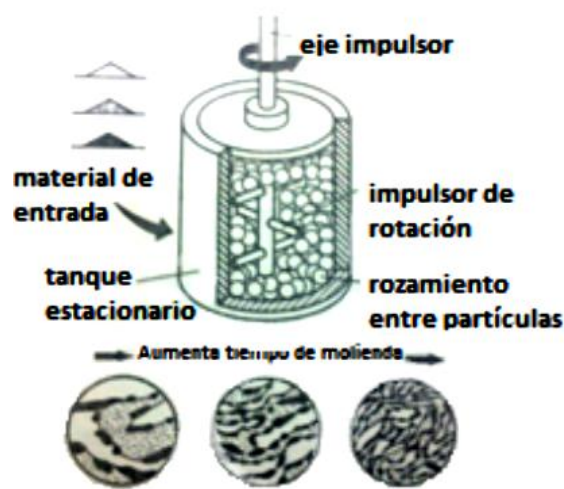


Figura.2.4. Una vista de aleación mecánica donde la rotación del impulsor agita un tanque lleno de partículas.

- Técnicas electrolíticas de fabricación. Un polvo puede ser precipitado en el cátodo de una celda electrolítica bajo ciertas condiciones de operación. Este método permite obtener metales en forma de polvos de alta pureza, por ejemplo; paladio, cobre, hierro, zinc, magnesio, y plata, como se muestra en la figura 2.5, el metal en bruto se disuelve en el ánodo y se deposita en el cátodo, el voltaje conduce al proceso de depositación.

Después el depósito en el cátodo se lava, se seca, se muele, se tamiza y es recocido para formar un polvo. El beneficio principal de un método electrolítico es la alta pureza del producto.



Figura.2.5. Una operación de la celda electrolítica para la deposición de polvo.

- b) Métodos químicos. Casi todos los metales fabricados en forma de polvos usan los métodos químicos. Típicamente el tamaño de las partículas y su forma pueden ser ajustadas y controladas por las variables de reacción. Hay diversas variantes para síntesis química; los polvos son formados por reacciones en fase sólida, líquida y vapor o gas.

Descomposición de un sólido por un gas

- Una forma clásica de fabricación de polvos metálicos es la reducción de óxido. Este proceso comienza con la purificación de un óxido, tal como el óxido de hierro separado magnéticamente (magnetita). Estos óxidos son fácilmente molidos en polvos finos. La reducción de óxido es lograda por reacciones termoquímicas en una atmósfera reductora manejando gases como CO e H₂. Utilizando bajas temperaturas para la producción de pequeños tamaños de partícula, se asegura la unión en el mínimo de difusión.

Debido a que un gran cambio de volumen está implicado en la reducción de óxido a baja temperatura, el producto final es típicamente un polvo esponja tal como se muestran en figura 2.6, en la cual se aprecia una estructura porosa de un polvo de molibdeno producido por reducción de óxido, observada a través del MEB.

Alternativamente, los procesos de alta temperatura pueden provocar que las partículas adquieran formas poligonales. El polvo se muele de manera muy reducida para fracturar las uniones por difusión entre partículas y para asegurar el tamaño de partícula adecuado. El proceso de recocido mejora la compresibilidad del polvo, aunque la forma de esponja resulta difícil de compactar. El comportamiento durante la reducción de óxido depende de la temperatura debido a las consideraciones cinéticas y termodinámicas.

Preocupaciones termodinámicas surgen porque los óxidos de metal son estables de forma relativa con respecto al gas reductor. La reducción de un óxido tal como FeO en una atmosfera de hidrógeno requiere una disminución de energía para la reacción.

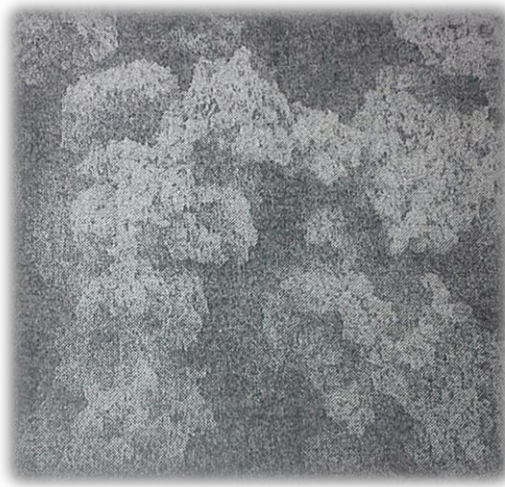


Figura.2.6.La

producido por reducción de óxido.

estructura porosa de un polvo

- Descomposición térmica. Los polvos pueden ser fabricados por la combinación de vapor de descomposición y condensación, el ejemplo más común está basado en carbonilo de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o carbonilo de níquel $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Por ejemplo, el metal níquel reacciona con monóxido de carbono para formar carbonilo de níquel.

La formación de estas moléculas de gas requieren presurización y calentamiento de manera simultánea. La molécula de carbonilo se enfría a un estado líquido a 43°C y la destilación fraccionada se aplica para purificarla. El recalentamiento del líquido en la

presencia de un catalizador conduce a la descomposición de vapor, dando un polvo de metal.

El polvo de níquel resultante tiene un tamaño de partícula pequeño con una pureza del 99.5% y con forma irregular, redondeada o de cadena.

- Precipitación de un líquido. Una sal con un metal disuelto como nitrato, cloruro o sulfato pueden ser concentradas para producir ya sea un precipitado metálico o un precipitado que contiene metal. Precipitar sales metálicas es un medio fácil para producir polvos, la sal es disuelta en agua y precipitada por un segundo componente. Precipitación de un gas. Las reacciones gaseosas fabrican polvos de metales reactivos y precipitan las partículas a nanoescala. Los polvos son formados sin fundición o por contacto con un crisol, evitando así una importante fuente de contaminación. Para asegurar la alta pureza final, el tratamiento se basa en la destilación de vapor y pre-purificación del material como materia prima.
- Síntesis de reactivos sólido-sólido. La fabricación de polvo a través de estado sólido de síntesis reactiva, típicamente implica mezclar los polvos constituyentes en un lecho ligeramente compactado. El lecho se enciende para iniciar una reacción de auto-propagación de onda que se propaga para producir el producto a velocidades típicas de 10mm / s. Si el calor se extrae adecuadamente de la reacción, el producto de la reacción es una estructura porosa que puede ser molida y obtener polvo.
- c) Técnicas de atomización. En los años recientes la metalurgia de polvos ha tenido diversos avances en sus técnicas de fabricación de polvos que caen bajo el título general de la atomización. Las unidades comerciales de atomización operan a velocidades de producción tan alta como 400kg/min. Antes del desarrollo de la atomización, las características químicas de los polvos y su forma no podían ser totalmente controladas.

Actualmente, la atomización proporciona la mayoría de los polvos metálicos. La atomización implica la formación de polvo de metal fundido utilizando un aerosol de gotitas. Tanto los polvos elementales y los pre-aleados están formados por tales procesos. Es atractivo debido a la aplicabilidad a varias aleaciones y control del proceso. La atomización se basa en la tecnología de fusión, base que proporciona control sobre la purificación de fusión y la química de la aleación.

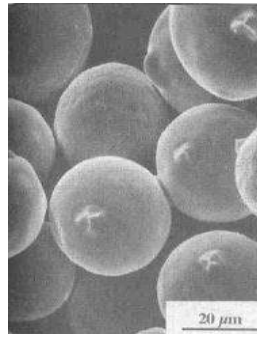


Figura.2.7. Partículas esféricas producidas mediante atomización

- Atomización por gas. El uso de aire, nitrógeno, helio o argón como fluido para romper una corriente de metal fundido, proporciona una amplia gama de técnicas versátiles de fabricación de polvo. La corriente del metal líquido se desintegra por la expansión del fluido rápido del gas por una boquilla. El enfoque ha demostrado ser ideal para las súper-aleaciones a base de níquel y muchos otros materiales altamente aleados. Los diseños varían con respecto al mecanismo de alimentación de metal y la sofisticación de la fusión, y cámaras de recogida, sin embargo, la idea principal es entregar energía (a partir de un gas en rápida expansión) a la corriente de metal para formar gotitas.

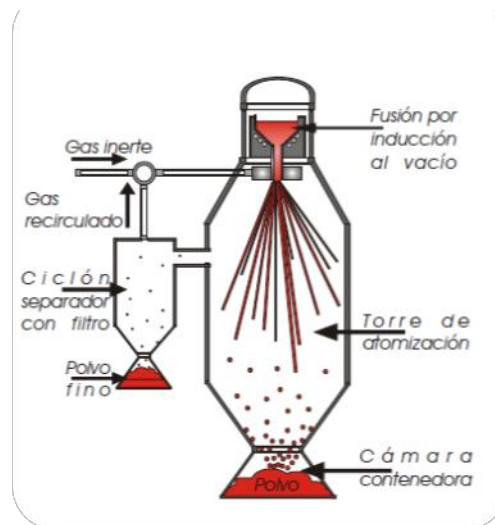


Figura.2.8. Unidad comercial de atomización con gas

- Atomización por agua. Es la más común de las técnicas elementales de producción de polvos metálicos que funden por debajo de aproximadamente 1600°C. Un ejemplo de un atomizador de agua se muestra en la figura 2.9. Donde el ángulo α determina la eficiencia de atomización.

Se dirigen chorros de agua a presión contra la corriente fundida, forzando la desintegración y la solidificación rápida. El agua puede ser dirigida por un solo chorro, chorros múltiples o un anillo anular. El proceso es similar a la atomización de gas, excepto para el enfriamiento rápido y para diferentes propiedades de los fluidos.

Las partículas son generadas por la formación de cráteres, salpicaduras, extracción y los mecanismos de ruptura, los más pequeños polvos están formados por los últimos procesos que requieren el mayor número de Weber⁵, como se ilustra en la figura 2.10. El flujo de masa típico se encuentra en 5kg de agua por cada kg de polvos metálicos. Debido a un cambio rápido de enfriamiento, la forma en polvo es irregular y áspera con algo de oxidación, el control de la misma requiere en mayor medida de recalentamientos muy por encima del líquido. La segregación química dentro de una partícula de aleación tiende a ser bastante limitada, ya que las partículas se solidifican rápidamente. Los aceites sintéticos u otros líquidos que no sean reactivos pueden utilizarse en lugar de agua para obtener un mejor control de forma de las partículas y la oxidación.

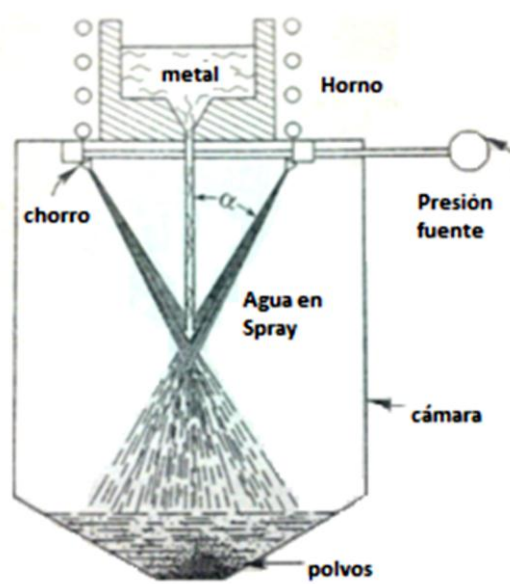


Figura.2.9.El proceso de atomización de agua, donde una corriente de metal fundido se desintegró por chorros de agua múltiples.

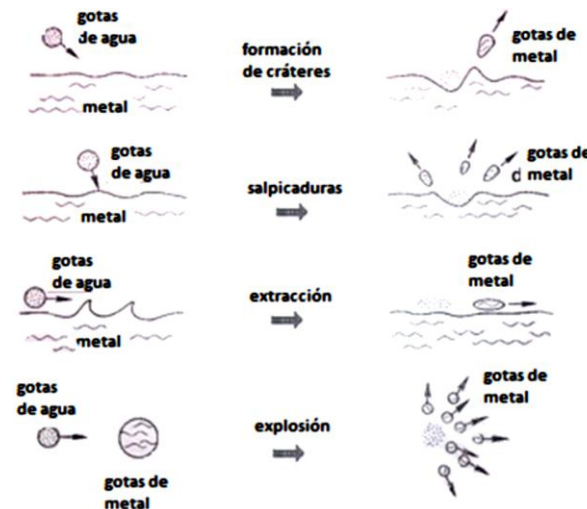


Figura.2.10. Un bosquejo de los cuatro posibles mecanismos de generación de partículas asociadas a atomización de agua.

- Atomización centrífuga. El deseo de controlar el tamaño de partícula y las dificultades en la fabricación de polvos de metales reactivos han conducido al desarrollo de la atomización centrífuga. Existen muchas variaciones sobre el tema central de un proceso de fusión junto a una fuerza centrífuga, está arroja el metal fundido con una pulverización fina que se solidifica en un polvo. Como un ejemplo, el proceso de electrodo giratorio se utiliza para alta aleación o metales reactivos, tales como circonio, titanio y súper-aleaciones de níquel. El equipo para realizar este proceso consta de un cabezal de rotación rápida, funde por un arco utilizando un cátodo de tungsteno o un soplete de plasma. El polvo está formado por la masa fundida lanzada desde el ánodo y puede ser solidificado, ya sea en un vacío sobre el medio ambiente de gas inerte.

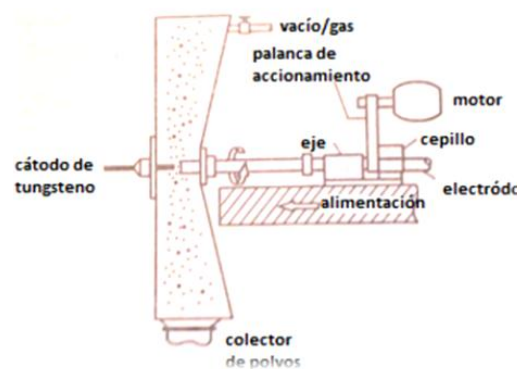


Figura.2.11. Atomización centrífuga por electrodo giratorio.

- Existen otros enfoques de atomización, además de los métodos de atomización principales descritos anteriormente algunos ejemplos son: cables vibrando, rodillos de alta velocidad, crisoles giratorios y atomizadores de explosión de masa fundida.

Formación de polvos de metales específicos: casi todos los materiales que se encuentran en la ingeniería son procesados en forma de partículas. Algunos metales comunes y sus aleaciones se observan en la Tabla 2.1, además de los métodos de fabricación.

Tabla 2.1. Métodos típicos de producción de varios polvos metálicos.

Metal	Método común de producción
Aluminio	Atomización por aire, atomización por gas y trituración.
Berilio	Trituración y atomización por gas.
Carburo cementado (WC-Co)	Trituración
Cobalto	Reducción de óxido, precipitación química.
Compuestos (Al-SiC)	Aleación mecánica
Cobre	Electrolítica, atomización por agua, atomización por gas.
Aleación de cobre	Atomización por agua, atomización por aire y trituración.
Oro	Electrolítica, atomización por aire, precipitación química.
Intermetálicos (NiAl)	Atomización por gas, síntesis reactiva, atomización centrífuga.
Hierro	Reducción de óxido, atomización por agua, electrolítica.
Níquel	Electrolítica, atomización por agua.
Aleación de níquel	Atomización por gas inerte, atomización por agua.
Metales preciosos (Ag)	Atomización por aire, electrolítica, precipitación química.
Metales reactivos (Ti)	Atomización centrífuga, precipitación química.
Metales refractarios (W)	Reducción de óxido, precipitación química, atomización centrífuga.
Aleaciones de aceros	Atomización por agua, atomización por gas, atomización centrífuga.
Aleaciones especiales (Co-Cr)	Atomización por gas, atomización por agua, atomización centrífuga.
Super-aleaciones	Atomización por gas, atomización centrífuga, aleación mecánica.
Uranio	Reducción de óxido.

2.3. Caracterización de polvos

Todos los procesos de fabricación de polvos, requieren entender la naturaleza del polvo para comprender el proceso. Una partícula está definida como la unidad más pequeña de un polvo que no se subdivide. En general, la metalurgia de polvos requiere que las partículas sean

más grandes que el humo (0.01 a $1\mu\text{m}$), pero de menor tamaño que la arena (de 0.1 a 3mm). Muchos polvos metálicos son similares en tamaño y diámetro de un cabello humano (de 25 a $200\mu\text{m}$).

2.3.1. Forma

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una de las mejores herramientas disponibles para la observación de las características discretas de los polvos metálicos.

En la figura 2.12, se muestran partículas de diferentes formas y tamaños en función a su proceso de fabricación, vistas a través del MEB.

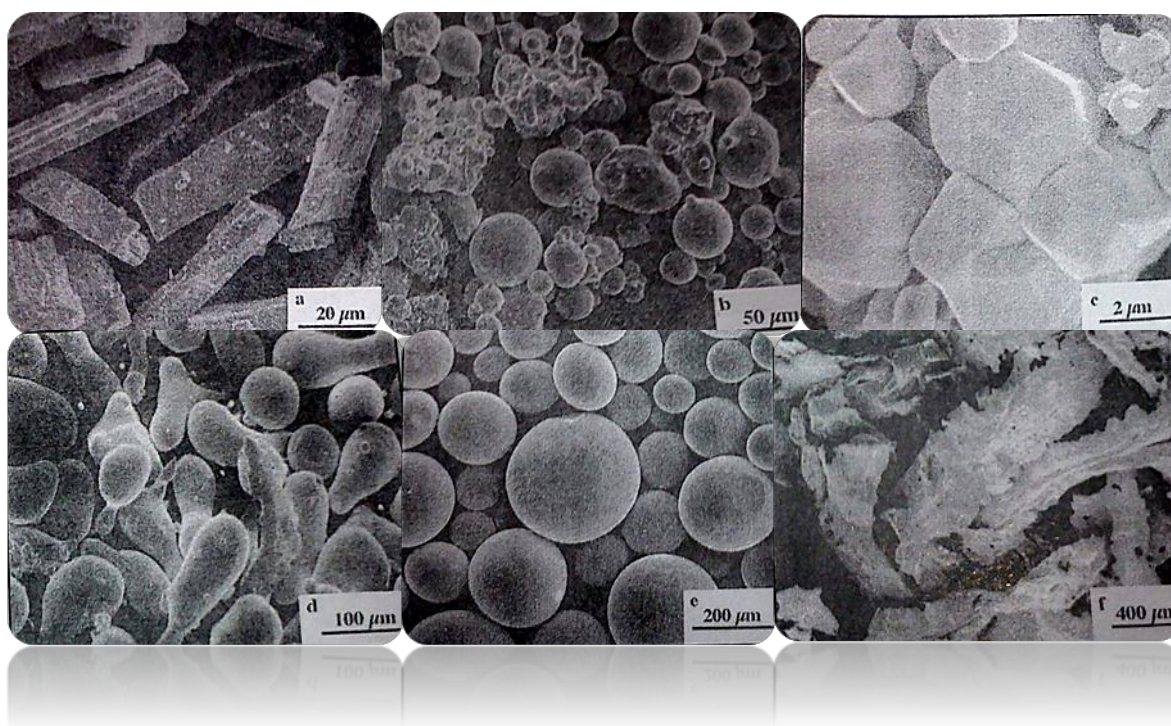


Figura.2.12.a) Telurio molido de forma acicular, b) aleación de hierro atomizado en atmósfera de argón de forma esférica, c) Tungsteno, reducido bajo gas agregados poligonales, d) Estaño atomizado en aire de forma redondeada y alargada, e) aleación de hierro atomizada por centrifugado de forma esférica, f) Estaño de forma de hojuelas.

2.3.2. Tamaño

Para determinar el tamaño y la distribución de partículas de una masa de polvos, existen varios procedimientos como son: mallado o cribado, por dispersión de luz, mediante MEB, por mencionar algunos.

- Cribado o tamizado: es una separación de una mezcla compuesta por sólidos de diversos tamaños de grano en dos o más porciones, mediante una superficie tamiz que actúa como separador de tipo “aceptación o rechazo”, de tal manera que las porciones finales originadas en la separación estén constituidas por granos de tamaño más uniforme que en la mezcla original. La superficie de tamiz puede ser de tela de alambre, seda o plástico, placas horadadas o perforadas, rejillas de barras o secciones de alambre de cuña. Las telas de alambre se especifican en general, mediante la “malla”⁶, y éstas mallas se identifican por el tamaño de apertura en micras o en milímetros.

También se denominan por el número de malla, el cual corresponde al número de aperturas por pulgada cuadrada. Un número de malla grande implica una menor apertura. Esta técnica puede realizarse en seco o en húmedo.

- Uso de microscopía MEB: se realiza tomando una imagen de la muestra a diferentes magnificaciones y midiendo el tamaño de partícula en cada imagen. La representatividad de la muestra analizada es limitada.

Existen técnicas para medir la irregularidad de las partículas, las cuales se emplean para clasificar las partículas en términos de una partícula esférica equivalente, empleando algunos de los diámetros siguientes:

- Diámetro de Ferret (F): La longitud máxima de una partícula medida en una dirección dada.
- Diámetro de Martín (M): La longitud de una línea que divide el área de la imagen de la partícula; todas las partículas medidas en la misma dirección.
- Diámetro de área proyectada (d_a): El diámetro de un círculo con la misma área que la imagen bidimensional de la partícula.
- Dimensión más larga: El diámetro mayor de Ferret para cada partícula; sin dirección determinada.
- Diámetro del perímetro (d_p): El diámetro de un círculo con la misma circunferencia que el perímetro de la partícula.

- Intercepto horizontal máximo: La longitud de la línea más larga que puede ser dibujada a través de la partícula en una dirección fija.⁷
- Dispersión de luz: es una técnica de transmisión de luz para el análisis de tamaño de las partículas. Las partículas se dispersan en un fluido en movimiento, el tamaño se determina basándose en una discontinuidad en la corriente del fluido, debido a la presencia de las partículas. Con una cuidadosa calibración de instrumentos, el tamaño de la discontinuidad puede estar relacionado con el tamaño de partícula. La mayoría de los dispositivos son altamente automatizados, por lo que el análisis de tamaño de partícula por transmisión es popular, pero caro. Una técnica versátil de transmisión disponible para el análisis de tamaño de partículas se basa en la dispersión de la luz. La difracción de Fraunhofer⁸ de dispersión de luz láser o monocromática y partículas dispersas, se utiliza ampliamente para el análisis de forma automática de tamaño. El tamaño de las partículas afecta tanto a la intensidad y extensión angular de la dispersión. Una corriente de fluido con partículas dispersas se pasa delante del sistema de detección, tal como se esquematiza en la figura 2.13.

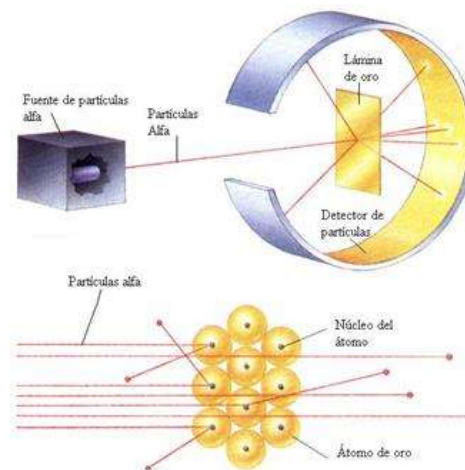


Figura.2.13.Dispersión de luz que permite detectar el tamaño del núcleo atómico.

2.3.3. Composición química

En una época se creyó que el átomo era la partícula más pequeña en la subdivisión de la materia, posteriormente se encontró que el átomo está formado de unidades aún menores. Es necesario considerar la estructura general con la idea de desarrollar un concepto en cuanto a los factores que gobiernan las propiedades de los materiales. Por ejemplo, cuando se somete algún material a algún esfuerzo, las fuerzas de atracción entre los átomos soportan los esfuerzos y evitan que los materiales se deformen, estos son llamados enlaces primarios (iónicos, covalentes y metálicos) y secundarios (Van der Waals, puentes de hidrógeno, dipolos o polares).

Los metales pueden formar redes, conformados por metales cristalinos de transición, los electrones circulan por todo el metal (mar de electrones); lo que permite la conductividad eléctrica. La oxidación de los metales es causada por la difusión de los átomos metálicos o los átomos de oxígeno en la superficie metálica para formar óxidos.

- La estructura atómica: Número atómico, masa del átomo, distribución espacial de electrones, energía de los electrones en el átomo, la factibilidad de agregarle o quitarle electrones.
- Forma en que los átomos se empaquetan:

Número de coordinación (NC):

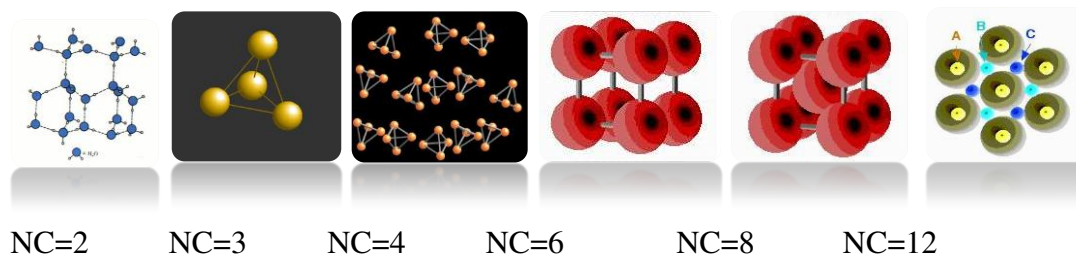


Figura.2.14.Factor de empaquetamiento.

El factor geométrico es una relación de los iones r/R donde r = radio del ion menor (catión); R = radio del ion mayor (anión).

Relación de radio y el NC:

1. Cationes tocan a los aniones
2. Periodicidad (grandes como geométricamente sean posibles los aniones)

3. Los iones no se pueden traslapar

Tabla.2.2 Características para determinar número de coordinación.

Número de coordinación	Valor crítico de r/R	Intervalo de r/R
2	0	$0 < r/R < 0.155$
3	0.155	$0.155 \leq r/R < 0.414$
6	0.414	$0.414 \leq r/R < 0.732$
8	0.732	$0.732 \leq r/R < 1$
12	1	$r/R = 1$

Ejemplo CuFeS_2

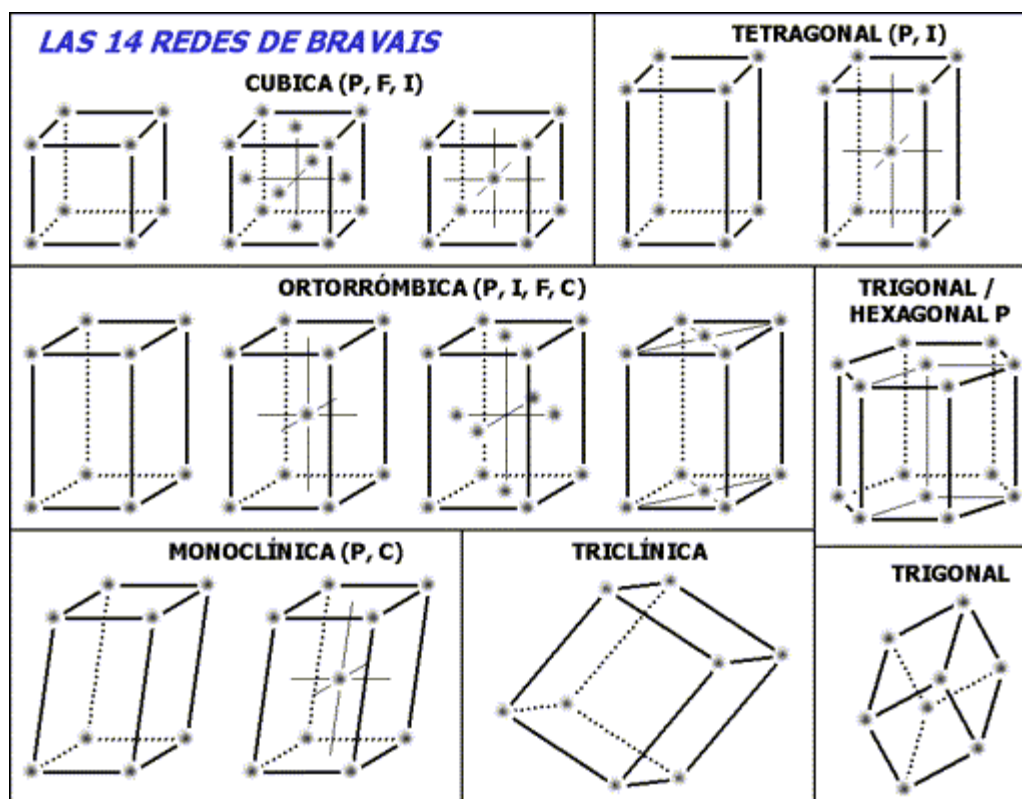
$$r_{\text{Cu}} = 0.69\text{nm} \quad r_{\text{Cu}}/R_{\text{S}} = 0.69/1.84 = 0.375 \quad \text{NC} = 3$$

$$r_{\text{Fe}} = 0.76\text{nm} \quad r_{\text{Fe}}/R_{\text{S}} = 0.76/1.84 = 0.413 \quad \text{NC} = 3$$

$$R_{\text{S}} = 1.84\text{nm} \quad \text{NC}_{\text{S}} = 3$$

- Estructuras cristalinas. La clasificación que se puede hacer de los materiales en estado sólido, es en función de cómo es la disposición de los átomos o iones que lo forman. Si estos se colocan ordenadamente siguiendo un modelo que se repite en las tres direcciones del espacio, se dice que el material es cristalino. Si los átomos o iones se disponen de un modo totalmente aleatorio, sin seguir ningún tipo de secuencia de ordenamiento, estaríamos ante un material no cristalino ó amórfico.

Para los cristalinos, la elección de la unidad estructural, generalmente, no es unívoca para un cierto ordenamiento atómico, se toma entonces la más sencilla de todas como unidad representativa de ese ordenamiento y se le denomina celda unitaria. Se estudian por medio de 7 sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais⁹.

*Figura.2.15.Redes de Bravais.*

Justificación

El sinterizado de polvos es una herramienta que permite la fabricación de partes sólidas, con propiedades muy buenas, comparables a las de piezas fabricadas por otros métodos, con un costo inferior para la producción en masa, gracias a que el proceso es predecible y repetible fácilmente. Sin embargo, nunca se ha utilizado este método para la solución de problemas de fisuras en componentes sólidos, principalmente debido a que la soldadura ha sido el método utilizado por excelencia, a pesar del riesgo de modificación de las propiedades del material a reparar. Cuando el material de un componente sufre un deterioro importante, es preferible el remplazó del componente aunque sea un fuerte gasto que al final será más bajo que el costo de falla. En cambio con el sinterizado en estado sólido, las temperaturas son más bajas a las de fusión del material y eventualmente no afectará o cambiará las propiedades de las partes no dañadas, y como los polvos pueden ser de tamaños tan pequeños como nanométricos, podrán rellenar de manera eficiente hasta el fondo de las fisuras. Después, durante el sinterizado se desarrollaran uniones entre los polvos y las paredes sólidas del material, permitiendo que la fisura sea reparada, conservando la forma y propiedades del componente.

En la actualidad, el sinterizado de polvos no ha sido utilizado para la reparación de fisuras, en gran medida debido a que después del sinterizado queda una porosidad remanente, la cual se puede reducir con un buen llenado de la fisura y reduciendo el tamaño de partícula de los polvos.

Como los materiales de los que están hechas las turbinas son variados, dependiendo del trabajo que van a desempeñar, este proyecto está orientado a estudiar de manera experimental y numérica, la evolución de los parámetros que caracterizan el sinterizado, como son: la densidad, microestructural y la deformación macroestructural de la muestra; para poder ligarlas con las propiedades mecánicas finales del material. Como primera aproximación utilizaremos el cobre como material modelo, debido a que su comportamiento durante el sinterizado de polvos ya ha sido estudiado y nos servirá como punto de partida, además de que es un material barato y es fácil conseguir polvos de diferentes tamaños comerciales con tallas desde nanómetros, hasta algunos cientos de micrones y de forma esférica, lo cual es bueno para las comparaciones con los resultados numéricos.

Objetivos

Objetivo principal

- La reparación de grietas artificiales se llevara a cabo en una barra de cobre sólido y polvos de cobre, a través del proceso de sinterización, para estudiar la interacción interfacial entre las paredes de la grieta y los polvos.

Objetivos particulares

- Estudiar el comportamiento de los polvos de cobre con las paredes de la grieta.
- Analizar la relación con la micro-estructura obtenida durante la sinterización, principalmente en la zona interfacial de la fisura.
- Optimizar y analizar los resultados en función de la grieta, con los parámetros experimentales como temperatura.
- Evaluar las condiciones termodinámicas óptimas para un mejor resultado en la reparación de las grietas.

Hipótesis

El proceso de sinterización reparará las grietas de diversos materiales, partiendo en el estudio de este procedimiento, usando solo cobre y polvos con características similares o idénticas al material, considerando como importantes la temperatura y diferentes tamaños de polvos, provocando una reparación efectiva o considerablemente buena de la grieta, observando su comportamiento en la interacción interfacial entre las paredes de la grieta y los polvos, para así llegar a no tener que reemplazar una pieza completa como actualmente se hace.

CAPÍTULO III

Sinterizado

La definición considerada para el trabajo de sinterización es la siguiente: “la sinterización es un tratamiento térmico de las partículas de unión en una estructura, predominantemente sólida a través de eventos de transporte masivo que a menudo ocurren en la escala atómica. La unión conduce a la mejora de la fuerza y la reducción de la energía del sistema”¹⁰.

Es necesario definir algunos términos importantes para la comprensión de lo observado durante la sinterización. La densidad (ρ) es la masa por unidad de volumen, como los polvos no llenan el espacio de manera eficiente, van a tener en un recipiente la densidad aproximada de 60%, e incluso bajo vibración alcanzará una densidad de empaquetamiento máximo de 64%. Otras formas de partículas y la aplicación de la presión pueden dar una mayor densidad, pero por lo general, siempre hay porosidad entre las partículas. Así, todas las estructuras en polvo son inicialmente porosas. A la estructura inicial se le denomina estado en "verde", lo que refleja la condición de no estar expuesto al fuego. El polvo en forma, pero sin exponer a fuego, a menudo se denomina un compacto que refleja el estado presionado. La mayoría de los compactos se preparan mediante la aplicación de presión al polvo para aumentar la densidad. Un compacto en verde es generalmente débil, las píldoras de vitaminas y la aspirina son ejemplos comunes de polvos compactados.

Estas formas se sinterizan para mejorar la resistencia y otras propiedades. En el trabajo con las estructuras de polvo, la densidad compacta a menudo se expresa como una fracción o porcentaje de la densidad teórica sólida, V_s designado para la fracción de volumen de fase sólida, por lo que $V_s = \rho/\rho_T$, donde ρ_T es la densidad teórica para el material. Alternativamente, la fracción de volumen de porosidad V_P es el espacio vacío fraccional en el compacto, donde: $V_P = (1 - \rho)/\rho_T$. Por definición, la densidad fraccional más la fracción de la unidad de porosidad igual:

$$V_P + V_S = 1 \quad (\text{ec.3.1})$$

La densidad en verde se refiere a la densidad antes de la sinterización, por lo que la porosidad verde es el espacio vacío antes de la sinterización. La resistencia en verde es la fuerza de la compactación antes de la sinterización. La densidad teórica corresponde a la densidad de sólido libre de poros, la densidad es probablemente el parámetro más importante que participa en el estudio de la sinterización. Se refiere a la cinética de sinterización y se correlaciona con muchas propiedades de los materiales sinterizados. Fraccionario (o porcentaje teórico) en donde las densidades son útiles para comparar el comportamiento general de los sistemas de polvos sin la confusión de diferentes densidades teóricas.

Durante la sinterización, el área de superficie S disminuye desde el valor inicial S_0 . La pérdida de superficie se mide por los parámetros adimensionales, $\Delta S/S_0$ (donde $\Delta S/S_0 = (S_0 - S)/S_0 = 1 - S/S_0$), que también proporciona una indicación del grado de sinterización. La superficie puede ser medida por análisis microscópico, la adsorción de gas o técnicas de permeabilidad de gas. Otra medida de sinterización es la relación entre el tamaño de cuello relativo (X/D), definido como el diámetro del cuello dividido por el diámetro de partícula, como se ilustra en la figura 3.1. Nótese que cada partícula está compuesta de átomos, por lo general en las matrices cristalinas. El cuello contiene entonces una zona de unión donde los cristales se encuentran con una interrupción atómica, denominada un límite de grano. La sinterización depende de cómo los átomos se mueven para hacer crecer el cuello.

Así, además de someterse a un crecimiento de cuello, un compacto bajo la sinterización puede reducir, densificar y aumentar la fuerza.

Sin embargo, la densificación no es un aspecto necesario de crecimiento del cuello de la sinterización. El crecimiento del cuello inter-particular, provoca una pérdida de área de superficial, se produce en algunos casos sin un cambio de densidad.

La contracción se refiere a una disminución de las dimensiones lineales y la inflamación se refiere a un incremento en las dimensiones. Una medida frecuente de sinterización, es el cambio dimensional lineal designado como una contracción $\Delta L / L_0$, que es el cambio en una dimensión del compacto dividido por la dimensión inicial.

Medidas tales como la densidad y la contracción son fáciles de realizar, dan una idea substancial en las tasas de cambio microscópico durante la sinterización.

Las variaciones en la densidad en un polvo compacto son comunes. La compactación en moldes rígidos conduce a una anisotropía de densidades en verde, con gradientes en ambas direcciones axial y radial. Así, la contracción o expansión puede depender de la orientación de la medición con respecto a la dirección de la compactación. A menudo, la contracción isotrópica se supone en la sinterización, donde los compactos densifican a partir de la densidad inicial verde fraccionada V_G a la V_S densidad sinterizada como sigue:

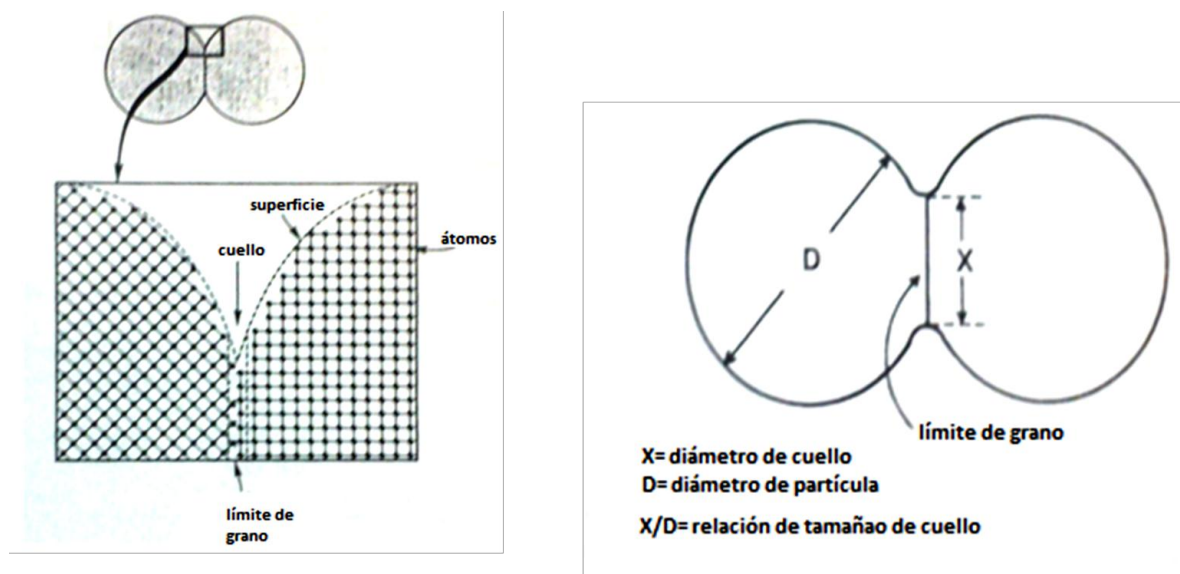


Figura.3.1. La definición de tamaño de cuello X/D en términos de dos partículas en sinterización geométrica.

Nótese que la densificación es también igual al cambio en la porosidad de sinterización dividida por la porosidad inicial, debido a que la densificación es adimensional, a menudo se expresa como un porcentaje. Una densificación de 100% corresponde a un compacto que ha sido sinterizado a densidad teórica. La densificación es un concepto útil, especialmente cuando se comparan los sistemas de diferentes densidades teóricas o porosidades iniciales.

La densificación, densidad final, el tamaño del cuello, área superficial y la contracción, son medidas relacionadas de eliminación de los poros durante la sinterización.

En la sinterización, los polvos se mezclan para formar una nueva composición o producto compuesto. Al hablar de una mezcla de polvo, la nomenclatura estándar se da con el primer componente importante.

Tabla 3.1. Clasificación de las etapas de sinterizado

<i>Etapas</i>	<i>Proceso</i>	<i>Área superficial perdida</i>	<i>Densificación</i>	<i>Engrosamiento</i>
Adhesión	Formación por contacto	Mínima compactación a altas presiones	Ninguna	Ninguna
Inicial	Crecimiento de cuello	Significativo, hasta 50% de pérdida	Pequeña al principio	Mínima
Intermedia	Alargamiento y redondeo de los poros	La pérdida casi total de la porosidad	Significativa	Crecimiento de tamaño de grano y tamaño de poro
Final	Cierre de los poros y densificación final	Mayor pérdida insignificante	Mínima y relativamente lenta	Grano extenso y poro crecido

Las etapas de sinterización se refieren a categorías geométricas para analizar el proceso de flujo de masa como se indica en la Tabla 3.1. Para la mayoría de los casos, el punto de partida es un conjunto constituido por partículas en contacto. Dependiendo de la compactación de las partículas, las uniones iniciales van desde contactos puntuales a interfaces altamente deformadas. Entonces la sinterización forma uniones sólidas entre las partículas cuando se calientan. Las uniones reducen la energía superficial mediante la eliminación de superficies libres, con la eliminación del área superficial del límite de grano a través de crecimiento del grano. Con temperatura por tiempo determinado, es posible reducir el volumen de poros, dando lugar a la contracción y compactación, aunque en sistemas de sinterización muchos cambios dimensionales son indeseables. Así, hay dos formas de sinterización industrial: las

dirigidas a la densificación y las que se centran en el fortalecimiento sin necesidad de inducir un cambio dimensional. Los materiales estructurales tales como el nitruro de silicio, carburos cementados, la alúmina, aceros y carburo de silicio, se procesan mediante sinterización a temperaturas relativamente altas. La temperatura necesaria para inducir la unión por sinterización versus densificación depende del material y tamaño de partícula.¹¹

3.1. Mecanismos de Sinterizado

Los mecanismos de transporte determinan cómo es la difusión de masa en respuesta a las diversas etapas, los mecanismos de transporte de masas se han propuesto para contribuir a la sinterización. Los mecanismos de transporte detallan los caminos por los que se mueve la masa en estado sólido, en el proceso de sinterización incluyen la difusión superficial, difusión en volumen, difusión en límite de grano, el flujo viscoso, flujo plástico e incluso evaporación-condensación.

Junto con las rutas de difusión de masa se derivan diversas etapas geométricas en la sinterización. La etapa de sinterización inicial normalmente se produce durante el cambio de temperatura acercándose al punto de fusión y se caracteriza por el rápido crecimiento del cuello entre partículas. Aunque no hay crecimiento de cuello considerable, el volumen real del cuello es pequeño, por lo que se necesita una pequeña masa para formar un cuello. En la etapa intermedia, la estructura de poros se vuelve lisa y desarrolla un interconectado de naturaleza aproximadamente cilíndrica. La reducción en la curvatura y área superficial en sinterización, es común para el crecimiento del grano que se produzca en la última parte de la etapa intermedia de sinterización, dando un mayor tamaño de grano promedio con menos granos. Pero no existe distinción clara entre una y otra etapa de sinterización. Un ejemplo descriptivo se muestra en la figura 3.2, en la cual hay dos esferas, el modelo adecuado para entender la sinterización entre partículas, desarrollando su unión durante este proceso, comenzando con un punto de contacto que genera un crecimiento del cuello creando así un nuevo límite de grano en el contacto de las partículas, y si el tiempo es suficiente, las dos partículas eventualmente se unen en una sola partícula grande.

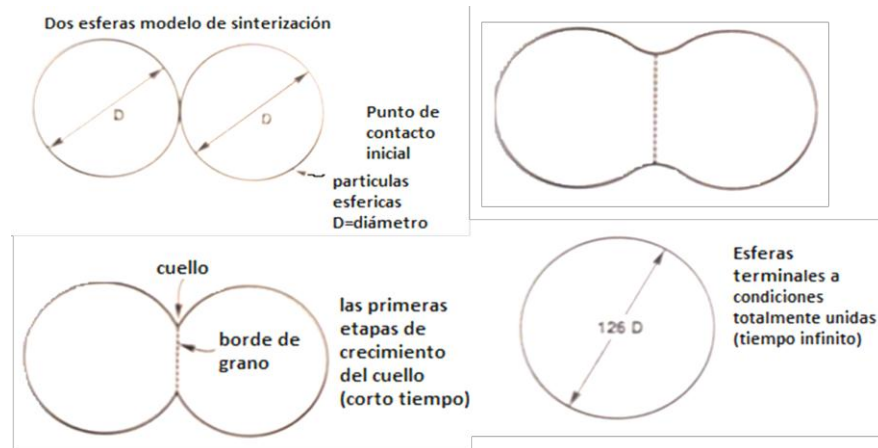


Figura.3.2.Las dos esferas son un modelo de sinterización.

Cada clase se compone de varios mecanismos reales que contribuyen al flujo de masa atómico. Los poros se pueden visualizar como una gran acumulación de vacantes, los tratamientos clásicos del mecanismo de sinterización de examinar el movimiento de las vacantes, como base en la eliminación de los poros. La acumulación de vacancias y eventos de eliminación, son las claves del comportamiento de sinterización. Las vacantes y los átomos se mueven a lo largo de las superficies de partículas (difusión superficial) a través de espacios porosos (evaporación-condensación), a lo largo de los límites de grano (difusión de los límites de grano) y por el interior como una celosía (flujo viscoso o difusión de volumen). También se puede acoplar con la estructura de desplazamiento a través del flujo plástico o de ascenso dislocación. Vacantes adicionales pueden migrar entre poros que conducen al crecimiento de los poros más grandes, mientras que los poros más pequeños se encogen. Procesos de transporte de superficie, generan el crecimiento del cuello sin un cambio en el espaciamiento de las partículas (no se encoge o densifica) debido al flujo de masa con origen y destino en la superficie de la partícula. La difusión de la superficie y la evaporación-condensación, son los dos contribuyentes más importantes durante el transporte de superficie controlada de sinterización. La difusión superficial domina la sinterización a baja temperatura de muchos metales, incluyendo hierro. La evaporación-condensación no es tan generalizada, pero domina la sinterización de los materiales de baja estabilidad como el plomo y los compuestos a base de plomo. Como se encuentra dibujado en el modelo de las dos esferas en la figura 3.3, hay dos clases de mecanismos de transporte, de superficie y a granel. Al mover la masa que proviene de fuentes superficiales (E-C, la evaporación-condensación; SD, difusión superficial;

VD, la difusión de volumen). Los procesos de transporte a granel o en abundancia es proporcionado por el crecimiento del cuello mediante fuentes internas de masa (PF, el flujo plástico; GB, la difusión del límite de grano; VD, la difusión de volumen). Sólo los mecanismos de transporte a granel da el encogimiento o densificación con el criterio de las dos partículas.

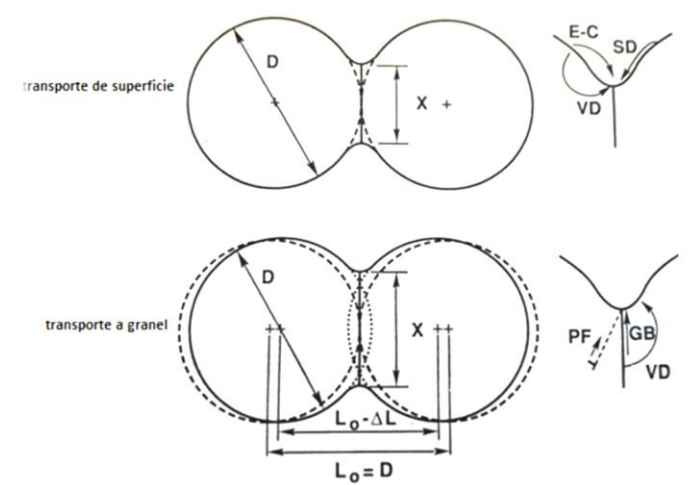


Figura.3.3. Mecanismos de transporte de superficie para proporcionar el crecimiento del cuello.

3.1.1. Difusión en volumen

La difusión en volumen, implica el movimiento de las vacantes a través de una estructura cristalina, como se esboza en la geometría de dos partículas en la figura 3.4, las rutas de los candidatos se encuentran en el flujo de vacantes (y el flujo atómico en la dirección opuesta) a partir de las dislocaciones, superficies libres y límites de grano.

Tres factores son dominantes con respecto a la velocidad de difusión de volumen: temperatura, composición y de curvatura (o presión). En un metal, la población vacante en equilibrio, lo que aumenta con la temperatura, impone la aportación de la difusión en volumen de la sinterización. Pero en compuestos tanto de la temperatura y la estequiometría, son los parámetros que controlan. Hay tres vías principales de difusión de vacantes que contribuyen a la sinterización, una ruta es desde la superficie del cuello a través del interior de las partículas, con una aparición posterior en la superficie de la partícula, un resultado neto es la deposición de masa en la superficie del cuello, este es efectivamente el transporte de una fuente superficial a un sitio de superficie, por lo que no hay densificación o contracción, se denomina adherencia de difusión de volumen, para distinguirlo del proceso de densificación.

A pesar de tratarse en teoría, hay poca evidencia de que esto ocurra en niveles significativos en la mayoría de los ciclos de sinterización.

La segunda vía, la densificación de difusión denominado volumen, consiste en el flujo de vacante hasta la frontera de grano entre partículas de la superficie del cuello. Esto produce la contracción y densificación desde que una capa de átomos, eficazmente se mueve en la dirección opuesta al contacto entre las partículas, permitiendo que los centros se separen generando que la unión de sinterización crezca. El alojamiento de un conjunto de límites de grano por medio de la rotación es un deslizamiento implicado con esta vía de transporte.

Dispersoides y los límites de fase, son otras fuentes de vacantes interfaciales que son importantes para la sinterización de materiales multifásicos. Por último, las vacantes pueden ser eliminadas por las dislocaciones a través de un proceso de escala llamado desplazamiento. Se trata de medidas de cooperación tanto de dislocaciones como vacancias¹². Este proceso se produce durante el calentamiento y es activo especialmente en polvos compactados. El camino vacante es en la dirección opuesta al flujo atómico en cada caso, la temperatura determina la concentración de equilibrio de vacancias, pero hay un efecto de curvatura mayor; por lo tanto la masa fluye hacia la región del cuello debido a las diferencias de concentración de vacantes en la microestructura de sinterización.

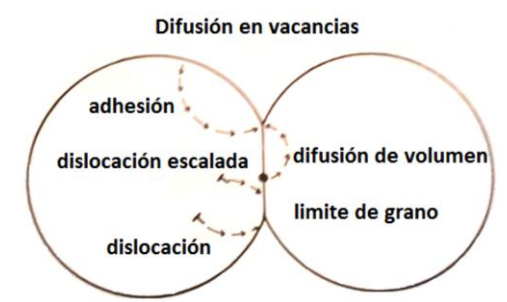


Figura.3.4. Diversas posibilidades del proceso por difusión de volumen, ilustrado en estas dos partículas de un modelo de sinterización.

En la parte final del proceso de sinterización, los poros restantes existen ya muy suaves como colecciones de vacantes esféricas, en caso que el gas quede atrapado en los poros. Si hay una diferencia de tamaño entre los poros vecinos, existe un gradiente de concentración vacante. En consecuencia, como se ilustra en la figura 3.5, el poro grande se convierte en un sumidero de vacantes y el poro pequeño se convierte en una fuente de vacío, dando lugar a engrosamiento progresivo de los poros grandes y eventual eliminación de los poros pequeños. Es de vital importancia para mantener los sitios de eliminación de vacantes, tales como los

límites de grano, para evitar este tipo de engrosamiento de los poros durante la última etapa de sinterización. Así se dirige la atención hacia el control de crecimiento de grano y el acoplamiento de los poros a los límites de grano para lograr la densificación completa.

Aunque la difusión de volumen es activa en la mayoría de los materiales a altas temperaturas, a menudo no es el proceso de transporte de masa dominante durante la sinterización, especialmente para los polvos pequeños. La energía de activación para la difusión superficial es normalmente inferior, y en muchos casos la difusión del límite de grano tiene una energía de activación intermedia entre la superficie y la difusión de volumen. Por consiguiente, los procesos de difusión (superficie interfacial y la difusión del límite) son generalmente más activos. Si el material tiene un tamaño de grano pequeño o tamaño pequeño de partícula, el transporte eficaz a través de caminos interfaciales domina la sinterización. Sin embargo, la difusión de volumen es un proceso controlado en la sinterización de muchos compuestos estequiométricos, incluyendo los óxidos de berilio (BeO), calcio (CaO), cromo (Cr₂O₃), cobre (CuO), titanio (TiO₂), uranio (UO₂) e itrio (Y₂O₃).

$$\left(\frac{a}{r}\right)^4 = \frac{16\gamma D_v \Omega}{kTr^3} t. \quad (\text{ec. 3.2})$$

« D_v » coeficiente de difusión en volumen

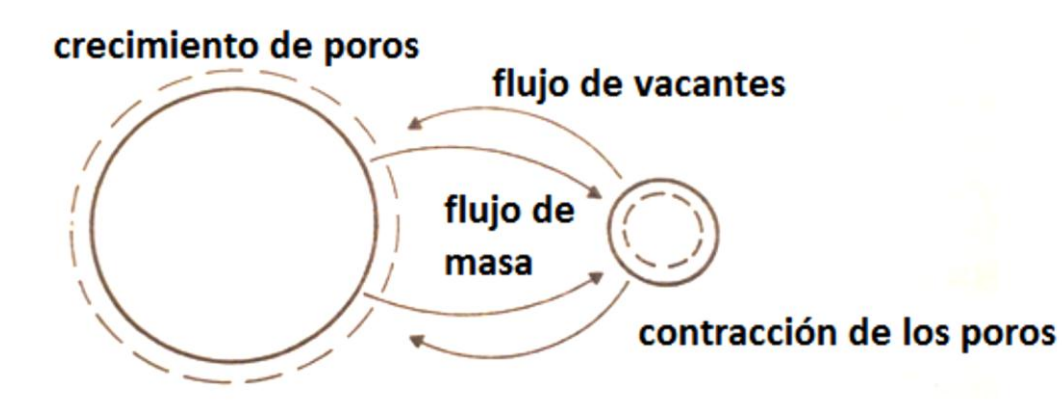


Figura.3.5.Pre-resultados,engrosamiento de las concentraciones de vacantes en diferentes equilibrios con poros de tamaños distintos

3.1.2. Difusión en límites de grano

La difusión en límites de grano es relativamente importante para la densificación de sinterización de la mayoría de los metales y algunos compuestos. Los límites de grano se forman en la unión de sinterización entre las partículas individuales debido a cristales no alineados. En el esquema de la figura 3.6, se visualiza la estructura de defectos repetidos asociados con un límite de grano con una desorientación entre los granos de 36.9° , los puntos y las cruces representan las proyecciones de los centros atómicos en dos planos sucesivos normales. Este carácter defectuoso del límite de grano, permite el flujo de masa con una energía de activación que es generalmente intermedia entre el de la difusión superficial y el volumen de difusión. El límite de grano es más bien estrecho, pero sigue siendo una vía de transporte activo. Sin embargo, el efecto neto sobre la sinterización depende del tamaño del grano o el número de límites de granos por unidad de volumen. Como la superficie se consume y la difusión de la superficie disminuye en importancia, la aparición simultánea de los nuevos límites de grano aumenta el papel de la difusión del límite de grano. La eficacia de un límite de grano como una vía de transporte de masa depende de la estructura específica¹³. Sin embargo, puesto que la mayoría de los polvos se componen de un gran número de bordes de grano, es adecuado para asumir comportamiento medio. Una descripción teórica del límite de grano controlado por difusión de sinterización, se presentó por primera vez por Coble¹⁴. La masa se retira a lo largo del borde de grano y re-deposita en el enlace de sinterización. Las fronteras de grano entre partículas y los límites internos de los granos en las partículas, actúan como sitios de aniquilación de vacantes por parte de los procesos de deslizamiento y rotación. La masa fluye a lo largo del borde del grano, para ser depositado en la unión entre las partículas. Un montículo de la masa se forma donde se cruza un límite de grano con una superficie libre, a menos que haya una redistribución de la difusión superficial¹⁵. Como progresa la sinterización, el transporte tiene lugar entre los poros a través de la frontera de grano, dando lugar a engrosamiento de los poros. Esto se produce cuando el límite de grano es un sumidero de vacante ineficiente en la sinterización y la estructura sólida se vuelve tan fuerte que se resiste a la densificación adicional: la acumulación de vacante en un límite de grano requiere el movimiento de la frontera, y esto es resistido por vecinos de contacto. Si el límite de grano tiene una alta energía, la sinterización no puede avanzar muy

lejos. Como la energía consume la superficie, las nuevas fronteras de grano surgen en los vínculos de sinterización. Un ángulo diedro alto corresponde a una energía de bajo límite de grano, por lo que la sinterización continua favorable. Sin embargo, en situaciones con un ángulo diedro bajo, la sustitución de las superficies libres con los límites de grano es desfavorable e inhibe la sinterización según la evaluación de la ecuación 3.3.

$$X = G \sin \frac{\phi}{2} \quad (\text{ec.3.3})$$

Hay una alta energía en el límite de grano que es la causa principal de crecimiento de grano durante la sinterización simultánea, lo que lleva a más complicaciones en la consecución de la plena densificación en muchos sistemas. La cura usual para este problema, consiste en añadir una pequeña cantidad de una especie que segrega a los límites de grano y disminuye la energía de borde de grano. La difusión en límite de grano controlado en la sinterización, es evidente en muchos materiales que sean sometidos a la densificación. Más si típicamente, los límites de los granos están contaminados, por lo que el efecto no es una movilidad inherentemente alta de los límites de grano sino un reflejo de la segregación de una especie activa en la microestructura. Algunos ejemplos donde esta verdad está incluida son Ni, W, Mo, Fe, Cu, y varias aleaciones de acero. En los compuestos, usualmente un límite de grano se encuentra en donde la difusión de los límites de grano es activa; buenos ejemplos de esta conducta se encuentran en la sinterización de ZrO_2 con Er_2O_3 aditivo, Ni_3Al con pequeñas cantidades de B, y Al_2O_3 con TiO_2 aditivo.

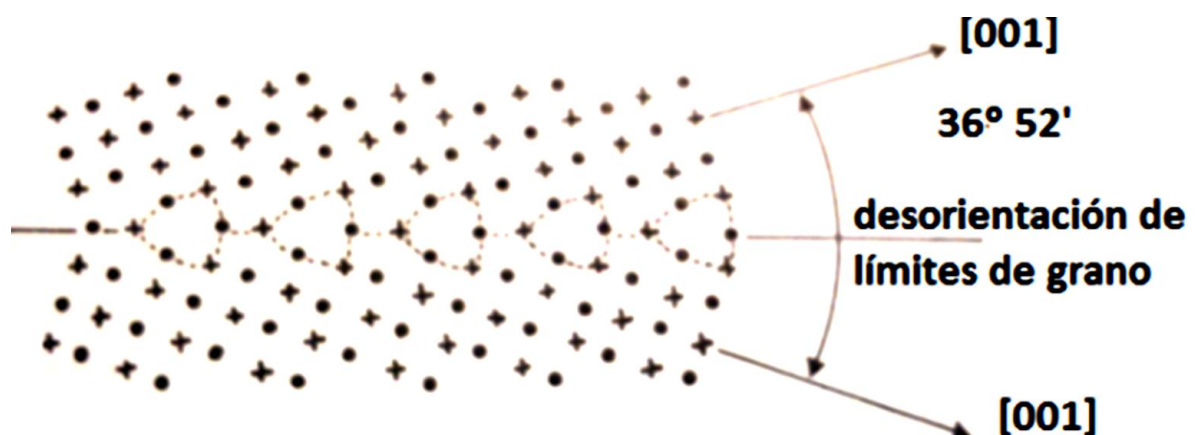


Figura.3.6. Dibujo esquemático de la estructura de un límite de grano.

$$\left(\frac{a}{r}\right)^6 = \frac{48\delta_j \gamma D_j \Omega}{kTr^4} t. \quad (\text{ec.3.4})$$

« a » tamaño de cuello, « r » radio de la partícula, « T » temperatura, « t » tiempo, « k » constante de Boltzman, « Ω » volumen atómico, « γ » energía superficial, « D_j » coeficiente de difusión en los límites de grano y « δ_j » espesor del límite de grano

3.1.3. Difusión superficial

Las superficies de los sólidos cristalinos, normalmente no allanan sino que consisten en defectos que incluyen salientes, torceduras, vacantes y átomos absorbidos en la superficie, los cuales pueden migrar o moverse de posición (adatoms) como se ilustra esquemáticamente en la figura 3.7. La difusión superficial implica el movimiento de los átomos entre estos sitios, los sitios de población del sistema operativo y el movimiento entre ambos sitios son térmicamente activados, lo que significa que la temperatura tiene una influencia significativa en la difusión superficial. Una segunda consideración se da a la orientación de los cristales, ya que ciertas orientaciones favorecen la difusión, un caso típico de la difusión superficial consiste en tres pasos, algunos pueden ser lentos y de velocidad controlada. El primer paso es romper un átomo lejos de enlaces existentes, típicamente una torcedura, la población de asperezas depende tanto de las orientaciones de la superficie y la temperatura, una vez desalojado, el átomo se mueve aleatoriamente a través de la superficie, lo que es usualmente un paso rápido. Por último, el átomo se vuelva a colocar en un sitio de superficie disponible, posiblemente de nuevo en un punto de torsión, las poblaciones de sitios y la facilidad de movilidad determina la velocidad de difusión superficial. Hay una energía de activación asociada con la etapa más lenta que se conoce como la energía de activación superficial de difusión, que a menudo cambia con la temperatura.

La superficie muy curvada y altas temperaturas, aumentan la población de lugar defectuoso que conduce más a la difusión superficial, ésta se convierte en un proceso activo durante el calentamiento a la temperatura de sinterización.

Por lo general, la energía de activación para la difusión superficial es menor que para otros procesos de transporte de masa. En consecuencia, se inicia a temperaturas más bajas en comparación con otros mecanismos de sinterización. La difusión superficial disminuye, como

la estructura de defecto de la superficie se consume o como la superficie disponible se pierde a los enlaces de sinterización, se trata de flujo de masa de fuentes superficiales a los sumideros de la superficie y no produce ninguna contracción, por esta razón, es un factor negativo en los sistemas donde la densificación de sinterización es deseable. La difusión superficial es un contribuyente inicial para la sinterización de casi todos los materiales, su importancia fue reconocida por primera vez en el trabajo de Kuczynski¹⁶ y posteriormente ha sido objeto de análisis teórico considerable. Sin embargo, sólo en unos pocos casos específicos de pureza, tamaño de partículas y las temperaturas de sinterización no se domina totalmente el flujo de masa, esto suele ocurrir debido a una población de vacantes bajas a temperaturas elevadas, el boro y varias cerámicas covalentes, tales como SiC. Otros ejemplos incluyen polvos muy finos de alúmina a temperaturas bajas, la baja temperatura de sinterización de MgO, FeO, TiO₂, Ag, Fe, Cu, Au, Pd y, sobre todo cuando el tamaño de partícula es pequeño.

Como la sinterización progresa, la importancia de la difusión superficial disminuye, aunque puede jugar un papel en el que afecta a la movilidad de los poros durante el crecimiento del grano.

La migración atómica en la curvatura baja de las regiones de gran curvatura de la superficie de los poros, está siendo arrastrado por un límite de grano en movimiento. Además, la difusión superficial actúa en conjunto con otros procesos tales como la difusión del límite de grano, para dar un proceso de flujo de masa cooperativa, donde la densificación se controla mediante el transporte a lo largo del límite de grano, la redistribución de masa y alisar la superficie que se produce por difusión superficial, la atmósfera de sinterización afecta a la estructura superficial y la velocidad de difusión de la superficie.

$$\left(\frac{a}{r}\right)^7 = \frac{56\delta_s \gamma D_s \Omega}{kTr^4} t \quad (\text{ec. 3.5})$$

« D_s » coeficiente de difusión en la superficie y « δ_s » espesor de la zona exterior involucrada en la superficie.

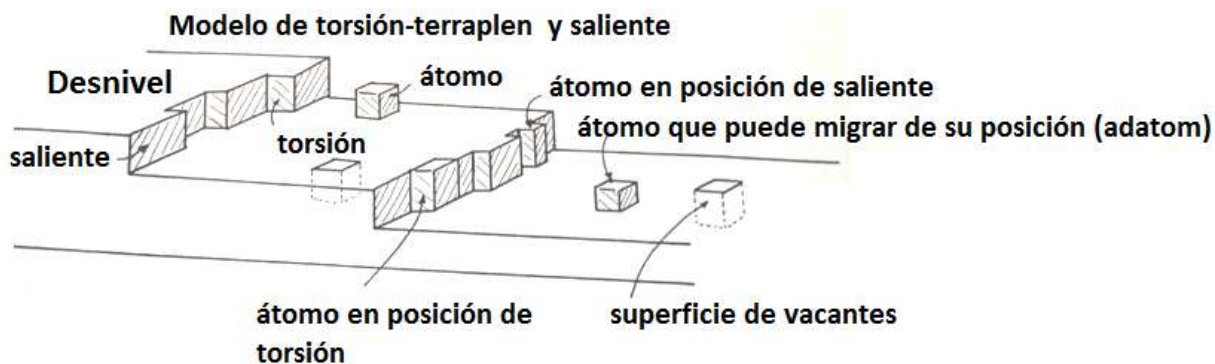


Figura.3.7. Esquema de una superficie libre como se ha construido.

3.1.4. Evaporación – condensación

El transporte de vapor durante la sinterización conduce al reposicionamiento de los átomos situados en la superficie de la partícula, sin densificación, la evaporación se produce desde una superficie y el transporte se produce a través del espacio de los poros, dando lugar a la condensación en una superficie cercana. El resultado neto en el tiempo es una reducción de la superficie total como enlaces entre las partículas creciendo emotivamente, pero no hay ningún cambio en la distancia entre los centros de partículas. En otras palabras, la fracción de átomos en sitios superficiales disminuye a medida que las capas de átomos de la superficie se acumulan en las superficies cóncavas a expensas de las superficies convexas.

Para muchos materiales el transporte evaporación – condensación es lento en temperaturas de sinterización típicas, entonces es frecuentemente ignorado.

Alternativamente el sinterizado puede estar dominado por el transporte de vapor para polvos pequeños con alta área superficial de contacto y altas presiones de vapor. Por otra parte, hay diversos ejemplos donde la atmósfera de sinterización puede inducir transporte de vapor, incluso cuando la aparente presión de vapor del material que se sinteriza es baja.

Como lo ha mencionado Readey^{17,18}, la adición de una especie química activa a la atmósfera de sinterización (hidrógeno, agua, oxígeno, monóxido de carbono, cloro, y así sucesivamente) puede iniciar considerablemente en transporte en fase vapor. Funciones de dichas especies han sido documentadas para la sinterización de W (O_2 , H_2O y HCl), aceros (HCl), los óxidos de hierro (HCl), Si (H_2O)¹⁷. La figura 3.8, ilustra en la etapa final de sinterización, un poro unido al límite de grano provocando una distorsión en la forma lenticular del poro para satisfacer el límite de grano, al mismo tiempo el ángulo diedro muestra

las diferencias que mantienen la curvatura de evaporación-condensación a través de los poros para permitir el movimiento, con el límite de grano.

$$\left(\frac{a}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2M(RT)^3}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma\Omega^2 P_0}{r^2}\right)t \quad (\text{ec.3.6})$$

« M » masa molar, « R » constante universal de los gases, « P₀ » presión de vapor al equilibrio.

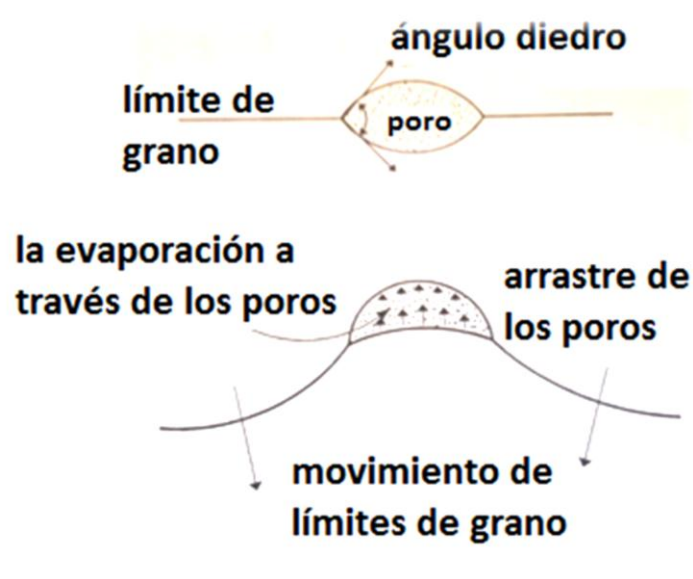


Figura.3.8.En la etapa final de la sinterización.

3.1.5. Flujo viscoso

Los materiales amorfos exhiben una viscosidad decreciente (aumento del flujo) a medida que aumenta la temperatura. Bajo la acción de un esfuerzo aplicado un material viscoso fluirá, así, a altas temperaturas, polvos de vidrio y polímero densifican en respuesta a la tensión de sinterización, el proceso se ha observado en la sinterización de muchos vidrios de silicato, así como polímeros comunes tales como epoxi, metacrilato de polietileno, polimetacrilato, y etilcelulosa, cuanto menor es la viscosidad, más rápido es el proceso de sinterización. Si una tensión externa se aplica, el ritmo de aumento de sinterización es proporcional a la tensión aplicada.

Dado que las temperaturas más altas disminuyen la viscosidad, hay un aumento progresivo en el tamaño del cuello con la temperatura. La figura 3.9, ilustra este comportamiento

utilizando los resultados de la sinterización de una esfera de vidrio sobre una placa plana, que muestra el cuadrado de la relación de tamaño del cuello frente al tiempo para tres temperaturas. La situación de sinterización de dos partículas es diferente para materiales amorfos que para los sólidos cristalinos, ya que les falta un límite de grano en el enlace de sinterización (región del cuello).

En consecuencia, a medida que avanza el crecimiento del cuello, los materiales amorfos fácilmente pueden alcanzar una condición de cero curvaturas cuando los radios convexo y cóncavo son iguales pero de signo opuesto. Esto ocurre en una proporción de tamaño del cuello de aproximadamente $X/D = 2/3$, que reduce la sinterización considerablemente cerca de este punto, como una consecuencia práctica, las estructuras no pueden densificar totalmente por el flujo viscoso.

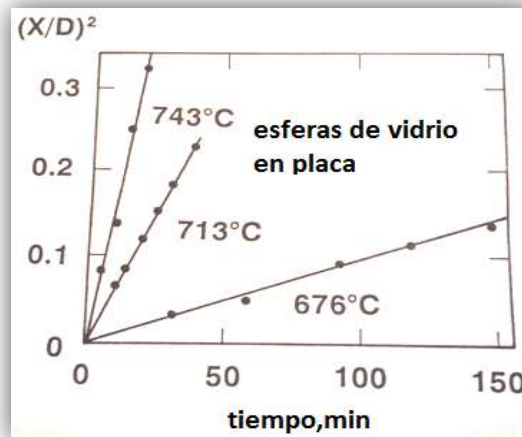


Figura.3.9. Datos de viscosidad de flujo de sinterización para las esferas de vidrio¹⁹.

3.1.6. Flujo plástico

El movimiento de las dislocaciones bajo estrés, ha sido uno de los aspectos más controvertidos de la teoría de la sinterización. Muchos experimentos y cálculos han sido presentados para probar o refutar que el movimiento no conservativo de la dislocación se produce debido al esfuerzo de sinterización. Dependiendo del diseño experimental, existe amplia evidencia para apoyar ambos puntos de vista, lo que sugiere que ambos son correctos. Dos posibles funciones son evidentes, la dislocación de ascenso debido a la absorción de vacantes y la dislocación de deslizamiento por la superficie superior, hace hincapié en el límite

elástico a la temperatura de sinterización. Lo más probable es que las dislocaciones participan en la sinterización durante el calentamiento, especialmente si los polvos fueron sometidos a la deformación plástica durante la compactación. Estos resultados se ilustran mediante pruebas experimentales presentadas por Siegel²⁰. Se trabajó mecánicamente polvo de hierro para la obtención de una alta densidad de dislocación inicial. Cuando se compara con la sinterización del polvo mismo después del recocido, el polvo trabajado en frío exhibió sinterización más rápida.

Las dislocaciones interactúan con vacantes durante la sinterización para mejorar el transporte de masa. Las dislocaciones de ascenso por absorción de las vacantes emitidas por los poros, lleva a la eliminación de las vacantes y el movimiento en un plano de deslizamiento nuevo. En este caso, la densificación por difusión de volumen no requiere una vacante eficiente en el límite de grano. Por desgracia, una de las consecuencias de la dislocación de ascenso son los descensos de la población de dislocaciones, deteniendo así el proceso, (Schatt y compañía²¹) demostraron mejoras en la tasa de densificación debido a la dislocación de ascenso con la tasa de eliminación de poro. Entre partículas como se agranda el cuello, el esfuerzo cortante disminuye y cae por debajo de la tensión de flujo para el material, y el proceso se vuelve inactivo. En consecuencia, los eventos de flujo plástico son importantes al principio de la sinterización, cuando las tensiones de compactación y tensiones térmicas se agregan a la tensión de sinterización, pero disminuye en los primeros minutos después de llegar a la temperatura de sinterización. Los experimentos realizados por Brett y Seigle²² muestran un flujo plástico en etapas finales de sinterización. De la evidencia disponible, se llegó a la conclusión de que las contribuciones del flujo plástico a la sinterización son transitorios que se ven favorecidos por el calentamiento rápido (más de 10°C/min), las partículas más pequeñas (menos de 100µm) o sinterización asistida por presión. La dislocación de movimiento también puede ser inducida por las transformaciones de fase durante el calentamiento, pero esto se limita a los materiales polimórficos. El flujo plástico se ha observado durante la sinterización para una variedad de materiales: Al₂O₃, Ag, CaF₂, CoO, Cu, Fe, MgO, NaCl, Ni, Pb, ThO₂, Ti. Sin embargo, en cada caso la contribución se produjo durante la aplicación de una tensión o durante el calentamiento y no se mantuvo en condiciones isotérmicas. Hay varios posibles caminos de transporte de masa en sinterización,

las dos categorías principales son el transporte de superficie y el transporte a granel. Es esta última la que es responsable para la densificación durante la sinterización, ambos contribuyen a la unión. La evaporación-condensación y la difusión de la superficie son los procesos comunes de transporte en la superficie. Los materiales con altas presiones de vapor o aquellos que forman una especie volátil por reacción con la atmósfera de sinterización, son candidatos para la sinterización de evaporación-condensación controlada. Una disminución de peso (más allá del que normalmente se encuentran por evaporación de contaminantes de la superficie) es una indicación de evaporación-condensación, para la mayoría de los materiales de los aportes del transporte en fase vapor son pequeños y pueden ser ignorados, pero para los compuestos de baja entalpía por sublimación esto no es cierto. En atmósferas reactivas (incluido el hidrógeno, oxígeno, haluros, y agua) una alta presión de vapor puede generar una causa de pérdida considerable en el área superficial durante la sinterización, sin densificación.

La difusión superficial también produce una pérdida de superficie durante el crecimiento del cuello pero no para inducir la contracción o densificación. Es un contribuyente inicial a la sinterización y al engrosamiento en la microestructura de muchos materiales, especialmente aquellos con una baja energía de activación para la difusión superficial. La mayoría de los cerámicos covalentes exhiben superficie controlada por difusión en sinterización y requieren una alteración para inducir la densificación. Los procesos de transporte de superficie están implicados en suavización de poros y migración durante las últimas etapas de densificación y sinterización. Para los materiales amorfos, el mecanismo de sinterización es generalmente el flujo viscoso, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. No hay ninguna complicación de los límites de grano en estos materiales, por lo que la unión progresa hasta que los gradientes de curvatura son eliminados. Si la densidad de empaquetamiento inicial es alta, los cuellos se superponen antes de la eliminación de los gradientes de curvatura, haciendo posible la densidad completa²³. En la densificación de baja densidad en verde puede terminar debido a la estabilización del cuello antes de la eliminación de los poros. Las partículas más pequeñas de alta densidad en verde, a temperaturas más altas y tiempos más largos, en general dan más de densificación. Los materiales cristalinos densifican durante la sinterización por los procesos de transporte de difusión límite de grano, la difusión de volumen y el flujo plástico. Las vacantes de los poros migran a través de la celosía o a lo largo de los límites de grano, dando un flujo inverso de masa en los poros. La densificación se debe a que las

vacantes son eliminadas en las fronteras entre partículas de grano, dislocaciones, límites de fase, o de otras interfaces microestructurales. Cuanto más pronunciadas sean las curvas superficiales de los poros, mayor será la tasa de emisión de vacantes, dando más rápida la sinterización. Típicamente, la difusión de volumen es el activo en la mayoría de los sistemas de sinterización, pero la energía de activación más baja para la difusión del límite de grano hace que esta sea dominante en muchos casos. Las excepciones son en compuestos iónicos, donde la difusión de volumen es muy sensible a la estequiometría, cambios tan pequeños en la composición pueden tener efectos importantes sobre la sinterización.

Para la mayoría de los materiales, la difusión del límite de grano es activa durante la sinterización. El límite de grano entre partículas proporciona una trayectoria de flujo efectivo, especialmente en vista de la energía de activación típicamente menor en comparación con la difusión de volumen. La contaminación del límite de grano afecta más a la velocidad de sinterización y puede acelerar la sinterización. El flujo plástico se ve favorecido durante el calentamiento a la temperatura de sinterización e implica tanto una dislocación de ascenso (a través de la aniquilación de vacantes) y posiblemente, la dislocación de deslizamiento. Sólo es un proceso transitorio que no es sostenible durante la sinterización isotérmica.

La masa real en el proceso de transporte en la sinterización es una mezcla de estos mecanismos individuales. Además, los eventos de cooperación son necesarios para evitar la acumulación de masa o de vacantes en determinadas características micro-estructurales. Por ejemplo, la eliminación del límite de grano de las vacantes sólo es posible si los límites de grano pueden torcerse, mover o girar. Generando un fortalecimiento compacto a medida que progresa la sinterización inhibiendo la rotación. Adicionalmente, la difusión de masa a lo largo de un límite de grano requiere distribución cooperativa de la difusión superficial de los átomos a lo largo de la superficie. Así la mayoría de los procesos de sinterización implican múltiples mecanismos que cambian su dominio durante la sinterización.

3.2. Etapas del sinterizado

Las etapas de sinterización representan el progreso geométrico en la transformación de los polvos compactados en un objeto fuerte y denso. Dependiendo de las condiciones en que se

inicia la sinterización, las etapas de sinterización pueden comenzar con polvo suelto o densidad casi llena de partículas deformadas.

Se puede suponer que las partículas son esferas y tienen puntos de contacto, bajo esas condiciones todas las etapas de sinterización se encontrarán. Por otro lado, las partículas están sometidas a un gran esfuerzo que inicia con una alta densidad en verde, la primera etapa podría estar ausente. La figura 3.10 es una representación de las etapas de sinterización y van de un polvo suelto de poros aislados, casi esféricos. Los cuellos no son perceptibles en el proceso, mientras que los granos son más significativos cuando los poros se hacen más pequeños.

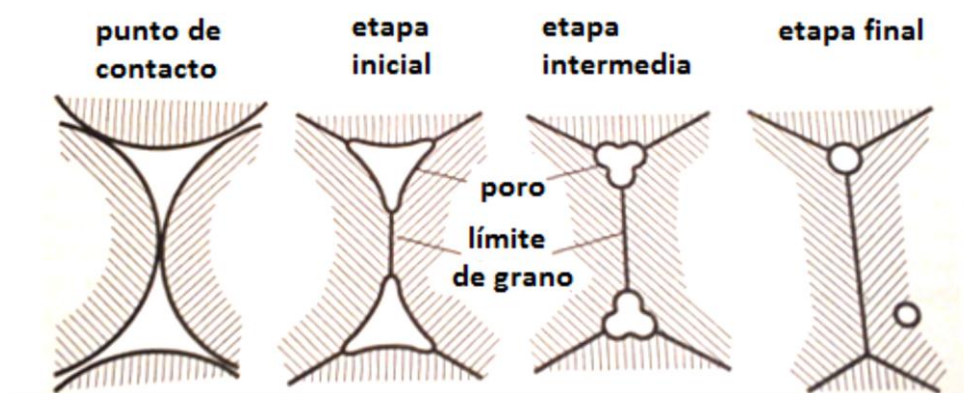


Figura.3.10. Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre partículas.

Las partículas sueltas establecen contactos entre sí con orientaciones muy variadas. La adhesión se produce debido a las fuerzas débiles, incluyendo fuerzas de van der Waals y las fuerzas de aglomeración de los líquidos. Cuanto más las partículas se aproximan entre sí, mayor será la fuerza de unión. La etapa de adhesión se produce espontáneamente con la formación de un enlace de sinterización incipiente y colocaciones no balanceadas del cuello como resultado de la rotación de las partículas. Para un sólido cristalino la energía de límite de grano depende de la orientación de los cristales a través del límite de grano. Hay orientaciones específicas que tienen energías más bajas. En consecuencia, si es posible, las partículas girarán y se embalarán para obtener una mayor densidad y menor energía estructural en el límite de grano²⁴. La figura 3.11 muestra el reordenamiento de las partículas y la formación del nuevo contacto para la sinterización de partículas de cobre a 927°C durante tiempos de hasta 64h.²⁵

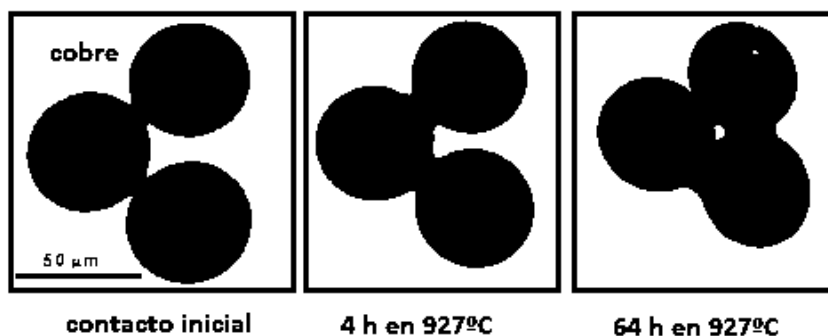


Figura.3.11.Evidencia de la rotación de las partículas.

Las mediciones de 250 a 300 μ m en partículas dan rotaciones angulares de hasta 0,17 grados por segundo durante el calentamiento, con las velocidades típicas de 0,03 grados por segundo. Del mismo modo, de 100 - a 160 μ m en partículas de hierro a una densidad de 89% se somete a un corto rango de movimiento durante el calentamiento²⁶. Es posible que la orientación después del reordenamiento sea coincidente, lo que significa que no hay límite de grano entre los granos de contacto, pero esto es una situación bastante improbable. Durante el resto del proceso de sinterización, los granos se pueden girar o torcer en respuesta a pares generados por energías superficiales desequilibradas, ó a coordinaciones no homogéneas de embalaje y diferentes orientaciones cristalográficas de contacto. La movilidad disminuye hasta el punto que el límite de grano se vuelve ineficaz como un sitio de eliminación de vacantes. La densificación conduce a la formación retardada de nuevos contactos que se inician en la sinterización más adelante con relación a los contactos principales. La formación de un nuevo contacto se ha hecho directamente en dos matrices bidimensionales, lo que resulta en la muestra del comportamiento que se observa en la figura 3.12, donde la sinterización comienza en un aumento posterior, como es evidente en estos resultados experimentales con partículas de vidrio²⁷, las tres flechas indican los puntos donde se forman nuevos contactos. El número de nuevos contactos varía con el cuadrado de la relación de tamaño del cuello. Para las esferas de un mismo tamaño en tres dimensiones, el número de coordinación inicial en una densidad en verde de 64% del teórico es de unos siete contactos por partícula, como la contracción se produce en estos contactos, la forma de nuevos contactos, llega a una media de coordinación que mide cerca de 13 a 14 en la densidad total.

nuevos contactos se forman en los puntos señalados por las flechas de 1mm a temperatura

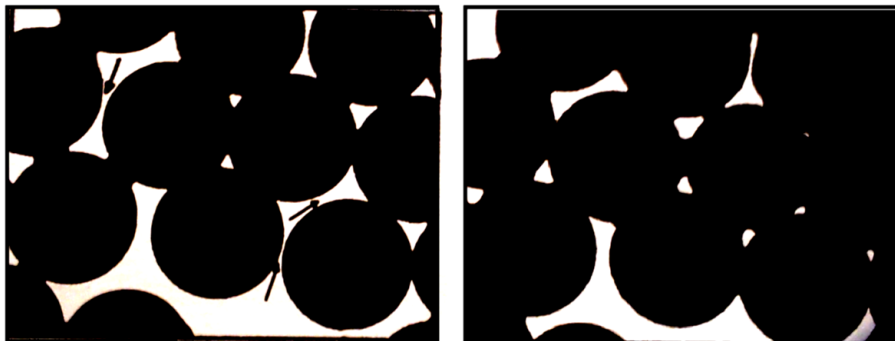


Figura.3.12.La densificación conduce a la rotación de granos y a la formación retardada de nuevos contactos.

Se trata de sinterización recién formada con los primeros contactos en la etapa inicial a pesar de que los contactos principales son mucho más avanzados en el proceso de sinterización. En consecuencia, vienen las etapas de superposición en la sinterización.

Durante el movimiento de partículas, el tiempo no elimina los poros más pequeños, sino que permite el crecimiento de los poros más grandes como es evidente en la figura 3.13, la formación de los cuellos está dada por la relación (X/D) , se llevaron a cabo a 927°C , variando el tiempo del proceso, así se aprecia un crecimiento en la relación de la formación de cuellos²⁵. Al principio, las partículas están empezando a formar enlaces en la sinterización, pero a veces hay regiones de alta densidad y los poros se dilatan. Por lo tanto, en las estructuras efectivas de los polvos existen enlaces primarios que conforman la fase inicial del proceso de sinterización y enlaces secundarios que se forman como densificación induciendo a nuevos contactos.

En diferentes puntos en la superficie de una partícula pueden existir contactos en diversos grados de sinterización, los contactos primarios son los más grandes en un sistema de sinterización. En consecuencia, la sinterización no puede ser tratada como un conjunto de distintas etapas secuenciales, ya que las etapas realmente se producen en una forma paralela.

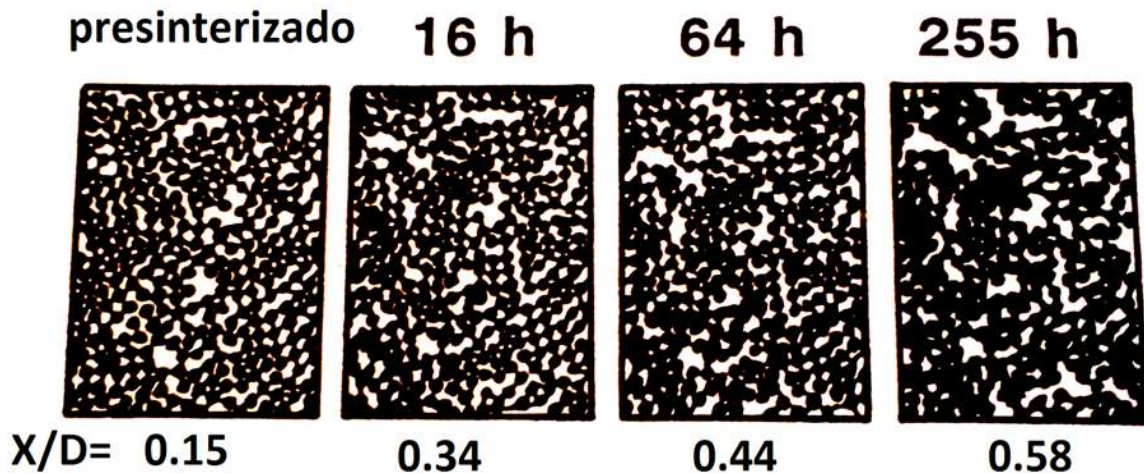


Figura.3.13. Estructuras bidimensionales de sinterización que consisten en esferas de cobre inicialmente presinterizadas

3.2.1. Etapa inicial, crecimiento del cuello

El crecimiento de la unión de sinterización de un polvo suelto al contacto inicial, se caracteriza como la etapa inicial de sinterización, en esta etapa, el tamaño del cuello es suficientemente pequeño para que los cuellos de vecinos crezcan independientes uno del otro., la etapa inicial termina cuando los cuellos comienzan a incidir en aproximadamente una relación de tamaño del cuello X/D de 0.3. Varias leyes vincularan la relación de tamaño del cuello para los otros parámetros de sinterización útiles, incluyendo la contracción, área superficial y la densidad. El análisis de la etapa inicial de sinterización ha sido un tema teórico popular, como ya se señaló, existen varios mecanismos de transporte masivo, la simplificación de las dos esferas del modelo para la sinterización se ilustra en la figura 3.14 y se utiliza para introducir los conceptos de crecimiento del cuello, la situación consiste en dos esferas de diámetro D con un cuello de X diámetro y de borde de grano ángulo ϕ diedro, asociado con el cuello es un volumen V y un área A , ambos dependen del tamaño del cuello. Una gran sensibilidad al tamaño de partícula significa que las partículas más pequeñas dan una sinterización más rápida. La difusión superficial y difusión límite de grano tienen la mayor sensibilidad a los cambios de tamaño de partícula, por lo que se mejoran con respecto a los otros procesos de un tamaño de partícula más pequeño, en todos los casos la temperatura aparece en un término exponencial, lo que significa que pequeños cambios de temperatura

pueden tener un gran efecto. Por último, el tiempo tiene un efecto relativamente pequeño en comparación a la temperatura y tamaño de partícula.

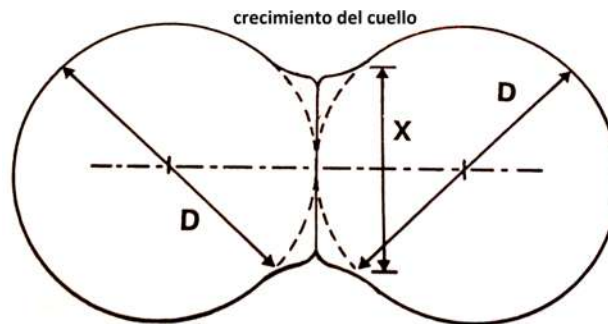


Figura.3.14. Modelo de dos esferas sinterizando, donde dos partículas tienen un diámetro D y un cuello de unión con un diámetro X y un ángulo diedro ϕ en la aparición del límite de grano con la superficie de partícula.

3.2.2. Etapa intermedia

La etapa inicial de la sinterización es activada tempranamente por el crecimiento del cuello, pero este es solamente el nivel secundario de densificación.

La etapa intermedia es más importante para la densificación y para determinar las propiedades compactadoras de la sinterización, se caracteriza por el redondeo simultáneo de los poros (densificación) y el crecimiento del grano, la fuerza impulsora es la eliminación de la energía superficial restante ya que los gradientes de curvatura han sido ampliamente alisados antes de la etapa intermedia, ahora el cuello creciente de cada era de la etapa inicial de sinterización pierde cambios de identidad y la atención a la estructura de poros que rodea a los cuellos. La figura 3.15 ilustra una forma idealizada de un segmento de poro situado alrededor de un enlace de sinterización en el comienzo de la etapa intermedia. Hay muchos cuellos de partículas vecinas con similares anillos que rodean el espacio de los poros que están todos conectados entre sí.



Figura.3.15. Esbozo Tridimensional de una porción pequeña de espacio de los poros

Por cálculos de la velocidad de sinterización, la geometría de los poros se supone que son casi cilíndricos, situados en los bordes de grano como esbozado por la geometría idealizada de la figura 3.16, en este dibujo se muestra la geometría de dichos poros cilíndricos en los bordes de grano, y la microestructura real está compuesta de muchas de estas unidades empaquetadas para llenar el espacio. En realidad, el tamaño de poro se distribuye y la forma, de la distribución se mantiene durante la etapa intermedia.

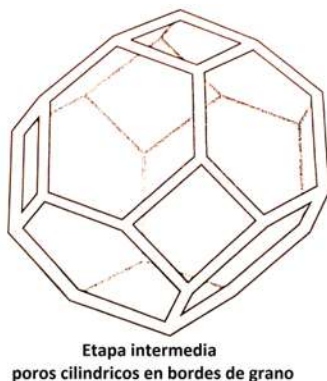


Figura.3.16. Red estructural de poros en la etapa intermedia de sinterización altamente interconectados con poros cilíndricos en los bordes de los granos del tetradecaedro.

A finales del proceso, después del de embalaje se ha saturado desde el desarrollo de nuevos contactos inducidos por la contracción, la forma del grano es un tetradecaedro (14 partes), con los poros cilíndricos que ocupan los bordes grano. El espacio de los poros está totalmente interconectado en tres dimensiones, que no es evidente desde el esbozo de un solo tetradecaedro.

Así, dependiendo del ángulo diedro de equilibrio y volumen de poros, son posibles varias estructuras de poros²⁸. Más casos han sido encontrados en la sinterización consistiendo en ángulos diedros moderadamente altos, lo que significa que la energía de borde de grano es

baja en comparación con la energía superficial. En consecuencia, los poros permanecen conectados con una forma casi cilíndrica. La figura 3.17 muestra tres granos adyacentes y da una idea de la estructura porosa interconectada encontrada en la etapa intermedia.

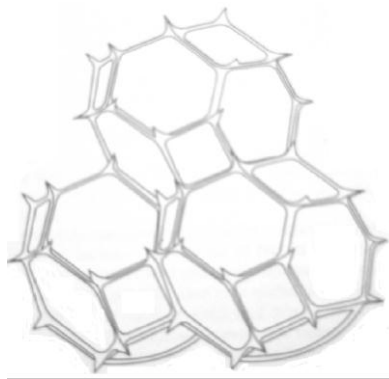


Figura.3.17.Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados.

Suponiendo fijación del límite de grano de la estructura porosa, el tamaño de grano aumenta a medida que los poros se unen (aumento de tamaño de poro) o con la porosidad es eliminado. La densificación en la etapa intermedia, se lleva a cabo en volumen y difusión del límite de grano, los poros situados en los límites de grano desaparecen más rápidamente que los poros aislados, en parte debido a la eficiencia de los límites de grano como sitios de eliminación de vacantes, los límites de grano suaves, son hundimientos de vacantes menos eficaces. A fin de progresar la sinterización, la eliminación de vacantes en el límite de grano disminuye de forma natural.

Sin embargo, la ferocidad de los poros se produce ya que todavía se transportan en los límites de grano. Efectivamente, el límite de grano se detiene eliminando vacantes, pero actúa como una vía de transporte rápido entre los poros, dando lugar a engrosamiento de los poros grandes y eliminación de los poros pequeños. Normalmente, los poros situados en los límites de grano deben reducirse sustancialmente más rápido que los poros situados en el interior de un grano, el transporte de la superficie está activo durante la sinterización en etapa intermedia, como es evidente por el redondeo de los poros y la migración de los poros durante el crecimiento del grano. Sin embargo, los procesos de transporte de superficie no contribuyen a la densificación o contracción.

3.2.3. Etapa final

Los datos mostrados en la figura 3.18 de UO_2 presentan la fracción de los poros que se abren y la fracción que están cerrados (selladas) frente a la porosidad total durante la densificación de sinterización²⁹. Nótese que no hay cambio dramático donde los poros se cierran como una indicación de que es la etapa de sinterización final, estos poros cerrados se constituyen en los poros tubulares encontrados en la etapa intermedia de sinterización que se vuelven inestables. La expectativa de la teoría es que los poros serán todos cerrados cuando la porosidad residual caiga al 8%.

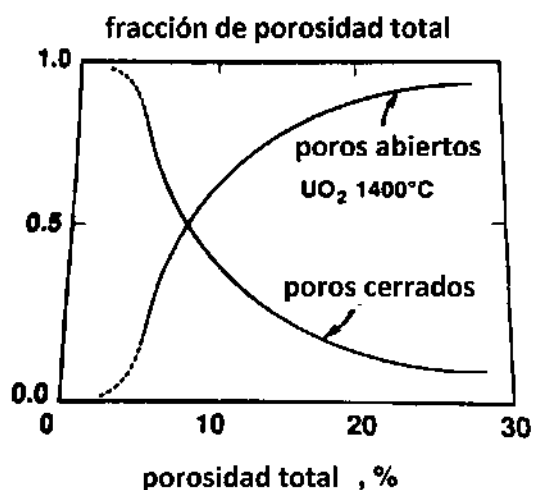


Figura.3.18. Variación en la fracción de poros cerrados y abiertos vs. la porosidad total del UO_2 sinterizado a 1400°C ²⁹.

La longitud de borde de grano es una expresión del tamaño de grano, un poro y un límite de grano tienen una energía de enlace porque el poro reduce el área límite de grano total, esta energía de enlace disminuye durante la densificación, el crecimiento del grano obliga al límite de grano a ser curvado, que conduce a un aumento progresivo en el área del límite de grano para sostener el contacto con un poro de movimiento más lento. En consecuencia, como se ilustra en la figura 3.19, una condición crítica se logra cuando es favorable para el límite romper con el poro, la separación conduce a la eliminación de límite de grano inclinando a la fuerza de fricción en el límite de los poros. En la etapa intermedia de sinterización con una alta porosidad, hay una penalización de energía grande para la separación de los poros y en sus límites. La densificación reduce esta penalización, como consecuencia, la movilidad de grano debe ser manipulada para sostener una microestructura favorable a la fase final de

densificación. De acuerdo a la figura 3.19, se puede interpretar : (a) de poro en el límite de grano exhibiendo un equilibrio sólido-vapor de ángulo diedro, (b) y (c) el crecimiento del grano con arrastre de poro, (d) poro aislamiento debido a ruptura de límites.

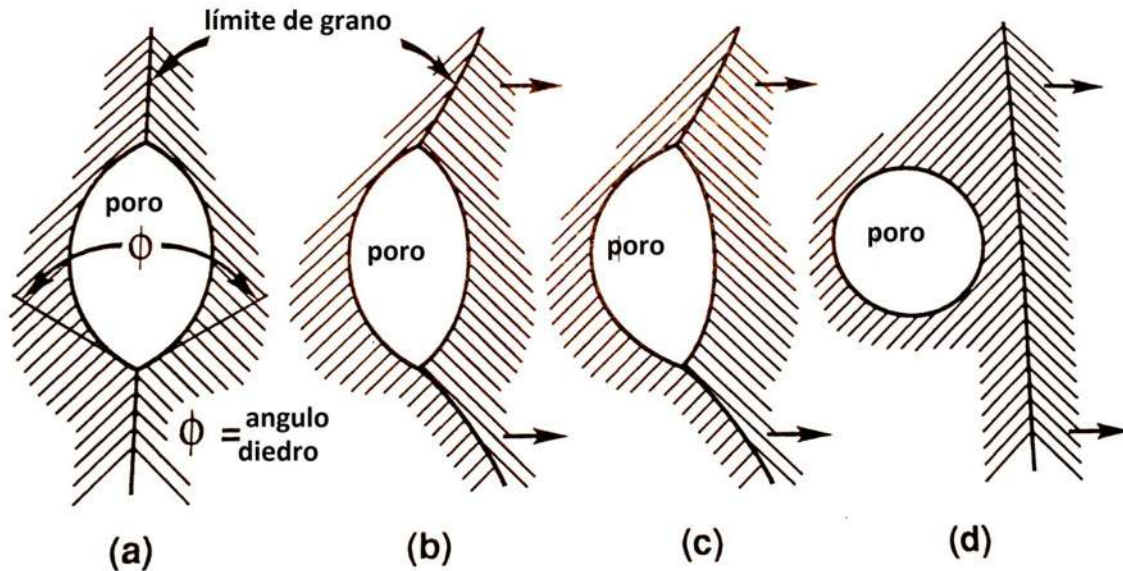


Figura.3.19.Secuencia de pasos que conducen al aislamiento de los poros y esferoidización en la etapa final de sinterización.

Un problema crítico se asocia con las velocidades relativas de la densificación, el crecimiento del grano y la migración de los poros. En muchos materiales los procesos tienen energías de activación similares, especialmente para la densificación y el crecimiento del grano por lo tanto, la manipulación de los hechos resulta difícil a través de ajustes de temperatura, si el crecimiento del grano es rápido en comparación con la movilidad del poro, los poros están aislados lejos de los límites de grano, resultando la densificación lenta por difusión volumen de largo alcance.

La alternativa es, si la movilidad de los poros es alta a través de la difusión superficial o evaporación-condensación, los poros pueden permanecer unidos a los bordes de grano que se desplazan y siguen disminuyendo.

Resumiendo, en la etapa inicial de la sinterización la estructura de los poros está interconectada y de forma irregular; en la etapa intermedia, los poros son más fluidos pero todavía están abiertos a la superficie compacta, lo que permite la permeación de gas continuo hacia el interior, la densificación adicional en la etapa final conduce a los poros en los huecos cerrados, aislados en un intervalo de densidades, esencialmente independientes de la densidad de partida.

3.3. Métodos de reparación de grietas

Existen un sin número de métodos para reparar grietas, también existen un sin número de materiales que no son compatibles con estos métodos, por ejemplo los materiales compuestos no pueden ser reparados con el simple procedimiento de soldadura como el caso de los aceros y otros metales. En esta sección, se incluye de manera general procedimientos, ventajas y desventajas de estos métodos de reparación de grietas.

- Cerámicos y compuestos cerámicos:

En cerámicos y compuestos cerámicos, existen gran número de variables implicadas y la complejidad de la estructura cerámica proporciona dificultades significativas en el desarrollo de una teoría predictiva satisfactoria en la unión cerámica-metal y cerámico-cerámico. A excepción de unión mecánica, los principios y requisitos básicos son los mismos para todas las juntas, independientemente de su complejidad.

La unión facilita el uso de cerámicas estructurales, proporcionando un medio de fabricación de estructuras que no pueden ser realizadas en una sola pieza o que puede hacerse de menor costo (o de otra manera más satisfactoria), uniendo piezas simples para producir una pieza compleja. La adhesión cerámica puede hacerse más fuerte que otros materiales, ya sea mediante la combinación de los componentes más fuertes o mediante la introducción de fibras fuertes, como en materiales compuestos o de partes de metal. Las partes adheridas pueden ser con determinadas formas y tolerancias, pero no son fácilmente obtenidas de otra manera. Conductos internos complejos para los flujos de refrigeración como en los intercambiadores de calor, se puede conseguir mediante la tecnología de unión, aplicado a materiales para revestimiento que proporcionan el desgaste, la erosión y resistencia a la corrosión³⁰.

La unión cerámica-metal fue utilizada primero ampliamente en la construcción de tubos de vacío para aplicaciones críticas. Dado que la industria de la electrónica sigue siendo el mayor usuario de tales uniones (o juntas), parece conveniente indicar que proporciona algunas ventajas asociadas con el uso de la cerámica envolvente, los apoyos internos, ventanas de salida y otros elementos estructurales de los tubos de vacío. Los tubos cerámicos pueden ser desgasificados a temperaturas más altas que los tubos de vidrio, la temperatura para la

desgasificación permisible depende de la temperatura de fusión del metal de aportación utilizado en el sello de cerámica-metal y el grado en que los coeficientes de expansión térmica de los elementos de unión son igualados. Debido a la creciente presión de vapor de las impurezas residuales, la desgasificación a altas temperaturas es más eficaz y promueve la vida más larga del tubo y mayor emisión. Por otro lado, debido a la unión a elevadas temperaturas, los tubos cerámicos soportan temperaturas más altas que los tubos de vidrio de dimensiones similares.

- Soldadura:

La soldadura puede definirse como un proceso de unión de partes, principalmente implicando la cohesión localizada de ellas por fusión y/o presión, generalmente con un elemento o material de aporte. Las piezas a unir se conocen como material base y el proceso conlleva a la formación de cristales comunes por difusión en la frontera de unión. Dentro de las características más importantes que se deben tener en cuenta para obtener excelentes resultados en el proceso de soldadura están: composición química, tamaño de grano y el espesor de la placa.

a) Composición química: el elemento más importante que afecta la soldabilidad es el carbono (para el caso de aceros), sin embargo, el efecto de otros elementos también se tiene en cuenta mediante una fórmula de carbono equivalente. Se obtienen mejores resultados en la soldadura a medida que el carbono equivalente es menor, debido a que la máxima dureza y la fragilidad que un acero puede llegar a alcanzar después de un rápido descenso de temperatura con medios enfriadores es directamente proporcional al carbono equivalente. Esta relación se puede observar en la figura 3.20.

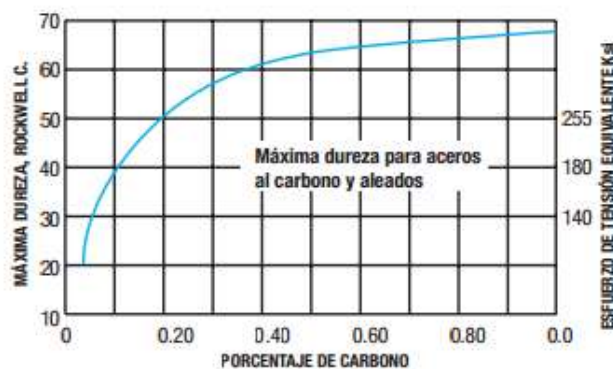


Figura.3.20. Máxima dureza obtenida para tasas de enfriamiento elevadas en función del porcentaje de carbono del acero.

Aleaciones de Ni, Cr y Mo en el acero permiten el endurecimiento con bajas velocidades de enfriamiento, incluso aumentando la dureza a distancias alejadas de la superficie; el precalentamiento es la solución más común para la disminución de la velocidad de enfriamiento y dureza.

b) Tamaño de grano: se obtienen buenos resultados en la soldadura para aceros con un tamaño de grano fino; el tamaño de grano es una de las principales variables que afectan la ductilidad y la resistencia al impacto. Un grano es una porción del material dentro del cual el arreglo de los átomos es casi idéntico. Los materiales de ingeniería normalmente son policristalinos, es decir, que la orientación del arreglo de átomos ó estructura cristalina, es distinta en cada grano vecino. La zona donde se encuentran 2 ó más granos, se denomina límite de grano y es la zona donde se detienen las dislocaciones producto de las cargas externas.

Un método para controlar las propiedades de un material metálico es controlar su tamaño de grano. Al reducir este, se aumenta su cantidad y en consecuencia se aumenta la cantidad de superficies límites aumentando la resistencia del mismo. Se obtiene máxima dureza para aceros al carbono y aleados.

c) Espesor: en general, si el espesor a ser soldado disminuye, se mejora la soldabilidad del material. Las láminas gruesas absorben el calor con velocidades de enfriamiento más rápidas que las láminas delgadas usando el mismo tipo de soldadura. Una solución parcial para ello es recalentar la lámina y mantenerla a una temperatura de unos cientos de grados centígrados para las condiciones de operación de la soldadura.

❖ Tipos de Soldadura

Los procesos de soldadura más conocidos son: arco eléctrico, por llamas, por puntos, por presión, etc. Para su elección se debe realizar un análisis técnico económico.

❖ Ventajas y desventajas de la soldadura

Dentro de las ventajas y desventajas prácticas en la selección de la soldadura como método de conexión se pueden enlistar las siguientes:

Ventajas:

- Bajo cargas estáticas no inducen concentraciones de esfuerzo importantes y puede por tanto reemplazar a los remaches con bajo nivel de ruido. Es un método de unión económicamente ventajoso para producción de volúmenes pequeños.
- Puede requerir procesos mecánicos más simples que otros métodos de unión como las roscadas o remachadas en determinados espesores, especialmente en los bajos.
- Es un proceso flexible en que la maquinaria utilizada se puede adaptar fácilmente a cambios en el diseño con bajo costo herramental.

Desventajas:

- Limitado desempeño a cargas dinámicas que implica la realización de tratamientos mecánicos y térmicos para mejorarlo.
- Emisión de radiaciones y calor que pueden afectar la salud de los operarios.
- Elevada dificultad para la separación.
- Requiere de personal de adecuada calificación para su realización.
- Introduce concentración de esfuerzos y tensiones residuales.
- Introduce deformaciones no deseables.
- Puede requerir técnicas de inspección o ensayo especiales para garantizar la eficiencia de la junta y controlar los defectos que pueden ser focos potenciales para la nucleación y crecimiento de fisuras, especialmente en carga dinámica o estática bajo determinadas condiciones de temperatura o químicas.
- Su diseño puede implicar la aplicación de modelos de mecánica de la fractura.³¹

Soldadura y soldadura fuerte o brazing, representan uno de varios tipos de métodos para unir materiales sólidos. Estos métodos pueden ser clasificados como: fijación mecánica, unión adhesiva, soldadura y brazing, soldadura y uniones en estado sólido.

La soldadura y el brazing, comparten varias características con los otros métodos, por ejemplo; uniones soldadas pueden ser dotadas de las propiedades ventajosas mecánicas de las uniones soldadas y unidas por difusión; al mismo tiempo que se puede desarmar fácilmente, sin perjuicio de los componentes, como las juntas fijadas mecánicamente.

Estas características que hacen de la soldadura y el brazing de gran versatilidad.³²

La soldadura presenta un buen método de reparar o unir materiales y ha sido desarrollada principalmente para el acero y aleaciones de aluminio, en las cuales se ha mostrado como gran desventaja la modificación de la microestructura en el cordón de soldadura y en su vecindad generando en muchos casos una pérdida en las propiedades del material soldado. Al mismo tiempo se han observado sus limitaciones con respecto de materiales más complejos como pueden ser aleaciones en “quasiequilibrio”, materiales cerámicos, materiales compuestos y nanomateriales, en donde el calentamiento hasta la fusión del material generará un crecimiento de grano y por consiguiente una pérdida en las propiedades del mismo. Por lo anteriormente expresado el sinterizado de polvos puede ser una alternativa para la reparación y/o unión de materiales complejos, sin embargo el entendimiento de los mecanismos de difusión durante el sinterizado en estado sólido sobre una pared o una placa sólida ha recibido poca atención hasta el momento. El interés de este trabajo es estudiar de manera experimental el sinterizado de polvos en una fisura creada artificialmente al interior de una barra sólida del mismo material que los polvos y determinar los parámetros óptimos de sinterizado evaluando dos tamaños de partículas y diferentes ciclos térmicos, utilizando como material modelo el cobre.

Lo que permitirá sentar las bases de los fenómenos que ocurren durante el sinterizado en estado sólido y permitirá continuar un estudio con materiales más complejos³³.

CAPÍTULO IV

Desarrollo del trabajo



Figura 4.1. Cobre comercial

Peso específico del cobre: 8.9 Kg/dm^3

Peso atómico del cobre: 63,54

Densidad del cobre: 8.96 g/cm^3

Temperatura de fusión del cobre: 1083°C

Punto de ebullición del cobre: 2.567°C

Calor específico del cobre. de 0° a 100°C : $0,092 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y MECÁNICAS DEL COBRE (Cu)

Es de color rojizo, buen conductor del calor, después de la plata es el de mayor conductividad eléctrica; es un material abundante en la naturaleza, fácil y barato de reciclar de forma indefinida, forma aleaciones para mejorar las propiedades mecánicas, es resistente a la corrosión y a la oxidación.

En la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1. Expuesto al aire, el color rojo salmón inicial se torna rojo violeta por la formación de óxido cuproso (Cu_2O)

para ennegrecerse, posteriormente por la formación de óxido cúprico (CuO). La coloración azul del Cu^{2+} se debe a la formación del ion hexacobre $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{2+}$.

Las propiedades mecánicas del cobre son buenas, es un material de fácil mecanizado, muy maleable que permite la producción de láminas muy delgadas. Es dúctil y permite la fabricación de cables eléctricos muy finos. Es un material blando en escala de Mohs 3³⁴, y resistencia en tracción 25-30 kg/mm^2 , permite la fabricación de piezas por fundición y moldeo, material soldable que permite tratamiento térmico, temple y recocido³⁵. En general sus propiedades mejoran con las bajas temperaturas lo que permite utilizarlo en aplicaciones criogénicas.

En este capítulo se describe el procedimiento paso a paso de la investigación realizada. La adquisición de material, maquinado, caracterización, en general el procedimiento del trabajo.

4.1. Caracterización de polvos

En esta sección se muestran las técnicas para la caracterización de polvos y material de muestra, además de los equipos utilizados en el proceso de investigación.

4.1.1. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula de polvo de cobre usado en el presente trabajo, se realizó empleando un equipo denominado Coulter LS 100. El Coulter LS100 (Figura 4.2) es un analizador de tamaño de partículas que se basa en la difracción de la luz. Cuanto menor es la partícula, mayor es el ángulo con el que difracta la luz, no obstante, según el fabricante se usan distintos *hardwares* y *softwares*.

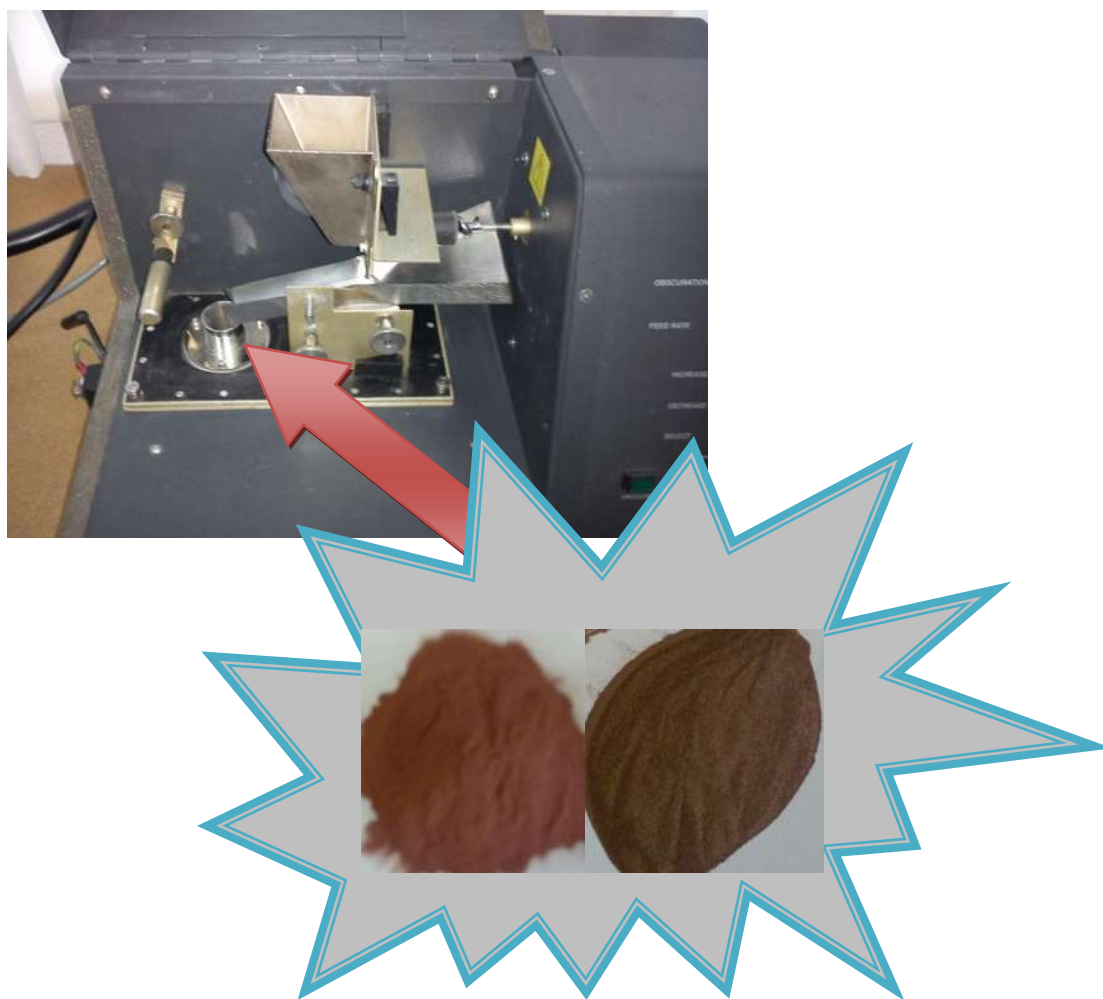


Figura.4.2.Coulter LS 100, para determinar la distribución de partícula.

Está formado por una fuente de rayos láser, una lente para expandir el haz de rayos, la celda donde se coloca la muestra en suspensión, las lentes que concentran el haz difractado y el anillo detector con 126 detectores. La fuente genera un estrecho haz de luz monocromática con una longitud de onda igual a $0.75\lambda\text{m}$, que se hace pasar a través de la muestra en solución en agua filtrada. Las partículas en suspensión difractan los rayos lumínicos, los cuales son concentrados por las lentes en el detector (figura 2.13). El detector mide a intervalos de tiempo la distribución angular de la luz difractada, y a partir de ahí obtiene el tamaño de las partículas mediante la aplicación de la teoría de difracción de Fraunhofer. La distribución al azar de las partículas respecto a la fuente de rayos láser la proporciona un flujo ascendente continuo en la solución. Toda la información llega a un *software* que permite seleccionar el modelo óptico más apropiado en cada caso, según el tamaño, la mineralogía y el color de la muestra. Los

resultados de un modelo óptico sobre todo cuando el índice de refracción de la muestra y del fluido son muy diferentes y también cuando la capacidad de absorción de la luz por las partículas es alta.

El ordenador dotado de un *software* encargado de calcular los parámetros granulométricos más comunes, presentan la distribución granulométrica en curvas acumulativas o en histogramas de 73 barras, una por canal analizado. El Coulter LS100 permite medir partículas entre 0.4 y 900 μ m. El valor de tamaño de grano del Coulter LS100 es el diámetro equivalente de una esfera que produce la misma difracción que la partícula. El tamaño de grano de la partícula se da como una función de la sección transversal de la partícula o diámetro esférico equivalente.

Prácticamente todos los métodos se basan en este concepto por el que las partículas se asimilan a esferas. Así, cuando una partícula tiene un valor de 2 mm de diámetro esférico equivalente, está indica que se comporta igual que una esfera de 2 mm de diámetro, bien porque sedimenta en el mismo tiempo ó bien porque difracta la luz con el mismo ángulo. Si las partículas son irregulares, es muy probable que el resultado de su diámetro esférico equivalente medido por dos métodos diferentes no sea comparable. Las principales ventajas del Coulter LS100 son: la rapidez y la buena reproducibilidad de los análisis, la necesidad de realizar un solo análisis para obtener un amplio rango de tamaños, el escaso volumen de muestra requerido, la información detallada del espectro granulométrico que proporciona (73 clases) y la obtención de resultados directamente en formato digital.³⁶ Este equipo para medir la distribución de partícula trabaja a condiciones atmosféricas.

4.1.2. Caracterización micro-estructural

La caracterización de la forma de las partículas de los polvos es realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Un MEB moderno consta esencialmente de las siguientes partes:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.

- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional.
- Actualmente se desarrollan a escala comercial microscopios que garantizan una resolución de 35-100 Å (3.5-10 nm).

- Sistema de Vacío: Si se desea obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio a un alto vacío. Se recomienda utilizar el Pascal (Pa), que es la fuerza de presión que ejerce un Newton sobre 1 m² (1 atmósfera = 101325 Pa). La columna debe mantener un alto vacío, básicamente por cuatro razones:

- Para permitir el desplazamiento de electrones. Como la distancia entre el cañón de electrones y la pantalla es de aproximadamente un metro, se debe evacuar el gas de toda la columna. En caso contrario, los electrones serían dispersos o detenidos por moléculas de gas, dada la escasa energía cinética de ellos. La forma ideal de trabajo sería remover todo el aire de la columna, pero esto es imposible. Gases, principalmente aire y vapor de agua, penetran en el sistema y deben extraerse continuamente. En estas condiciones, un electrón puede viajar teóricamente unos 2,5 m antes de encontrar moléculas de gas.
- Para evitar descargas de alta tensión en el cañón electrónico. Cualquier molécula de gas presente entre el filamento y la placa anódica se convierte en un ión positivo al ser bombardeado por los electrones. Esto produciría una descarga eléctrica entre el filamento y el ánodo, lo que impediría la formación de un haz estable de electrones, además de interferir en el contraste de la imagen.
- Para evitar contaminación del espécimen y de las aberturas. Los gases residuales se condensan en el espécimen y lo contaminan.
- Para incrementar la vida útil del filamento. A bajo vacío, la vida del filamento se reduce significativamente por oxidación del tungsteno. Esta

oxidación también afecta la eficiencia de filamento para emitir electrones.

El vacío de la columna se obtiene con diversos tipos de bombas: bomba mecánica o rotatoria, bombas de difusión de aceite o de mercurio, bombas termoiónicas, turbo moleculares, etc. Es difícil crear un alto vacío en una sola etapa, por lo tanto, se utiliza un sistema donde se emplean diferentes tipos de bombas en serie.

- Sistema de refrigeración: Es un sistema que permite enfriar tanto las bombas difusoras (que generan considerable cantidad de calor), como las propias lentes, que también se calientan cuando pasa a través de ellas una corriente eléctrica. Esto se consigue haciendo circular a su alrededor agua tratada, filtrada y refrigerada. Deberá existir una unidad de refrigeración con bombas de agua que permitan el movimiento de ésta a través del sistema.
- Unidad óptico-electrónica: Esta unidad incluye un cañón electrónico, un sistema de barrido y un sistema de lentes electromagnéticas que producen un haz finamente colimado.
 - Cañón electrónico: La fuente emisora de electrones más utilizada es un filamento de tungsteno que se calienta al rojo-blanco por medio de una corriente eléctrica, en un vacío del orden de 10^{-5} Torr.
 - Sistemas de lentes electrónicas: el microscopio electrónico de barrido emplea dos, tres o cuatro lentes electromagnéticas, cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones de aproximadamente de 50 μm en su origen, a valores comprendidos entre 25 y 10 nm al incidir sobre la muestra.
 - Sistema de barrido: este sistema consiste en un campo de deflexión simple o doble, que puede ser electrostático o electromagnético, y que produce el desplazamiento del haz electrónico sobre la superficie de la muestra. Este campo se localiza cerca de la última lente condensadora, mal llamada “objetiva”, en algunos casos. El haz de electrones se mueve

en líneas rectas superpuestas, barriendo la superficie del espécimen en un área rectangular. La misma señal que se aplica a las bobinas deflectoras, se utiliza para barrer en forma sincronizada el haz del tubo de rayos catódicos, produciéndose así una correspondencia punto a punto, entre la superficie de la muestra, que es barrida por el haz de electrones y la pantalla donde se observa la imagen. Este sistema es similar al de la televisión, pero con velocidades de barrido más bajas. El tiempo de barrido oscila entre 0.5 y 500 segundos, indicando con estos valores el tiempo que demora el haz para barrer verticalmente la zona de la muestra que se está observando en la pantalla. Usualmente se trabaja con un tiempo de barrido de 10 segundos, durante la observación preliminar de la muestra. Las fotografías se toman con un tiempo de 50 segundos, con lo cual se tiene un mayor número de líneas de barrido, y por lo tanto, una mayor definición.

- Sistema de proyección o visualización de las imágenes: Las imágenes se proyectan en dos tubos de rayos catódicos de alta resolución, que funcionan en sincronización con el barrido electrónico de la muestra. Uno de ellos, para observación visual, tiene una pantalla de gran persistencia.
- Fijando el tiempo de barrido en 10 segundos, se obtiene una imagen de 500 líneas. La pantalla del segundo tubo es azul, para registro fotográfico de baja persistencia. Adosada a esta segunda pantalla va la cámara fotográfica. Aquí se utiliza un barrido más lento, de 1000 o más líneas. Cuando mayor sea el número de líneas en la pantalla fotográfica, mayor será la resolución de la imagen final.

 Aplicaciones actuales: además del desarrollo de la microscopia electrónica, el campo de aplicación de la misma se ha ido extendiendo, a continuación se detallan algunas aplicaciones del microscopio electrónico de barrido.

 Ciencia e Ingeniería de Materiales: Caracterización morfológica y analítica de materiales, estudio de superficies, procesos de difusión, segregación, análisis de fallos, control de calidad e irregularidades de piezas fabricadas en cadena.³⁷

La figura 4.3, muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido JEOL6400 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, empleado en el presente trabajo de investigación.

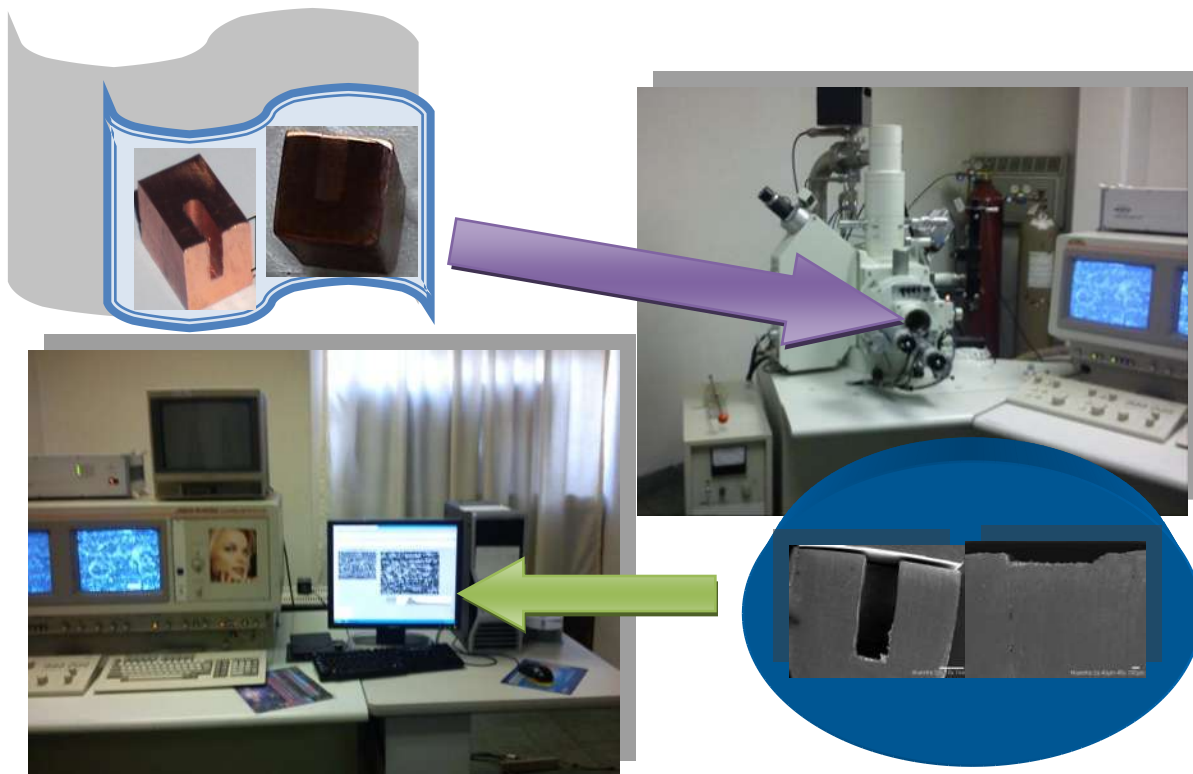


Figura.4.3.Lugar donde se depositan las muestras en el MEB y donde son observadas.

4.1.3. Difracción de Rayos X

Los Rayos X utilizados en difracción, se obtienen por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía, la fuente más común es el tubo Coolidge³. Cuando el vector eléctrico de los Rayos X interactúan con los electrones de los átomos que forman los cristales, se dispersan ocasionando interferencias constructivas y destructivas, porque las distancias interplanares son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción.

Las posiciones de los máximos y sus intensidades relativas dependen de la periodicidad y posición de los átomos. Cada sustancia posee una distribución característica de sus átomos, que da como resultado que su diagrama de difracción sea único. La mayoría de los sólidos inorgánicos, metales, aleaciones, cerámicos, compuestos orgánicos y algunos materiales biológicos, son sustancias que están organizadas estructuralmente como un arreglo tridimen-

sional periódico de átomos, iones o moléculas, es decir son cristalinos, el patrón de difracción es una huella dactilar de los sólidos cristalinos. Mediante este análisis se identifica y puede cuantificarse el tipo de red cristalina y si hay 2 o más tipos de cristales. El análisis no es destructivo.

La técnica de este equipo introduce al difractómetro una muestra finamente molida en un portamuestras para su calibración en los parámetros de operación y se corre el análisis, el cual dará como resultado una gráfica ó difractograma. El análisis se produce cuando el rayo incidente llega a la molécula, incidiendo en los electrones haciéndolos vibrar o brincar a otro nivel energético. El equipo se encuentra aislado, ya que los rayos que se le inciden a la muestra son dañinos para el ser humano.

El tipo de análisis que realiza es: identificación de fases cristalinas mediante comparación de difractogramas, análisis mineralógico por el método de Rietveld³⁸, identificación y análisis cuantitativo de polimorfos y pseudopolimorfos de fármacos sólidos cristalinos, análisis de capas delgadas, entre otros.³⁹

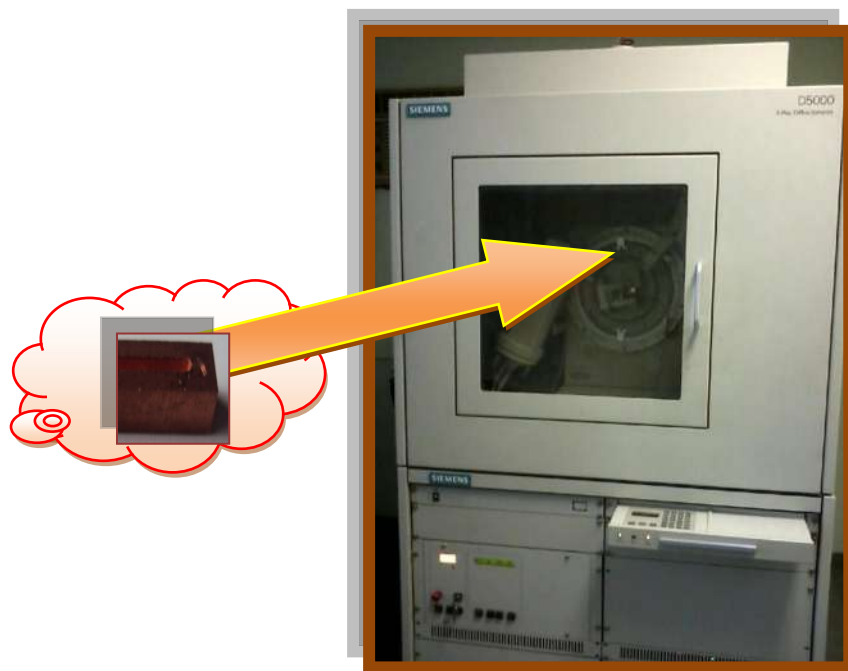


Figura.4.4.Equipo para difracción de Rayos X

4.2. Fabricación de las muestras

Las barras de cobre se adquirieron en forma comercial y se maquinaron como se muestra en la figura 4.5, con medidas de 8mm de ancho, 8 mm de alto y 50mm de largo.

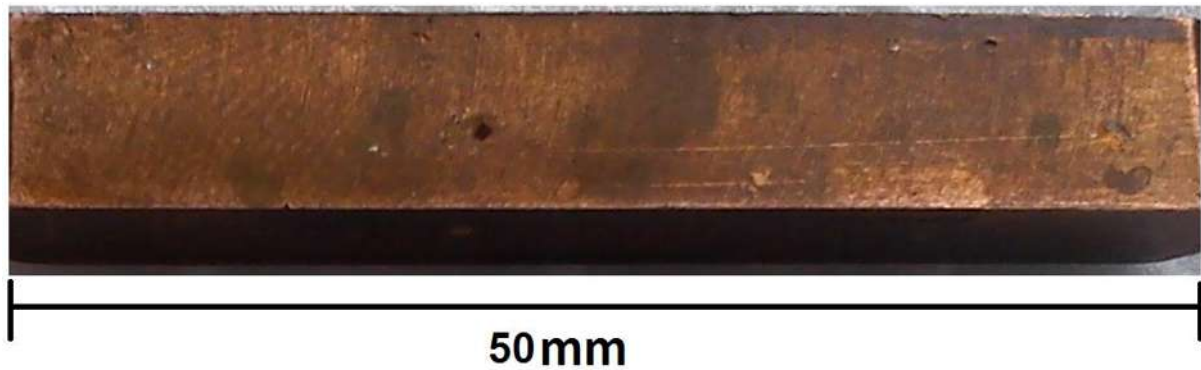


Figura.4.5.Barra de cobre sin ranura

Posteriormente se realizó en ellas una ranura con un diámetro de 2mm, realizando una nueva caracterización en toda la muestra a causa de este efecto provocado, como se observa en la figura 4.6.

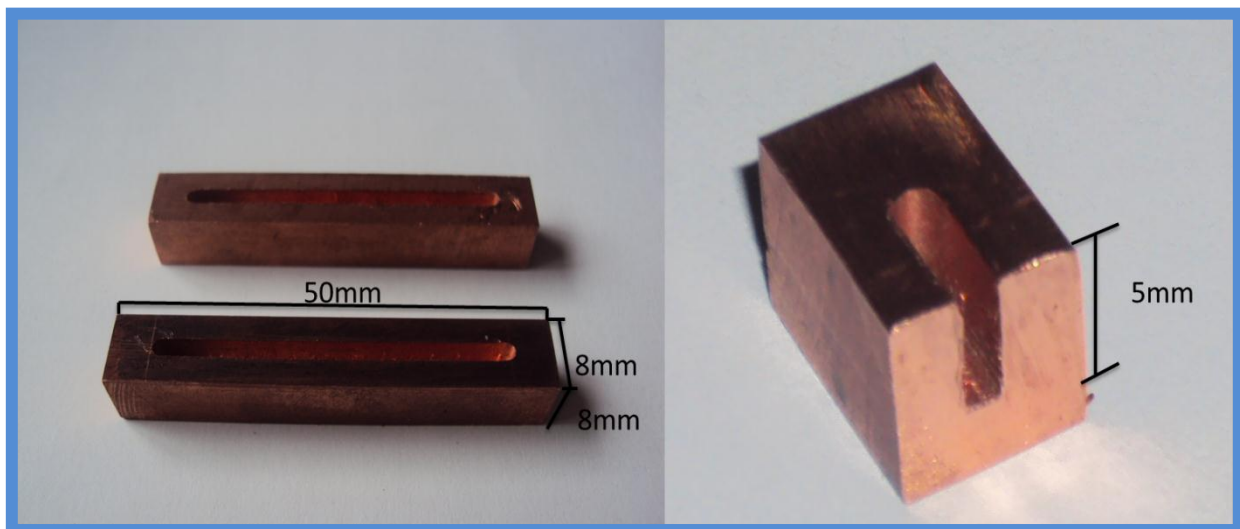


Figura.4.6.Piezas de cobre con ranuras provocadas

El cortador que se usó para realizar la grieta controlada se muestra en la figura 4.7.



Figura.4.7.Cortador, para realizar grieta inducida.

- Caracterización de las piezas antes de crear la grieta:

Todas las piezas fueron pesadas y medidas para determinar su densidad, los resultados obtenidos fueron demasiado similares. En la tabla 4.1 se encuentran las características de una, la pieza A, representando a todas las demás. La densidad teórica del cobre también fue similar, la cual se mostró al inicio de este capítulo con un valor de 8.96g/cm^3 .

Fue calculada con la fórmula ya establecida de la densidad $\rho = m/V$.

Tabla 4.1. Características de la muestra antes de la ranura

Nombre de Muestra	Masa total (g)	Volumen (cm^3)	Densidad ρ (g/cm^3)
1	28.67	3.20	8.96

- Caracterización de las piezas después de la ranura inducida:

Igual que el proceso anterior las piezas fueron pesadas y medidas, con la única diferencia que ahora poseían una ranura, la cual también fue caracterizada.

Para eliminar los excesos de cobre a causa del maquinado en la fabricación de la ranura, las muestras fueron lijadas y limpiadas con alcohol.

En la tabla 4.2, se muestra el volumen de la ranura, la masa real que ocuparon los polvos después de ser vaciados y antes del sinterizado (fueron pesados para obtener este dato), de estos datos se obtuvo la densidad de los polvos con la formula: $\rho_p = m_p/V_p$, donde ρ_p = densidad de polvos, m_p = masa real de polvos y V_p = volumen de polvos. La densidad relativa denominada como d_0 , calculada como $d_0 = \rho_p / \rho$, donde ρ =densidad teórica de 8.96g/cm^3 .

Tabla 4.2. Características de la muestra después de la ranura

Nombre de Muestra	Peso de los polvos (g)	Volumen de la ranura(cm^3)	Densidad de los polvos (g/cm^3) ρ	Densidad relativa $d_0 = \rho/8.96$
1	3.196	0.59	5.417	0.605
2	3.143	0.59	5.327	0.595
3	3.514	0.59	5.955	0.665
4	3.603	0.59	6.107	0.682
5	3.020	0.59	5.119	0.571
6	3.205	0.59	5.432	0.606

Los datos del peso de polvos varían, ya que al momento de depositar los polvos en la ranura, es muy difícil contenerlos dentro de ella por efecto de no ser compactados. Algunos polvos se depositan en la parte superior de la pieza, pasando el límite de la ranura, son distintos para cada pieza, ya que no es físicamente homogénea su depositación.

- Procedimiento para vaciar los polvos:

Los polvos se vaciaron a la muestra ranurada hasta cubrirla totalmente sin compactarlos, por medio de papel encerado como muestra la figura 4.8.



Figura.4.8. Papel encerado para depositar los polvos en la grieta inducida.

4.2.1. Sinterizado en horno y variables del proceso

El sinterizado se llevó a cabo en un horno eléctrico CARBOLITE de resistencias eléctricas, con un tubo de mullita, las muestras de cobre se colocaron en un porta muestras de grafito recubierto de Nitruro de Boro, el cual es un cerámico termodinámicamente estable que reduce la fricción y la contaminación de los materiales con el grafito.

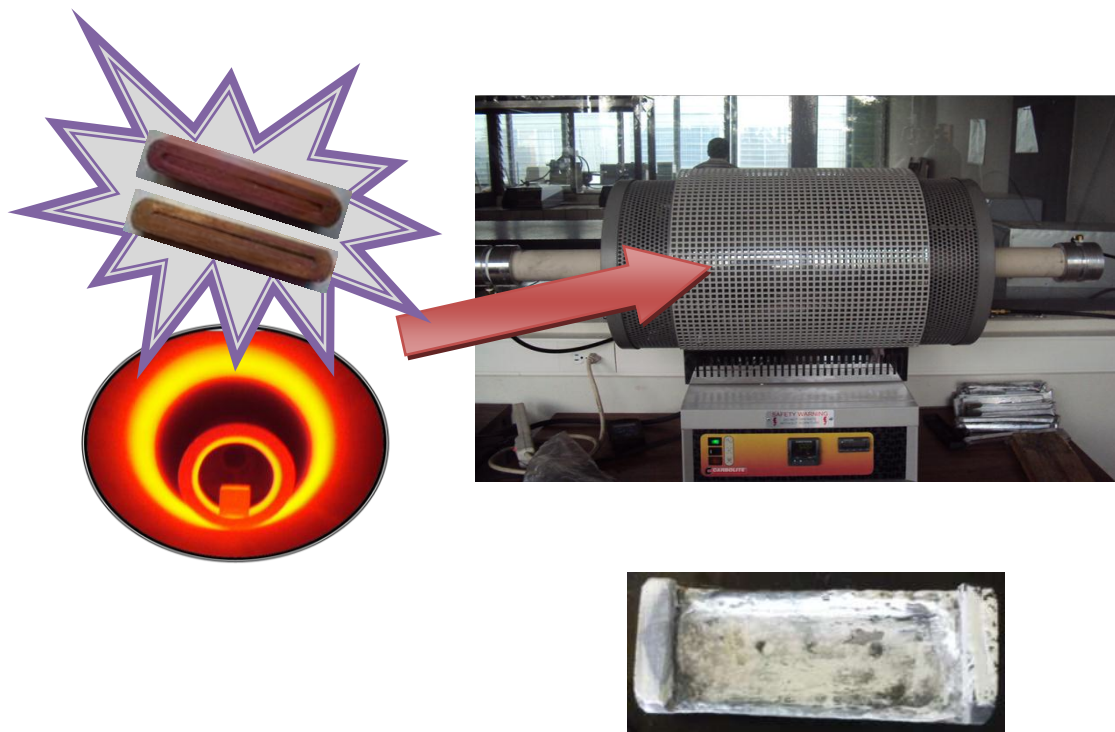


Figura.4.9. Horno y herramientas para llevar a cabo la sinterización.

- Ciclo Térmico utilizado:

La sinterización de los polvos se realizó variando la temperatura del tratamiento térmico, conservando el tiempo de permanencia en 60 minutos, y llevando a cabo un calentamiento en dos etapas, la primera calentando el horno a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y la segunda incrementando la velocidad de calentamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ como se muestra en la figura 4.10, además del ciclo térmico empleado.

- Atmósfera:

El proceso de sinterización se llevó a cabo bajo una atmósfera reductora con una relación de 4:1 $\text{Ar}:\text{H}_2$, respectivamente, la energía requerida para reducir el cobre de su estado más oxidado, puede observarse en el apéndice A al final de esta obra. En la figura 4.10, la variable temperatura se presenta en tres ciclos, el primero a 1050°C , a 1000°C y a 950°C , y como se mencionó con anterioridad, el tiempo de permanencia en estas temperaturas fue de 60 min para los tres casos, siendo la temperatura la única diferencia en el ciclo térmico. La energía,

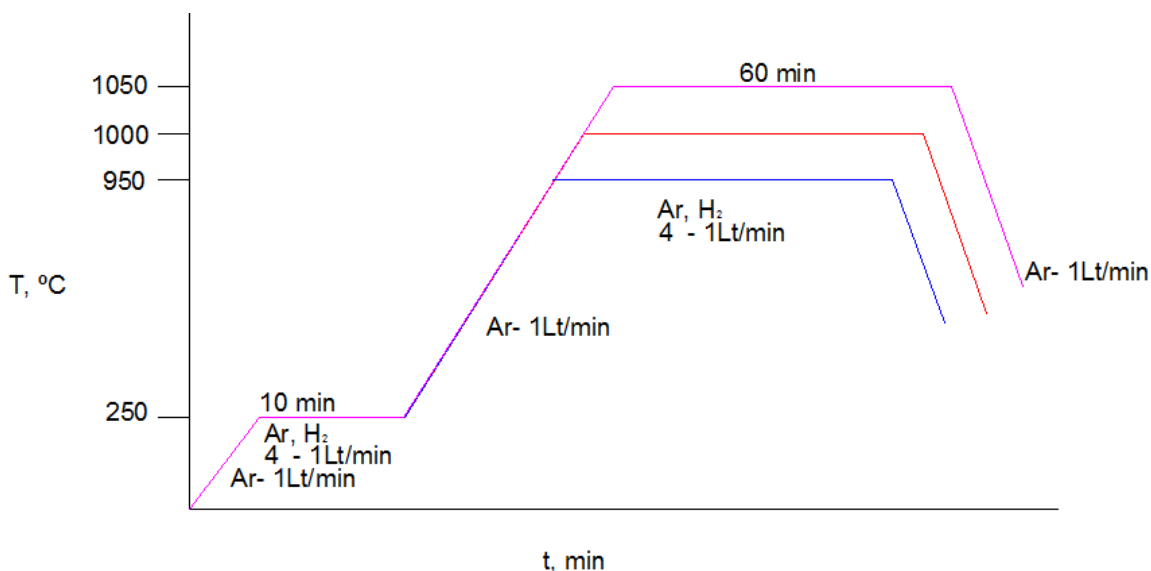


Figura.4.10.Ciclo Térmico usado en el sinterizado.

- Características de los polvos:

Los polvos utilizados son otra de las variables importantes para este trabajo de sinterizado, mostramos en la tabla 4.3, datos significativos manejando dos tamaños distintos: uno menor a $40\mu\text{m}$ y otro entre $40\text{-}63\mu\text{m}$. Los cuales fueron producidos mediante la técnica de atomización por la empresa Ecka Granules. Se utilizaron estos tamaños, debido a la investigación realizada en trabajos y documentos previos donde se considera apropiado para la sinterización. Como en lo redactado por Luis Olmos y colaboradores⁴⁰, donde consideran este rango como un tamaño estándar. Presentándose también el mismo caso con lo expuesto por A.Vagnon⁴¹ entre otros.

Tabla 4.3. Condiciones de cada muestra en el proceso de sinterización

Temperatura (°C)	Tamaño de polvos	
	40-63 μm	>40 μm
950	1	2
1000	3	4
1050	5	6

4.2.2. Caracterización de la muestra

En las tablas 4.1 y 4.2, se muestran las variables utilizadas para cada muestra, tales como: sus dimensiones, su masa y sus densidades, antes y después de la creación de la ranura. Después del sinterizado se llevaron a cabo también procedimientos para caracterizar las piezas y para poder obtener los resultados, los procedimientos empleados para la obtención de estos resultados se muestran a continuación.

4.2.3. Metalografía

La metalografía es esencial, para poder obtener resultados observando las piezas en el MEB. Dependiendo del material a utilizar, se requiere de un tratamiento especial, para que el proceso de incidencia de electrones del MEB pueda ser eficaz, en el caso de manejar cerámicos, se requiere de un recubrimiento de una capa metálica. En este trabajo, ese procedimiento no es necesario ya que el material que se manejó es el cobre, un metal que obviamente no requiere este tipo de tratamiento, pero requiere un procedimiento para poder ser observado claramente en el MEB, este procedimiento tiene que llevar la pieza a un estado comúnmente denominado “vista de espejo”.

- ❖ Las muestras fueron cortadas con un disco de alta concentración de diamante, el cual se muestra en la figura 4.11 junto con la cortadora donde se coloca tal disco. Como se muestra en la misma figura anterior, la longitud de la pieza es de 50mm y su procedimiento de corte fue en 4 partes, aproximadamente a 1.5 cm o 15mm.

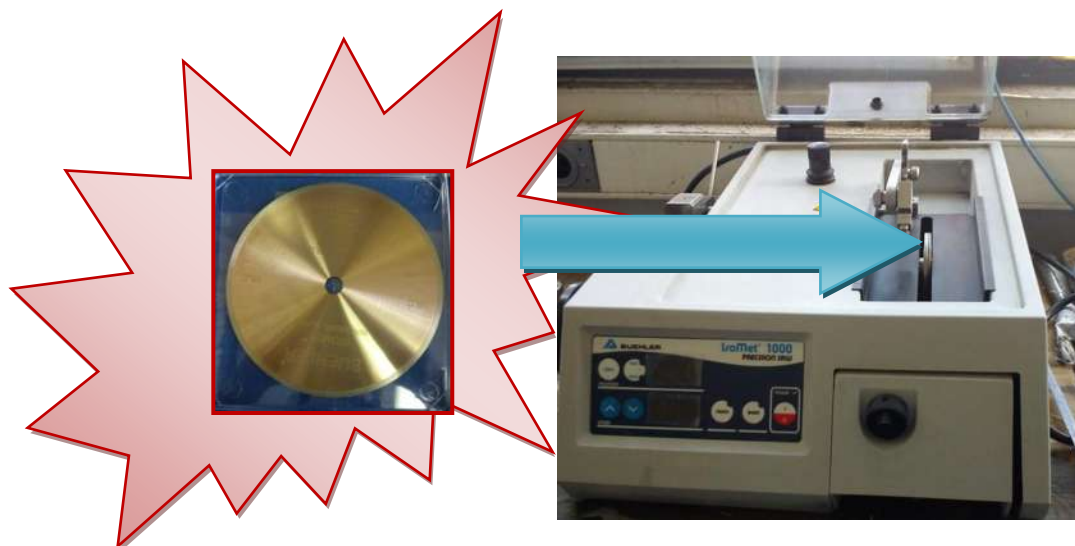


Figura.4.11.Equipo con el cual se corto la muestra.

- ❖ Se desbastaron las piezas después del corte con papel lija de WC (Carburo de tungsteno) de diferentes tamaños de grano, el más pequeño de 400 hasta 2000. Después de ser desbastadas se limpiaron con alcohol. En la figura 4.12 se muestra el papel lija utilizado.



Figura.4.12.Papel lija de diferentes granos.

- ❖ Se pulieron con pastas y soluciones de diamante desde $1\mu\text{m}$ hasta $0.05\mu\text{m}$ sobre un paño de piel de venado. Posteriormente se limpiaron nuevamente con alcohol, y pocas horas después se llevaron a observar al MEB. En la figura 4.13, se muestran algunos de los materiales utilizados de este punto.



Figura.4.13.Herramientas para la preparación metalográfica de las muestras.

CAPÍTULO V

Resultados

En este capítulo se muestra todos los resultados obtenidos de la investigación.

5.1. Caracterización de los materiales de inicio

- Distribución del tamaño de partícula:

Tamaño medio de partícula:

Para $-40\ \mu\text{m}$ = $25\ \mu\text{m}$

Para $40 - 63\ \mu\text{m}$ = $42\ \mu\text{m}$

De acuerdo a la distribución de tamaño de partícula obtenida por medio del Coulter LS 100 el valor promedio para las partículas de tamaño menor a $40\ \mu\text{m}$ se encuentra en $25\ \mu\text{m}$, mientras que para las de $40-63\ \mu\text{m}$ es de $42\ \mu\text{m}$. La figura 5.1, muestra de manera gráfica la distribución de tamaño de partícula de los polvos, la línea azul presenta polvos menores a $40\ \mu\text{m}$, de ahí que se observa una media de $25\ \mu\text{m}$, en cambio la línea roja es la distribución de $40-63\ \mu\text{m}$ y se observa una media aproximada de $42\ \mu\text{m}$.

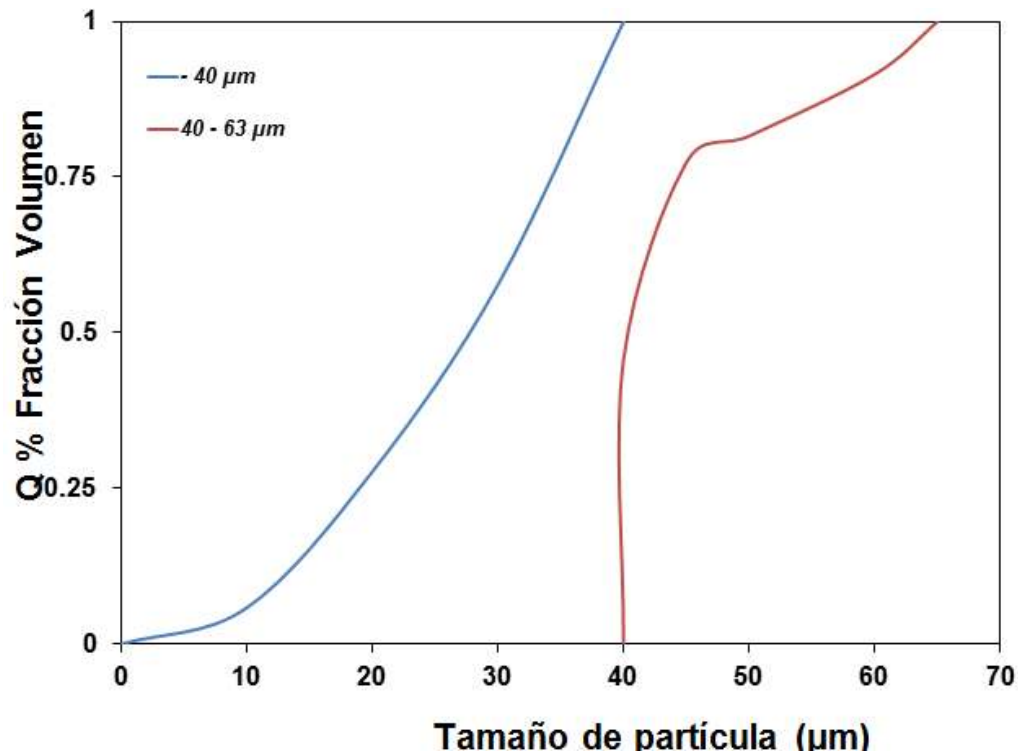


Figura.5.1.Distribución de las partículas menores a 40μm y de 40-63μm. Datos obtenidos del Coulter LS 100.

- Forma de partícula observada en MEB :

En la figura 5.2 se observan los polvos de 40μm, en la figura de la izquierda se muestra con amplificación de 100x, y en la derecha un acercamiento de los mismos polvos a 400x. Como se puede observar la mayoría de los polvos tiene una forma esférica y algunos con forma irregular.

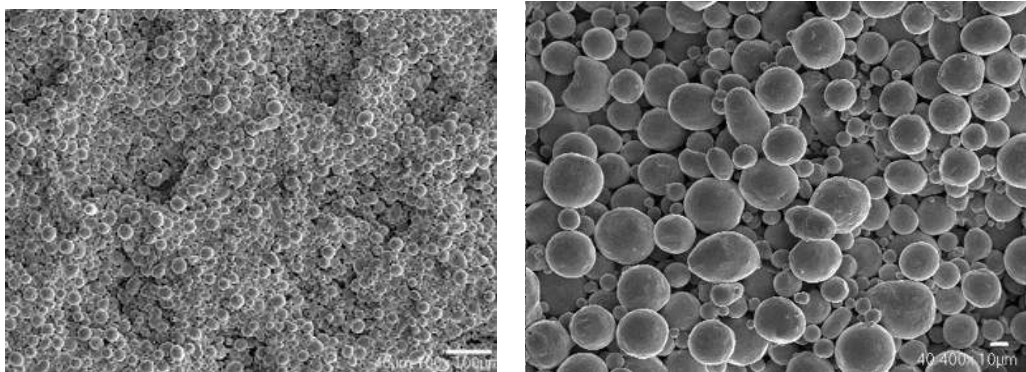


Figura.5.2.Micrografías de MEB de polvos menores a 40μm

En la figura 5.3 se observan los polvos de 40-63 μm , de la misma manera que en el caso anterior en la imagen de la izquierda los polvos fueron observados a una ampliación de 100x y en la derecha de 400x, en comparación con los polvos anteriores su forma esférica es más homogénea.

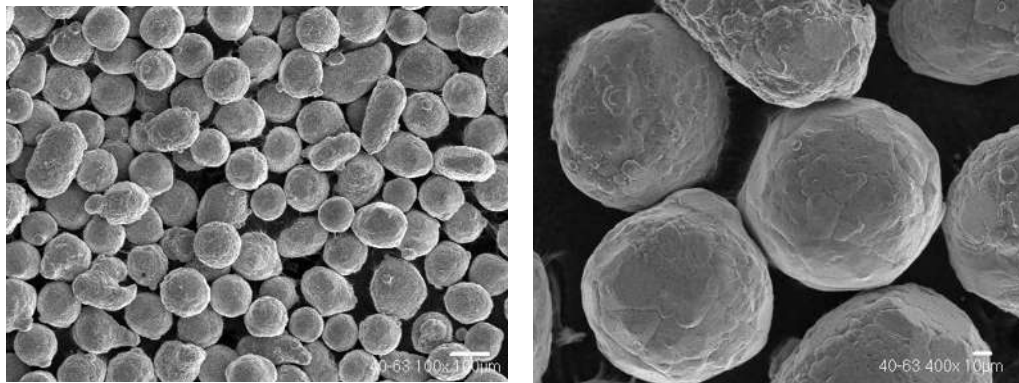


Figura.5.3. Polvos observados en MEB con tamaños de entre 40-63 μm .

En la figura 5.4 se puede apreciar un acercamiento a las partículas, identificando más claramente sus límites. Los límites son importantes ya que afectan al arreglo entre partículas aumentando o disminuyendo su resistencia de acuerdo a su capacidad de densificación.

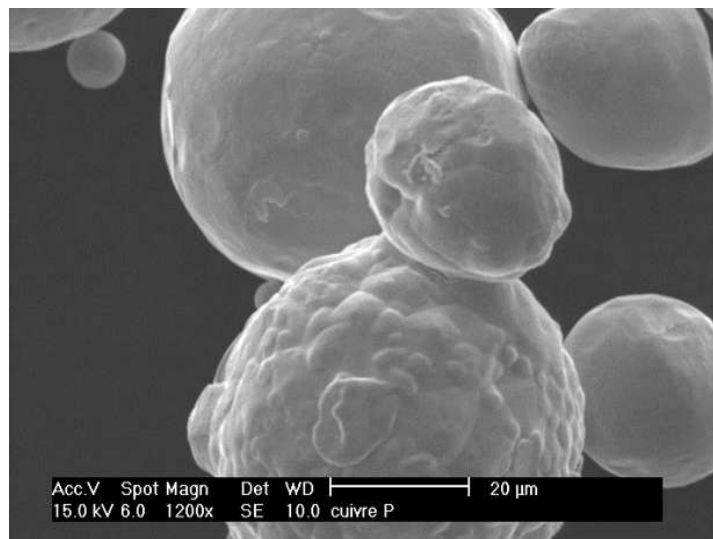


Figura.5.4. Acercamiento a partículas, permitiendo una vista mejor de los límites de grano.

- Composición química (Rayos X):

En la figura 5.5 se muestran los resultados obtenidos de la técnica de Rayos X, en la imagen superior son los datos del equipo mediante la gráfica y en la parte inferior, se muestran los datos y las condiciones a las que trabajó el equipo obteniendo de esta manera los resultados.

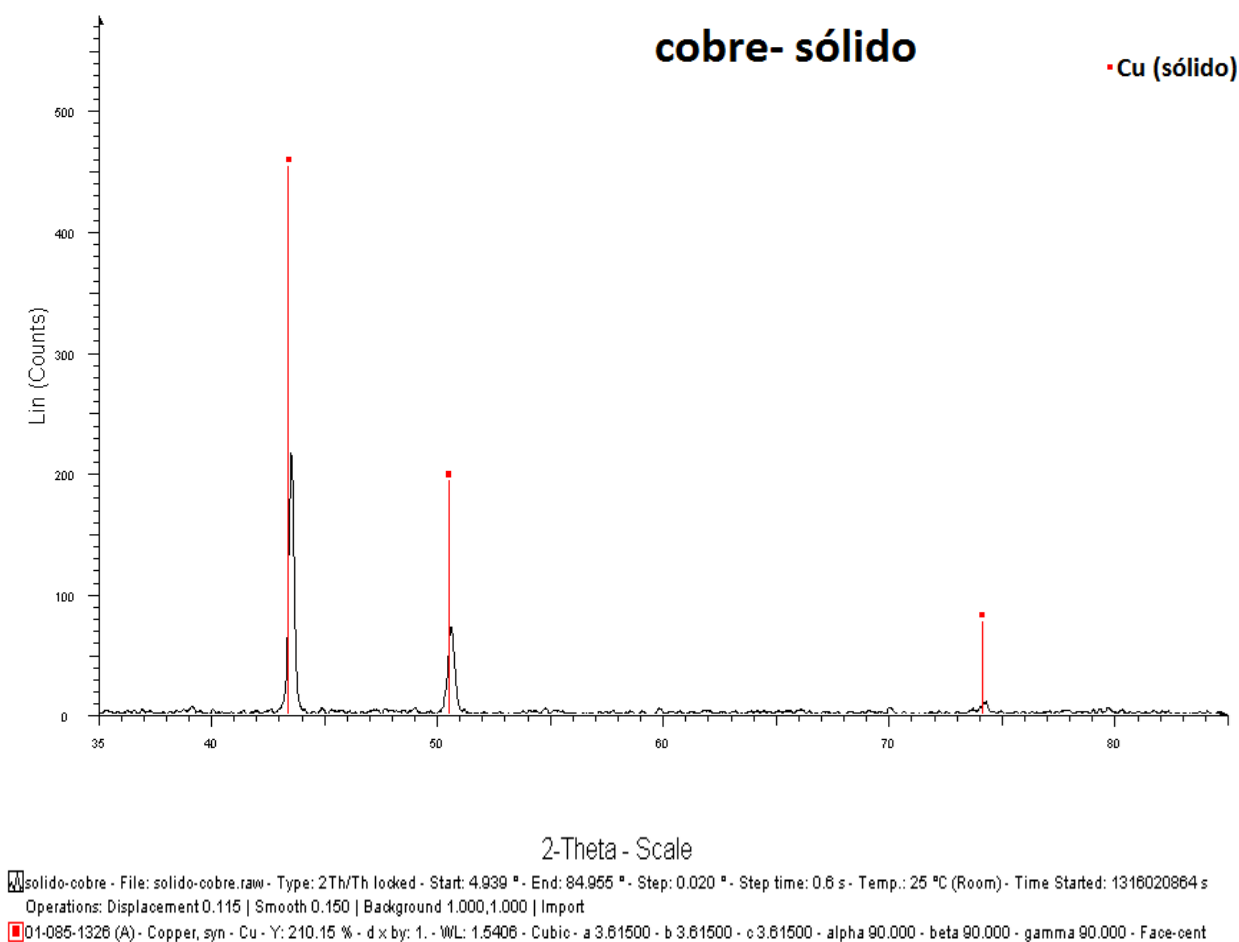


Figura.5.5.Picos característicos de Cu, en Rayos X. Dando un 99% de pureza.

5.2. Efectos de la sinterización

- Sinterizado:

Inicialmente se estudió la densificación de los polvos sueltos mediante un ensayo de dilatometría. Para este propósito se colocaron los polvos sueltos en un crisol de alúmina y se midió la deformación axial de los mismos durante un ciclo térmico a 1000 °C durante una hora, como lo consideran J.Pan, H.Le⁴², entre otros.

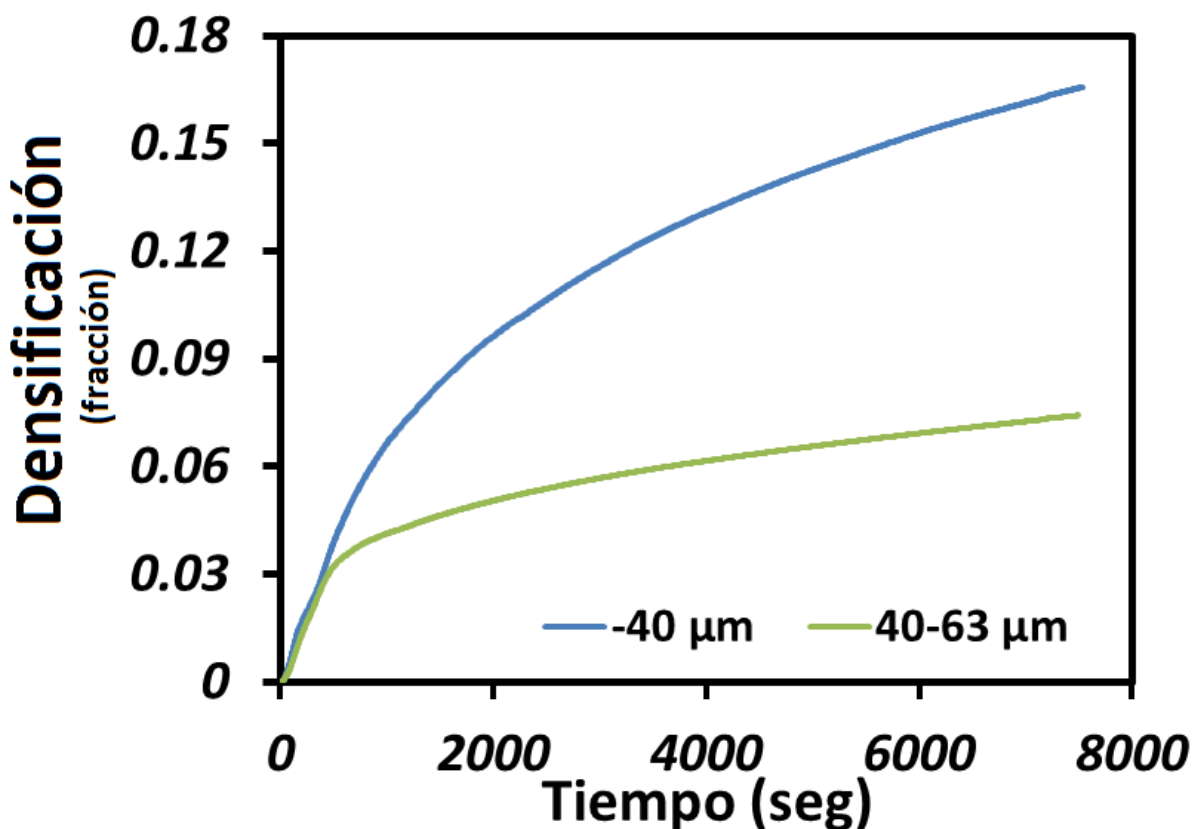


Figura.5.6.Como se demuestra en la siguiente gráfica, presenta la característica de cada uno de estos polvos para densificar por unidad de tiempo.

En la figura 5.6 se aprecia que los polvos menores a 40µm tienden a densificar más, esto debido a efecto de su tamaño, ya que entre más pequeñas son las partículas su área de contacto es mayor, por lo que las partículas más grandes no densifican tanto.

- Densificación de la muestra:

En esta sección se realizaron los cálculos necesarios para determinar el porcentaje de densificación en cada muestra, con relación a su densidad inicial en la ranura y su densidad final en la misma.

Donde d_f , se calcula con la masa real de polvos, y el volumen de densificación de los polvos analizado después de la sinterización, como se muestra en la figura 5.7. En las simulaciones numéricas de C.L. Martin y R.K.Bordia⁴³, es lógico hablar de este comportamiento.

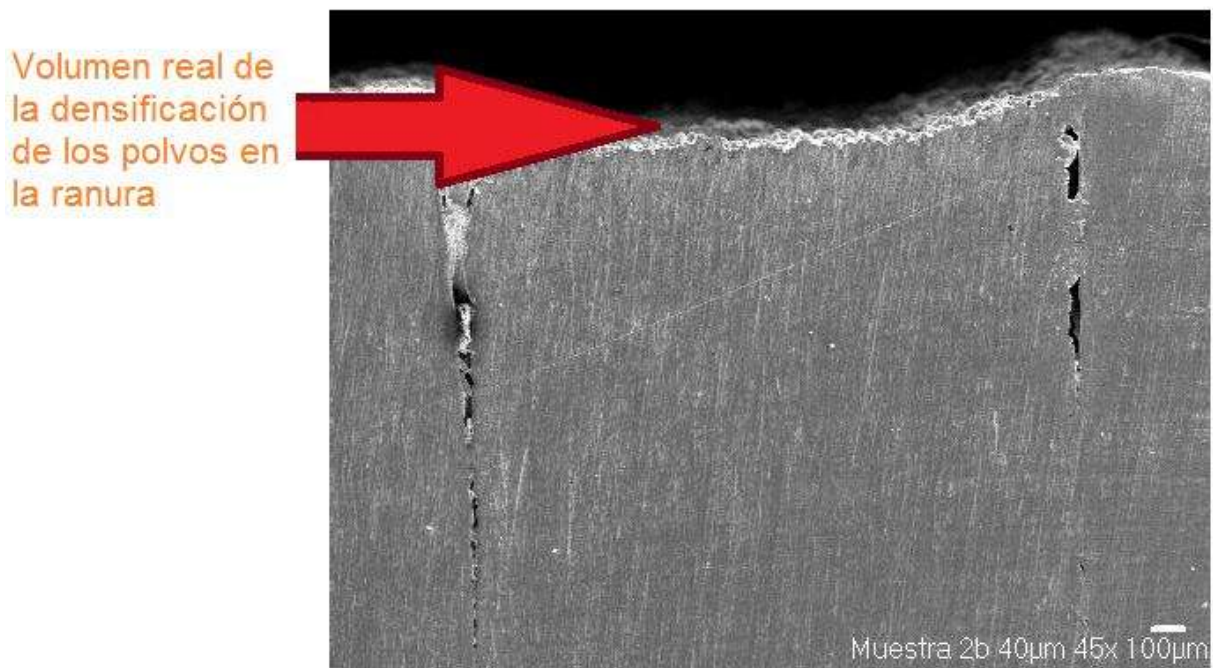


Figura.5.7. Densificación después de la sinterización.

Después de la obtención de la densidad final (d_f), se calcula el porcentaje de densificación, que es el valor absoluto de la diferencia de la densidad inicial d_o con la densidad final d_f , entre la d_o , todo eso multiplicado por 100. Como también se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Porcentaje de densificación de los polvos en la reparación, después de la sinterización

Nombre de muestra y tamaño de polvo depositado	Temperatura a la que fue sometida (°C)	Densidad inicial (d_s)	Densidad final (d_f)	%D
1 (40-63 μ m)	950	0.605	0.606	0.165
2 (40 μ m)	950	0.595	0.599	0.672
3 (40-63 μ m)	1000	0.665	0.673	1.203
4 (40 μ m)	1000	0.682	0.697	2.199
5 (40-63 μ m)	1050	0.571	0.574	0.525
6 (40 μ m)	1050	0.606	0.629	3.795

- Microestructura interna:

En esta sección se muestran imágenes de cada una de las piezas analizadas en el MEB, las imágenes tienen nomenclatura distinta, en la imagen se incluye los datos de resolución y tamaño.

 A 950°C con polvos menores a 40 μ m, pieza F.

En las imágenes se observa la pieza etiquetada como F a diferentes ampliaciones. En el interior del círculo en amarillo se puede apreciar la presencia de manchas e impurezas por efecto del pulido de la pieza, las cuales son difíciles de eliminar.

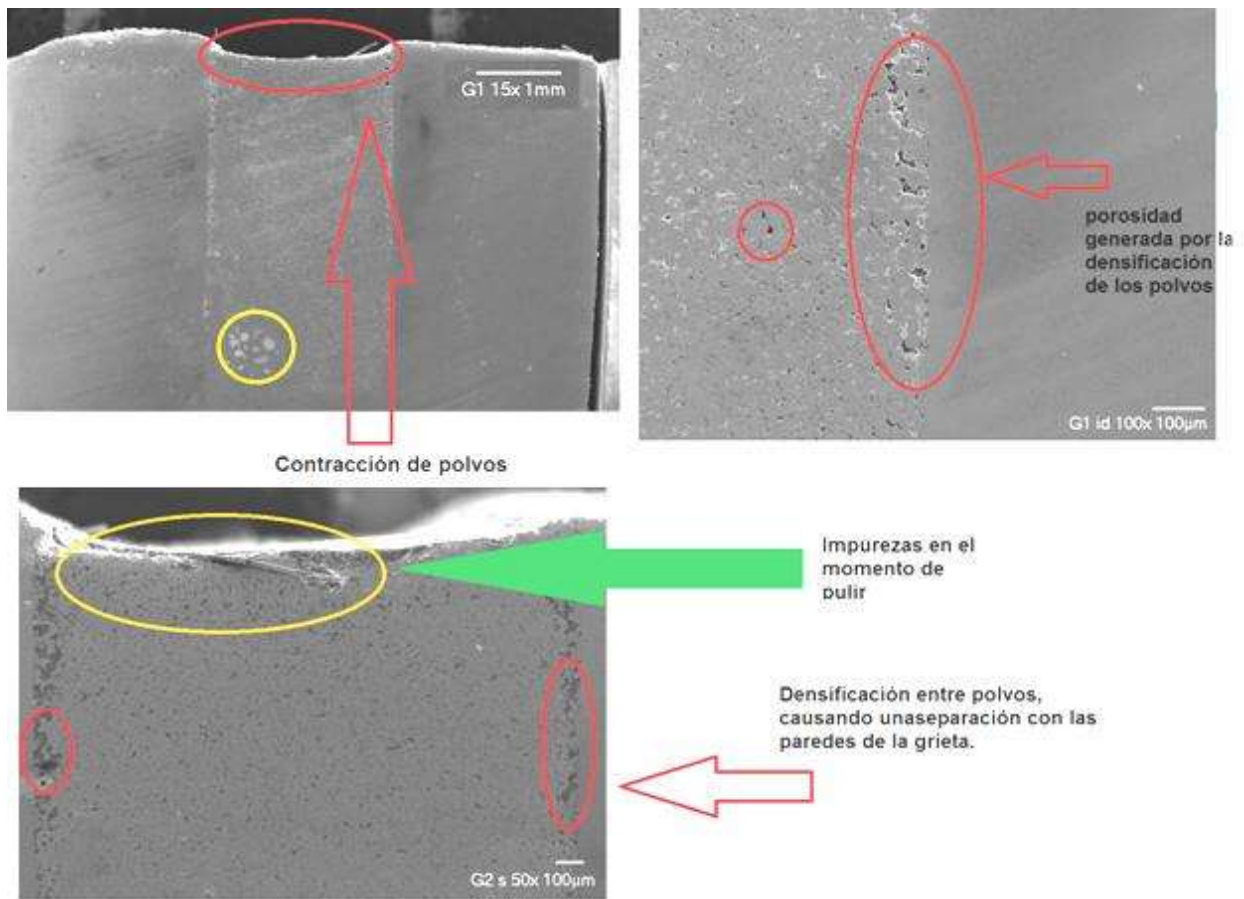


Figura.5.8. Pieza F, a 950°C con polvos menores a 40µm.

Las secciones rodeadas por una línea roja, especifican la característica especial de esta muestra, indicando la presencia de porosidad entre las partículas y las paredes de la grieta. Chistophe y L.Martin⁴⁴, realizan una secuencia de simulaciones numéricas, donde predicen un comportamiento realista de la sinterización.

🌈 A 1000°C con polvos menores a 40µm, pieza B.

Se utilizó similar metodología a la muestra descrita previamente, en este caso se aprecia que a temperatura mayor se produce una mayor densificación entre partículas,

provocando la generación de poros de mayor tamaño entre las paredes y los polvos. Las características de esta pieza se muestran en la figura 5.9.

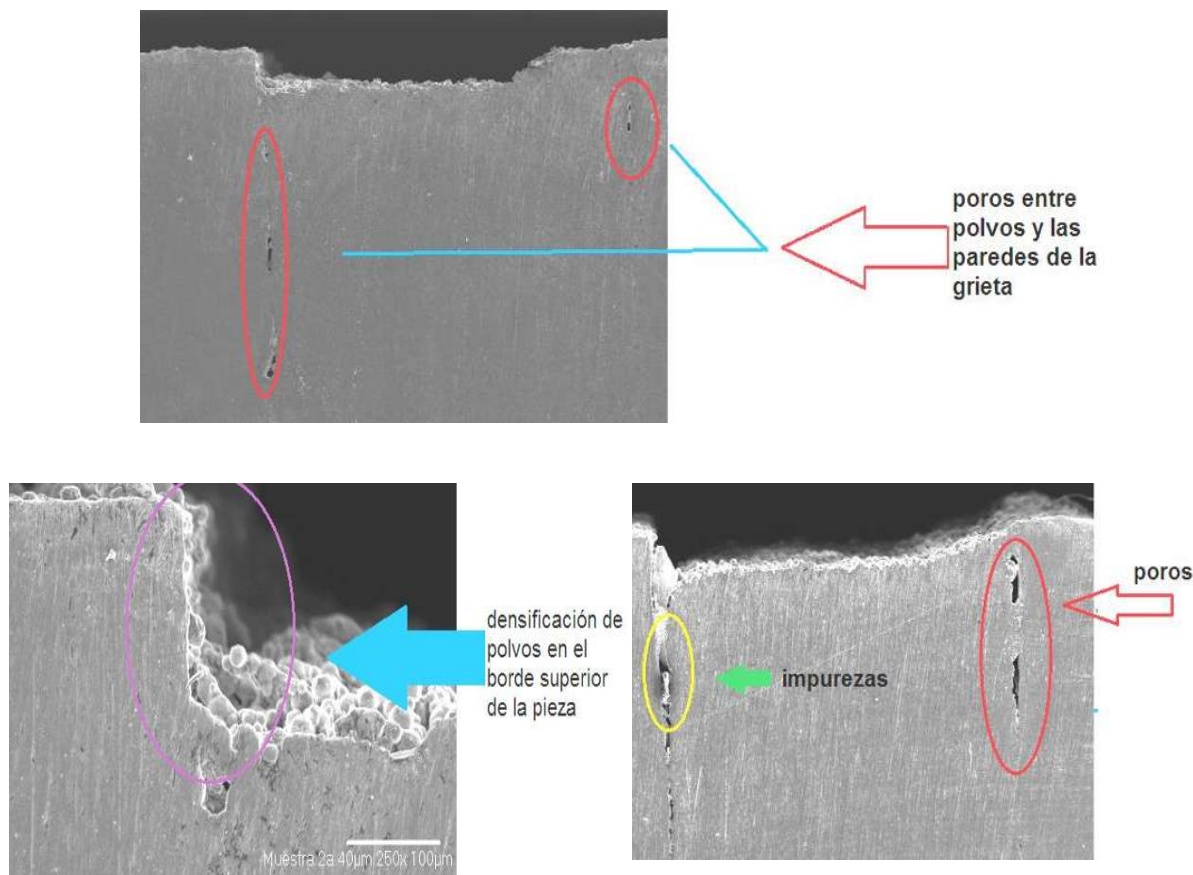


Figura.5.9. Características de la pieza B a 1000°C con polvos menores a 40µm.

🌈 A 1050°C con polvos menores a 40µm, pieza D.

En esta pieza también se encontraron algunas impurezas, también se puede observar que se logró colocar una mayor cantidad de polvos, esto se puede ver en la parte superior de la pieza, ya que la contracción de los polvos está prácticamente a la misma altura donde comienzan las paredes de la grieta, sin considerar los polvos que sinterizaron en exceso en la parte superior. Se observó la generación de poros entre los polvos y las paredes de la ranura, además de la existencia de poros entre polvos. Observamos también que a esta temperatura, hay una mayor densificación que en las dos anteriores debido a que nos encontramos más cerca del punto de fusión del cobre.

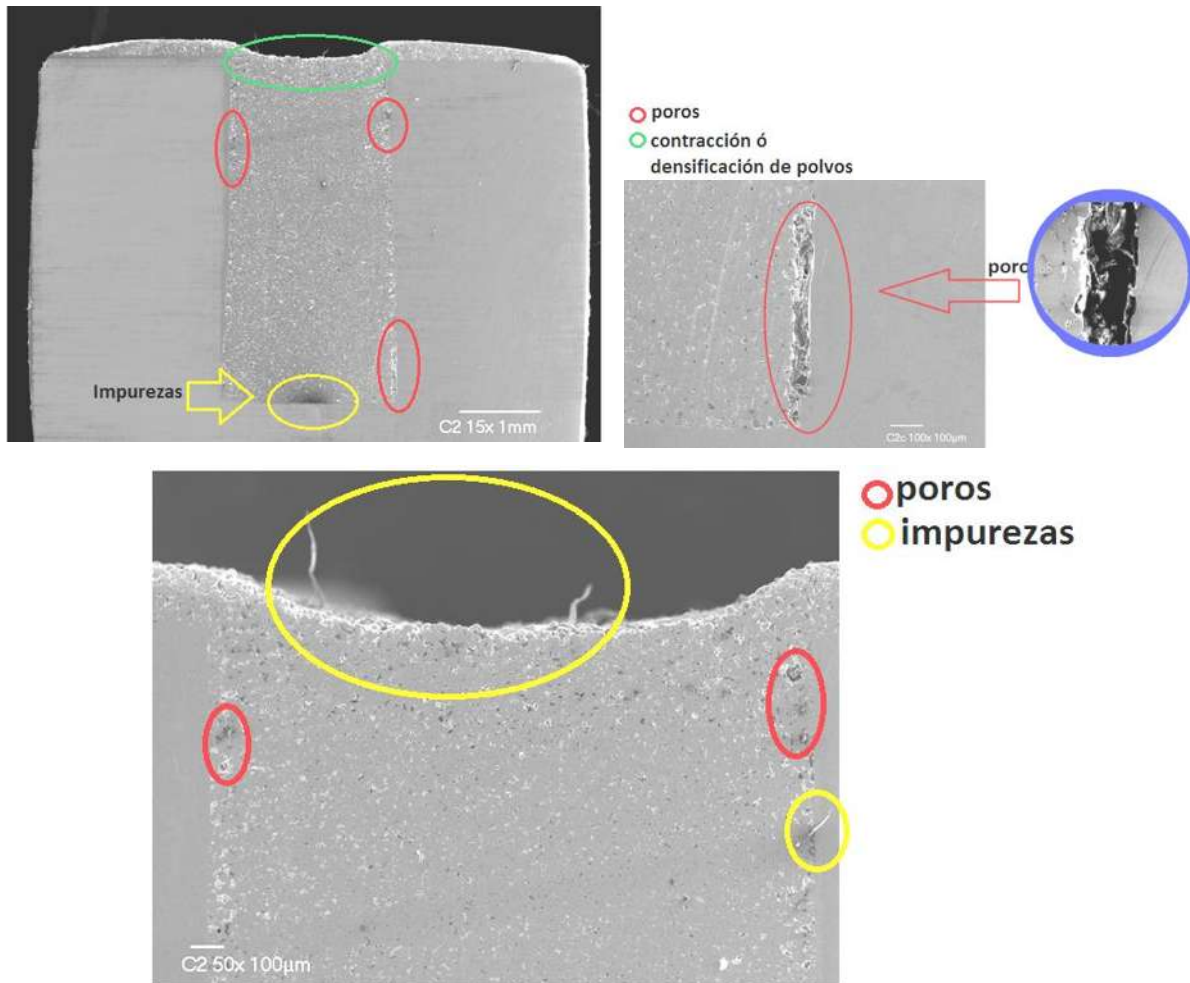


Figura.5.10. Características de la pieza D a 1050°C con polvos menores a 40µm.

En la figura 5.11, se muestra la formación de cuellos entre partículas y paredes de la grieta.

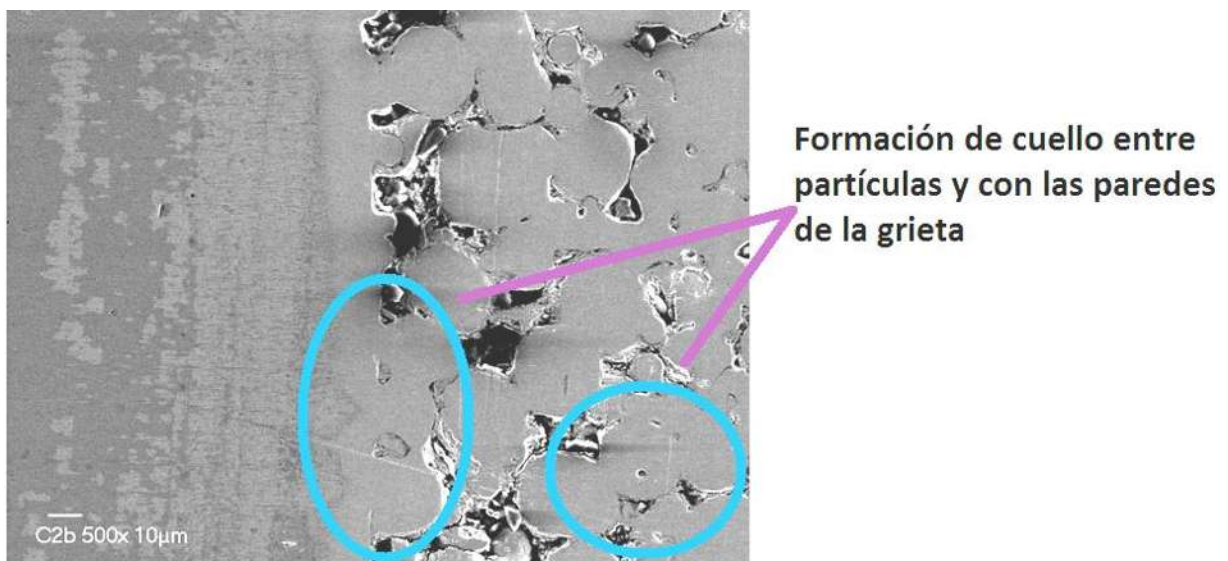
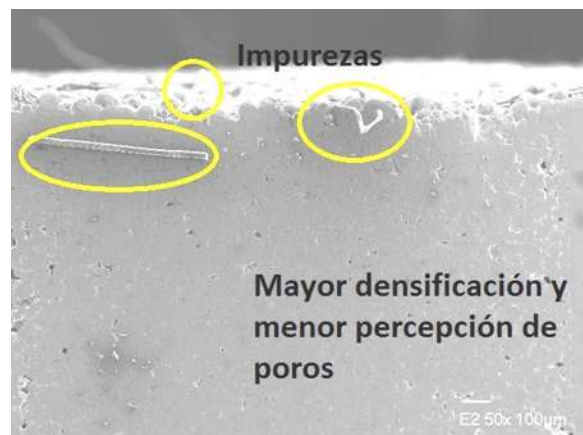


Figura.5.11. Formación de cuellos de partículas.

🌈 A 950°C con polvos de entre 40-63μm, pieza E.

A simple vista se distingue que este tamaño de partícula de los polvos no produce una contracción tan drástica comparada con los polvos más pequeños (40μm) a las mismas condiciones, tampoco una gran cantidad de poros entre las partículas, y entre las partículas y las paredes de la grieta.



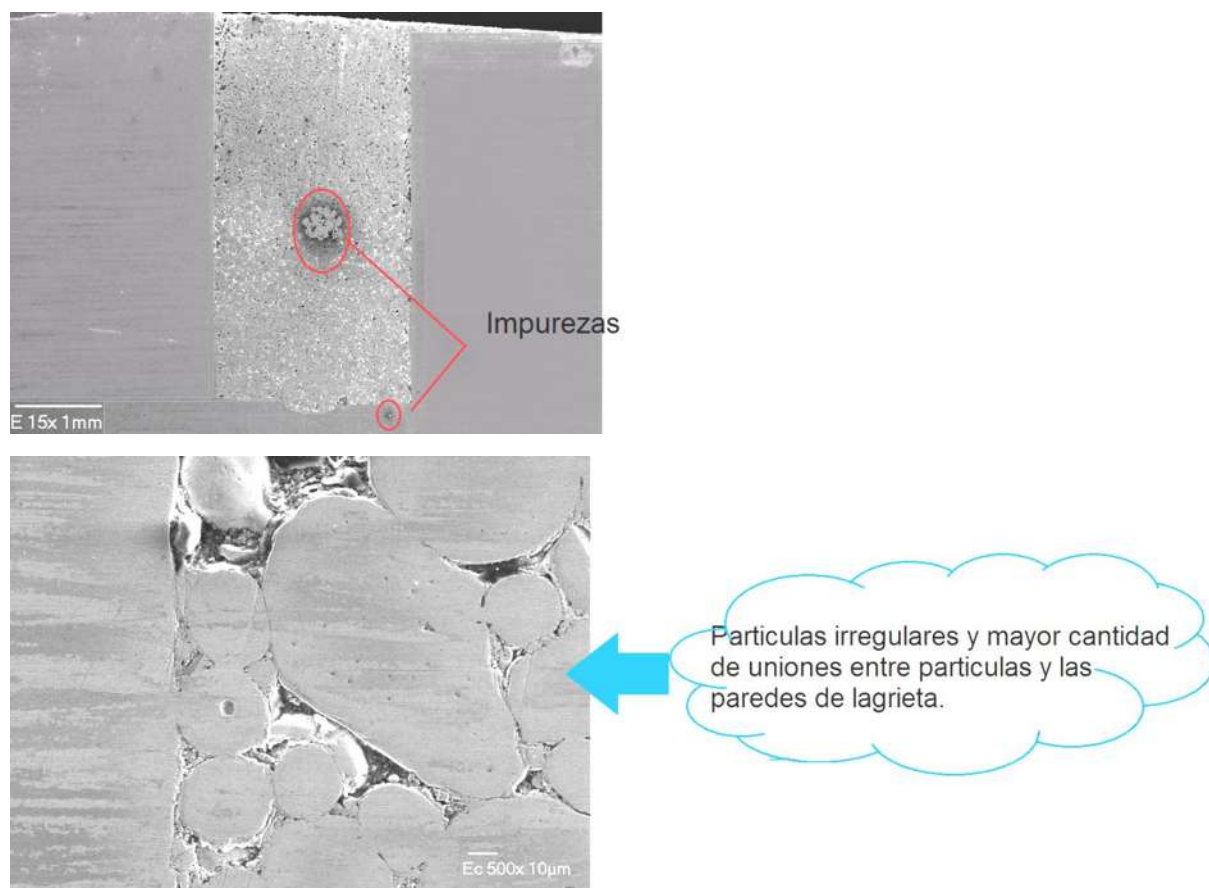


Figura.5.12. Característica de la pieza E a 950°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.

🌈 A 1000°C con polvos de entre 40-63 μm , pieza A.

Esta es una de las piezas que generó resultados satisfactorios, ya que no presenta mucha porosidad entre los polvos, y entre los polvos y las paredes de la grieta, no se observa una contracción muy pronunciada ya que no se aprecia de manera evidente el límite de la grieta con el contacto entre las partículas.

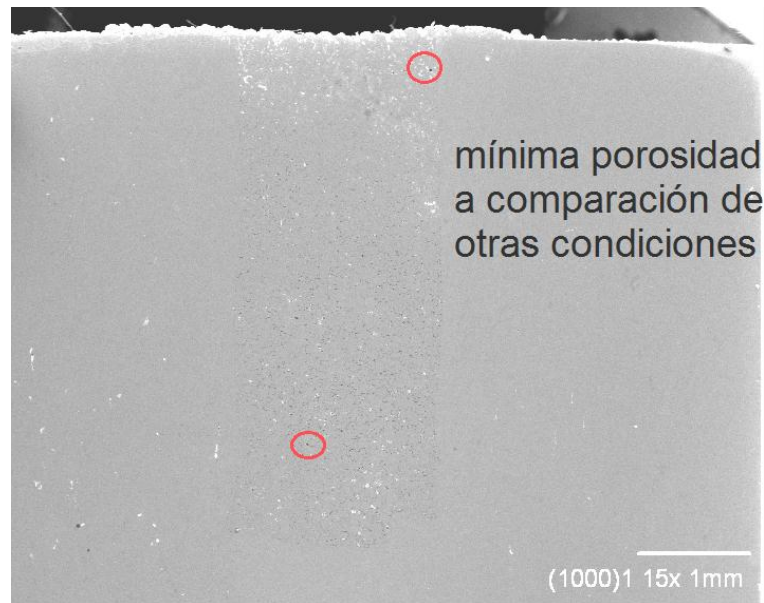


Figura.5.13a. Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63 μm .

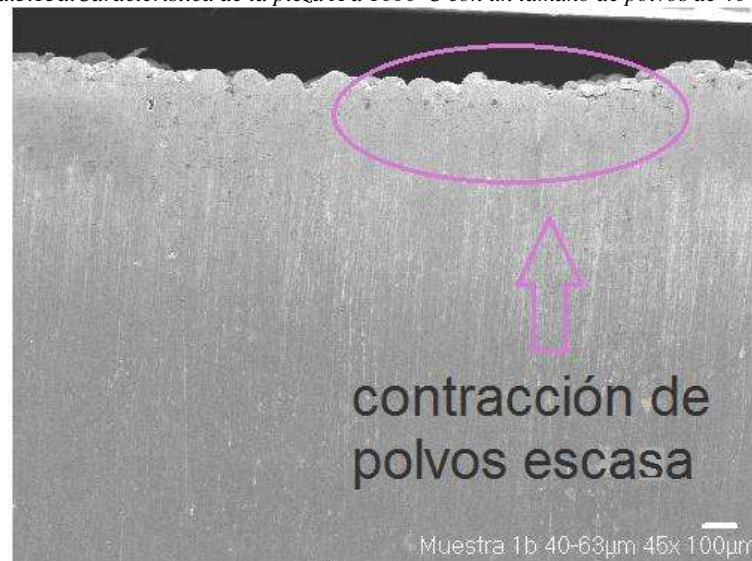


Figura.5.13b. Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63 μm .



Figura.5.13c. Característica de la pieza A a 1000°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.

A 1050°C con polvos de entre 40-63µm, pieza C.

Presenta una mayor densificación entre partículas como era de esperarse a estas condiciones ya que estamos más cerca de la temperatura de fusión del cobre (p.f.1083°C), pero también presenta porosidad entre los polvos y las paredes de la grieta.

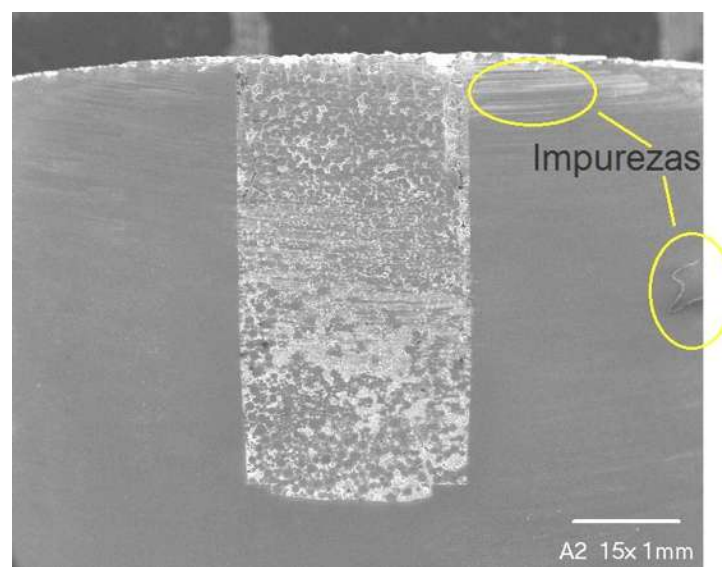


Figura.5.14a. Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm.

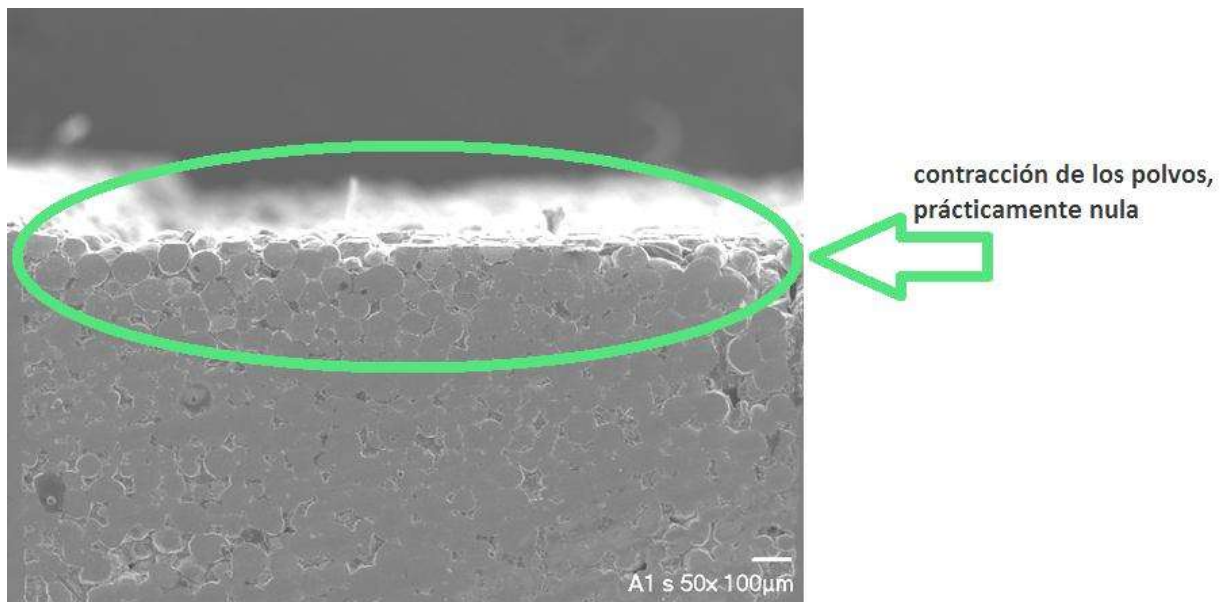


Figura.5.14b. Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm

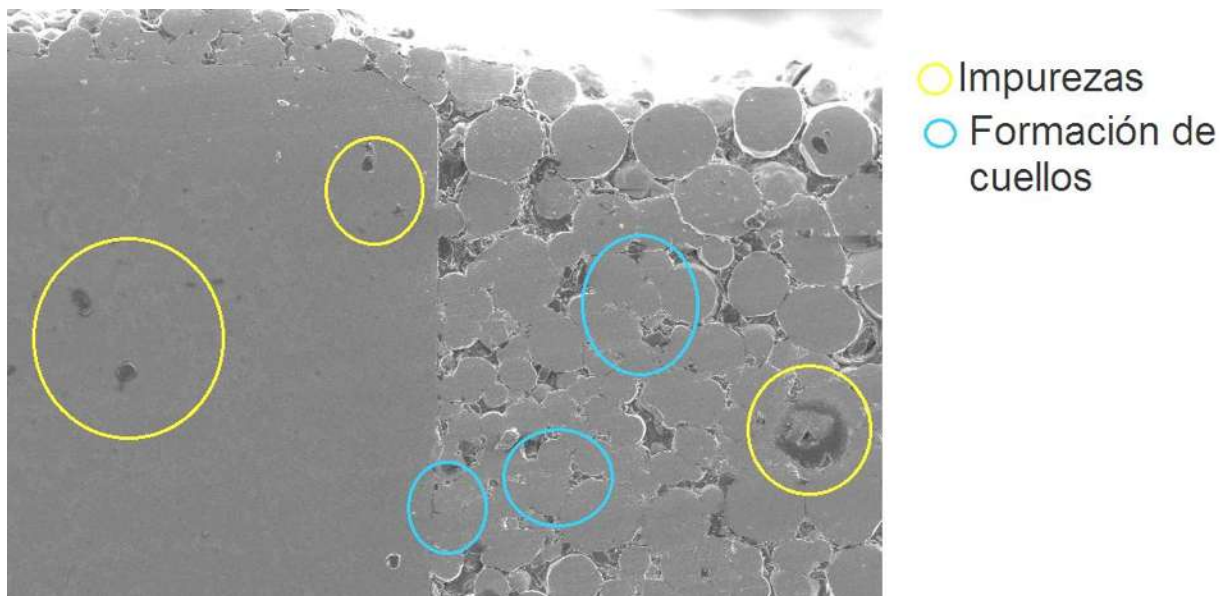


Figura.5.14c. Característica de la pieza C a 1050°C con un tamaño de polvos de 40-63µm

5.3. Análisis

La caracterización de polvos permitió obtener las características de los polvos con los que se trabajó, se observó que hay una dispersión de tamaños entre los polvos de tamaño inferior a 40 μm , mientras que los polvos de tamaño 40-63 μm presentan una curva más homogénea, donde el 85% de los polvos son inferiores a 45 μm . Estos resultados indican que el comportamiento del sinterizado en los polvos de tamaño más grueso deberá ser más constante, presentando menos defectos durante su sinterizado. Posteriormente se verificó que los polvos fueran completamente de cobre, esto para apreciar con mayor claridad el comportamiento del proceso, ya que se requiere un conocimiento previo para posteriormente incrementar el número de variables como sería, adicionar un material distinto en los polvos. Para lograr saber que se tiene cobre puro es necesario el uso de rayos X, en donde se corroboró que no había ninguna otra fase, tanto en los polvos como en las barras sólidas usadas para fabricar las fisuras. El comportamiento del sinterizado de los polvos sueltos fue estudiado mediante dilatometría en trabajos previos³³, se tomó una curva de los dos diferentes tipos de distribución de partícula a una sola temperatura para mostrar la diferencia en la densificación de unos y otros. Se observa una mayor densificación de los polvos menores a 40 μm (en el rango de temperatura estudiada) en comparación con las piezas de 40-63 μm , a 950°C los polvos de ambos tamaños tienen un porcentaje de densificación muy cercano, a 1000°C los polvos inferiores a 40 μm , densifican aproximadamente dos veces más que los más gruesos durante el mismo ciclo térmico, a 1050°C la densificación de los polvos menores a 40 μm incrementa en casi el triple con respecto a su contraparte de polvos de mayor tamaño. Por tanto se aprecia con claridad que la temperatura es una variable muy importante para el proceso. La contracción de los polvos también depende de la cantidad de polvos depositados en la grita, esta masa depositada provoca una curva más o menos pronunciada.

Estos resultados nos ayudarán a entender el comportamiento de los polvos durante el sinterizado en el interior de la ranura. La densificación dentro de la fisura fue muy baja debido a que las paredes de la misma permanecen fijas, por lo que la única dirección libre para que los polvos cambien su volumen y por consiguiente densifiquen, es en la dirección vertical. Sin embargo, se observó claramente que los polvos más finos presentaron la mayor densificación,

aproximadamente 10 veces para cada temperatura comparados con los más gruesos. Esto, no necesariamente fue benéfico para la reparación de las fisuras, ya que a mayor densificación la creación y el crecimiento de los defectos (poros) fueron mayores como se puede observar en las imágenes del MEB para el sinterizado de polvos finos.

Uno de los aspectos importantes de este trabajo consistió en observar el comportamiento del sinterizado de los polvos al interior de las fisuras y en las paredes de la misma. Se encontró que el sinterizado entre las partículas y las paredes se desarrolla de buena manera, ya que se forma una unión entre las partículas y las paredes de una manera similar a la formación de los cuellos entre partículas con la diferencia de que los contactos desarrollados entre las partículas y las paredes son más pequeños, y por consecuencia no permanecen unidos por más tiempo que los formados entre partículas al interior de la fisura. Mediante el MEB, se observa que conforme aumenta la temperatura estos contactos son más grandes y la porosidad interior tiende a redondearse, el cual es un comportamiento típico del sinterizado libre. Cuando la densificación de los polvos comienza a ser importante, los esfuerzos generados durante el sinterizado aumentan de tal manera, que atraen la masa de polvos hacia el centro de la fisura y por efecto de la gravedad hacia el fondo de la misma, lo cual comienza a provocar que los contactos entre las partículas y las generación de fisuras entre los polvos que se mueven hacia el centro de la fisura. Este comportamiento parecería perjudicial en la reparación de las grietas, sin embargo, esperamos que a mayor densificación, mayor sea su resistencia sin importar los defectos generados, sin embargo, lo anterior solo podría ser corroborado con la medición de las propiedades mecánicas, las cuales serán realizadas en un trabajo posterior.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio del sinterizado de polvos para la reparación de grietas y/o fisuras que se presentan en los materiales sometidos a trabajos excesivos. Se determinó que los polvos de un mismo material presentan una buena opción para realizar la reparación de estas fisuras, ya que los polvos se pegaron de buena manera en las fisuras, dejando una porosidad residual tal y como sucede en el sinterizado libre de polvos. El efecto del tamaño de partícula fue evaluado, determinando que los polvos más finos generan defectos al interior de la grieta debido a la mayor densificación durante el ciclo térmico. Los datos obtenidos relacionados con la evolución al nivel de la partícula y la pared serán muy útiles en la validación y/o mejoramiento de simulaciones numéricas del sinterizado con restricción como el caso de estudio.

El comportamiento de los polvos con las paredes de la grieta, fue como se esperaba ya que las paredes de la grieta no tienen la misma superficie de contacto que se encuentra entre partículas, provocando así una mayor generación de defectos o poros cuando las partículas estaban en contacto con esta. De acuerdo a los resultados obtenidos, 1000°C es la temperatura que puede considerarse hasta ahora la más adecuada. El tiempo no fue una variable, si no una constante que podría ser un factor benéfico o perjudicial, el cual es necesario tomar en cuenta en próximas investigaciones.

CAPÍTULO VII

Recomendaciones y Sugerencias para futuro

-  Se deberá utilizar diferentes ciclos térmicos variando el tiempo del proceso, para mejorar la densidad relativa.
-  Utilizar el efecto de vibración en la densidad en verde.
-  Las propiedades mecánicas y eléctricas se medirán con el fin de demostrar la viabilidad de este método.
-  Se desarrollará la prueba de la resistividad eléctrica in situ, con el fin de estudiar la evolución de sinterización dentro de la grieta.
-  Tener especial cuidado en la preparación metalográfica de las muestras, que permita una mejor observación en su análisis de microscopía. Usando preferentemente ultrasonido, para una mejor limpieza.
-  Atacar las piezas sinterizadas, para observar los cuellos formados entre partículas y entre estas y las paredes.
-  Inducir grietas en zigzag, lo más parecidas a las grietas reales.

CAPÍTULO VIII

Bibliografía

1. G.C. Kuczynski, "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles," Rev. Powder Met. Phys. Ceram., 1979, vol. 1, pp.7-251./ F. Thummler and W. Thomma, "The Sintering Process," Met. Rev., 1967, vol.12, pp.69-108.
2. F. V. Lenel, "Sintering in the Presence of a Liquid Phase" Trans AIME, 1948, vol.175, pp.878-896.
3. http://www.dcb.unam.mx/Publicaciones/Naturalis/bfyq_8.pdf
4. Randal M. German, "Powder Metallurgy Science", The Pennsylvania State University second edition. pp. 20
5. Alberto García Prats. "Hidráulica prácticas de laboratorio". Editorial. Universidad politécnica de Valencia. pp27.
6. Manual del Ingeniero Químico, Perry. Séptima edición. Vol.III.
7. Metals Hand book. Ninth Edition Vol. 7. Powder Metallurgy 1984, pp.214-232,
8. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/ondas/difraccion/difraccion.html>
9. Materiales para ingeniería, Lawrence H. Van Vlack. Departamento de Química y Metalurgia Universidad de Michigan. Editorial Continental, S.A.
10. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pp.8
11. Randall M. German, "Sintering Theory and Practice". The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, INC. pp.11-13
12. W. Schatt, W. Hermel, E. Friedrich, and P.Lanyi, "On the Status of Sintering Theory of One-Component Systems," Sci. Sinter., 1983, vol. 15,pp. 5-26.
13. D. Kolar, G. C. Kuczynski, and S.K. Chiang, "On the Mechanism of Pore Coarsening", Sintering and Heterogeneous Catalysis, G.C. Kuczynski, A.E.Miller, and G.A. Sargent (eds.), Plenum Press, New York, 1984, pp.81-88.
14. R.L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite," J.Amer. Ceram. Soc., 1958,vol.41, pp.55-62.
15. F.B. Swinkels and M. F. Ashby, "Role of Surface Redistribution in Sintering by Grain Boundary Transport," Powder Met., 1980 vol.23, pp1-7.
16. G.C. Kuczynski, "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles." Trans.AIME,1949, vol. 185, pp.169-178.
17. D.W. Readey, T. Quadir, and J.Lee, "Effects of Vapor Transport on Microstructure Development," Ceramic Microstructures '86, J.A.Pask and A.G. Evans (eds.), Plenum Press, New York, 1988, pp.485-496.
18. M.J. Readey and D.W.Readey, "Sintering of ZrO₂ in HCl Atmospheres," J. Amer. Ceram. Soc., 1986, vol. 69, pp.580-582.

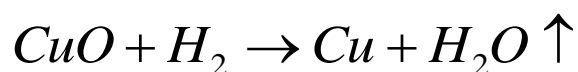
19. G.C. Kuczynski, "Study of the sintering of glass," J.Appl. Phys., 1949, vol.20, pp.1160-1163.
20. S.Siegel, A. Elshabiny, and W. Hermel, "Sinterbeschleunigung durch mechanisches aktivieren von Eisenpulver," Z. Metallk., 1984, vol. 75, pp.911-915.
21. W.Schatt, E. Friedrich, and K.P.Wieters, "Dislocation-Activated Sintering," Rev. Powder Met. Phys. Ceram., 1986, vol. 3, pp.1-111.
22. J. Brett and L. Seigle, "Shrinkage of Voids in Copper," Acta Met., 1963, vol.11, pp.467-474.
23. E.M. Rabinovich, "Preparation of Glass by Sintering," J. Mater. Sci., 1985, vol. 20, pp. 4259-4297.
24. G. Petzow and H. E. Exner, "Particle Rearrangement in Solid State Sintering," Z Metallk., 1976, vol. 67, pp. 611-618.
25. H. E. Exner, "Principles of Single Phase Sintering," Rev. Powder Met. Phys. Ceram., 1979, vol. 1, pp. 7-251.
26. E. Dudrova, E. Rudnayova, and G. Leitner, "Metallographic and Fractographic Study of Shrinkage in Sintered Iron," Powder Met. Intern., 1984, vol. 16, pp. 255-257.
27. H. E. Exner and G. Petzow, "Shrinkage and Rearrangement During Sintering of Glass Spheres," Sintering and Catalysis, G.C. Kuczynski (ed.), Plenum Press, New York, 1975, pp. 279-293.
28. E.M.Rabinovich, "Preparation of Glass by Sintering," J. Mater. Sci., 1985, vol. 20, pp. 4259-4297.
29. S.C. Coleman and W. Beere, "The Sintering of Open and Closed Porosity in UO_2 ," Phil. Mag., 1975, vol. 31, pp.1403-1413.
30. Mel. M Schwartz, "Ceramic Joining", Chief of Metals Engineering Sikorsky Aircraft United Technologies. ASM INTERNATIONAL. Materials Park, Ohio.
31. <http://www.acesco.com/acesco/boletines/docs/notiacesco4.pdf>
32. Giles Humpston, David M. Jacobson "Principles of Soldering", ASM INTERNATIONAL. The Materials Information Society. Materials Park, Ohio, pp.1
33. L.Olmos, Etude dufrihaje de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète" Tesis de doctorado, en el INPGrenoble,2009.
34. <http://www.gemselect.com/spanish/gem-info/gem-hardness-info.php>
35. http://www.durferrit.com.br/esp/produtos_tempera.asp
36. <http://es.scribd.com/doc/86063187/20/Coulter-LS100>
37. www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/15SEM/15SEM.doc
38. http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf
39. http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_Rigaku_DMAX_2200.pdf
40. Luis Olmos, Tetsu Takahashi, Didier Bouvard Christophe L.Martin, Luc Salvo, Daniel Belleth and Marco Di Michiel. "Analysing the sintering of heterogeneous powder structures by in situ, microtomography. Phil. Mag.,2009,vol.89, pp.2949-2965.
41. A Vagnon, J.P.Rivière,J.M:Missiaen,D.Bellet,M.Di Michiel, C.Josserond.D.Bouvard."3D statistical analysis of copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography". Acta Mater.,2008,vol.56, pp.84-1093.
42. J.Pan, H.Le, S. Kuch Erenko and J.A. Yeomans "A Model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion" Acta Mater., 1998, vol.46, pp.4671-4690.
43. C.L. Martin, R.K. Bordia "The effect of a substrate on the sintering of constrained films". Acta Mater., 2009,vol.57,pp.549-558.
44. Christophe L.Martin., Héctor Camacho-Montes, Luis Olmos, Didier Bouvard, and Rajenolva K. Bordia. "Evolution of Defects During Sintering Discrete Element Simulations. J.Am. Ceramic.,2009, vol. 92[7],pp.1435-1441.

APÉNDICE A

El óxido de cobre es un óxido metálico, de color gris negro, se encuentra en la naturaleza contenido en el mineral Tenorita. Es el óxido de cobre con mayor número de oxidación.

Para poder obtener cobre metálico es necesario reducirlo, a través de hidrógeno o monóxido de carbono, en este caso se utilizó hidrógeno de acuerdo con el ciclo térmico presentado en la figura 4.10.

Reacción de reducción del óxido de cobre:



Para determinar la energía necesaria para llevar a cabo esta reacción, se requieren las propiedades termodinámicas a condiciones ambiente o estándar de óxido de cobre, que se presentan a continuación:

Propiedades termodinámicas estándar				
	$\Delta_f H^\circ$ KJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ KJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
óxido de cobre (CuO)s	-157.3	-129.7	42.6	42.3
cobre (Cu)s	0		33.2	24.4
hidrógeno (H₂) g	0		130.7	28.8
agua (H₂O)g	-241.8	-228.6	188.8	33.6

En el presente trabajo hay tres temperaturas dentro de las cuales queremos determinar la energía necesaria para obtener la reducción del cobre en cada una de ellas. El resto de este apéndice mostrará las ecuaciones y cálculos necesarios para determinar dicha energía en cada temperatura de sinterización, empleadas en el ciclo térmico de la figura 4.10.

La definición de la energía de Gibbs, escrita para una especie química en su estado estándar:

$$G_i^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ \quad (\text{ec. a})$$

Al multiplicar por ν_i y después sumar sobre todas las especies presentes, se obtiene:

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ - T \sum_i \nu_i S_i^\circ \quad (\text{ec. b})$$

Como resultado de la definición de un cambio en la propiedad estándar de reacción, la anterior expresión se reduce a:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{ec. c})$$

El calor estándar de reacción está relacionado con la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \quad (\text{ec. d})$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{ec. e})$$

donde ΔS° y ΔS_0° son los cambios de entropía estándar de reacción a la temperatura T y a la temperatura de referencia T_0 , respectivamente. Las ecuaciones (g, h, i) se combinan para dar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - T \Delta S_0^\circ - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{ec. f})$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \frac{1}{R} \Delta S_0^\circ - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Obtenemos ΔG_0° , ΔH_0° y ΔS_0° a condiciones estándar:

$$\Delta G_0^\circ = \sum_i \nu_i G_i^\circ = -228.6 - (-129.7) = -98.90 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_0^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ = -241.8 - (-157.3) = -84.50 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$\Delta S_0^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = 188.8 + 33.2 - 130.7 - 42.6 = 48.70 \text{ J} / \text{molK} = 0.0487 \text{ KJ} / \text{mol K}$$

$$\Delta C_P^\circ = \sum_i \nu_i C_P^\circ = 33.6 + 24.4 - 42.3 - 28.8 = -13.1 \text{ J} / \text{molK} = -0.013 \text{ KJ} / \text{molK}$$

A 950°C energía requerida para reducir el cobre:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G^\circ}{RT} &= \frac{-84.50 \text{ KJ / mol}}{(0.008314 \text{ KJ / molK})(1223.15 \text{ K})} + \left[\frac{1}{(1223.15 \text{ K})(0.008314 \text{ KJ / molK})} \right. \\ &\quad \left. (-0.013 \text{ KJ / molK})(1223.15 - 298.15) \right] - \frac{1}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} (0.0487 \text{ KJ / molK}) \\ &\quad - \frac{(-0.013 \text{ KJ / molK})}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} [(\ln 1223.15) - (\ln 298.15)] = -13.14 \\ \Delta G^\circ &= -13.14 * (RT) = -133.65 \text{ KJ / mol}\end{aligned}$$

Como se sabe el ΔG° debe ser negativo, lo que nos indica que la reacción es posible.

A 1000°C la energía requerida para reducir el cobre:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G^\circ}{RT} &= \frac{-84.50 \text{ KJ / mol}}{(0.008314 \text{ KJ / molK})(1273.15 \text{ K})} + \left[\frac{1}{(1273.15 \text{ K})(0.008314 \text{ KJ / molK})} \right. \\ &\quad \left. (-0.013 \text{ KJ / molK})(1273.15 - 298.15) \right] - \frac{1}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} (0.0487 \text{ KJ / molK}) \\ &\quad - \frac{(-0.013 \text{ KJ / molK})}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} [(\ln 1273.15) - (\ln 298.15)] = -12.77 \\ \Delta G^\circ &= -12.77 * (RT) = -135.15 \text{ KJ / mol}\end{aligned}$$

A 1050°C la energía requerida para reducir el cobre:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G^\circ}{RT} &= \frac{-84.50 \text{ KJ / mol}}{(0.008314 \text{ KJ / molK})(1323.15 \text{ K})} + \left[\frac{1}{(1323.15 \text{ K})(0.008314 \text{ KJ / molK})} \right. \\ &\quad \left. (-0.013 \text{ KJ / molK})(1323.15 - 298.15) \right] - \frac{1}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} (0.0487 \text{ KJ / molK}) \\ &\quad - \frac{(-0.013 \text{ KJ / molK})}{(0.008314 \text{ KJ / molK})} [(\ln 1323.15) - (\ln 298.15)] = -12.42 \\ \Delta G^\circ &= -12.42 * (RT) = -136.63 \text{ KJ / mol}\end{aligned}$$

La tendencia de la energía se puede apreciar en está gráfica.

