



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



Facultad de Ingeniería Química

**“Estudio del Sinterizado de Polvos de Ni-Fe-Sb con
Memoria de Forma”.**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

Adriana Lidubina Paz Ponce de León

ASESORES:

**DR. EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA: RAFAEL HUIRACHE ACUÑA
(FIQ-UMSNH)**

**DR. EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES: LUIS RAFAEL OLMOS
NAVARRETE (INICIT-UMSNH)**

MORELIA, MICHOACÁN

AGOSTO 2015

RESUMEN

Estudio del Sinterizado de Polvos de Ni-Fe-Sb con Memoria de Forma

Adriana Lidubina Paz Ponce de León

Agosto 2015

Asesores: Dr. Rafael Huirache Acuña
Dr. Luis Rafael Olmos Navarrete

Las investigaciones de los materiales con memoria de forma han ido en aumento, debido a las propiedades que otorgan y a la infinidad de usos y aplicaciones que ofrecen. Estas aleaciones pueden ser obtenidas por fundición, volviéndolas más frágiles, lo cual hace necesario el desarrollo nuevas técnicas que permitan que estas aleaciones cumplan con las necesidades actuales y futuras en la industria metalmeccánica. La metalurgia de polvos es una técnica que pudiera cumplir con estas necesidades debido a que permite obtener piezas complejas y con tamaños pequeños evitando el desperdicio de material.

En este trabajo se estudia el sinterizado de polvos de una aleación Ni_2FeSb que fueron obtenidos por molienda mecánica con dos tiempos, 12 y 24 h, respectivamente. En la primera parte de este trabajo se estudia el proceso de prensado para los dos polvos, con la finalidad de obtener compactos en verde que tengan unas medidas aproximadas de 8 mm de diámetro y 4 mm de altura. Posteriormente se investiga el proceso de sinterizado, el cual se lleva a cabo en un dilatómetro vertical Linseis L75 a 1000°C con diferentes velocidades de calentamiento entre 5 y $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, bajo atmósfera inerte de Argón para evitar la oxidación de los polvos. A partir de los resultados de dilatometría se evaluó la cinética de sinterizado a diferentes valores de densidad relativa. Finalmente, los compactos sinterizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la evolución de las fases durante el ciclo térmico y observar la microestructura sinterizada. Adicionalmente, se realizaron ensayos de microdureza para evaluar las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas.

Palabras claves: sinterizado, memoria de forma, aleaciones, metalurgia de polvos, molienda mecánica.

ABSTRACT

Powder Sintering study Ni-Fe-Sb Shape Memory

Investigations of shape memory materials have been increasing mainly because of their unique properties and several applications that they offer. These alloys can be obtained by casting, which make them more brittle, because of that, it is necessary to develop new techniques that allow these alloys to provide solutions for the current and future needs in the metalworking industry. Powder metallurgy is a technique that could achieve these needs because it allows to obtain complex parts and small sizes avoiding waste of material.

In this work the sintering of powders of the alloy Ni_2FeSb was studied. The initial powders were obtained by mechanical milling with two times of milling, 12 and 24 h respectively. In the first part of this work the compaction process is studied for both powders. The mass of powders was estimated in order to obtain green compacts measuring approximately 8 mm in diameter and 4 mm in height. Then, the sintering process is performed in a vertical dilatometer Linseis L75 at 1000 °C with different heating rates from 5 to 25 °C·min⁻¹ under inert argon atmosphere to prevent oxidation of powders. From the results of dilatometry sintering kinetics was evaluated at different values of relative density. Finally, the sintered compacts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to determine the evolution of the crystalline phases during the thermal cycle and observing the sintered microstructure. Additionally, microhardness tests were performed to evaluate the mechanical properties of the sintered samples.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por darme la oportunidad de tener y conocer a personas maravillosas y por todas las cosas buenas que me ha dado.

A mis padres, Ma. Concepción Ponce de León Caballero y Juan Manuel Paz Paz, por su apoyo incondicional, comprensión y cariño.

A mis asesores, el Dr. Luis Rafael Olmos Navarrete y el Dr. Rafael Huirache Acuña por el apoyo y tiempo que me brindaron para la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Medardo Serna González por apoyarme para la culminación de este proyecto.

ÍNDICE

RESUMEN	VII
ABSTRACT	VII
AGRADECIMIENTOS	VII
ÍNDICE.....	VII
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	1
1.2 OBJETIVOS.....	VII
1.2.1 OBJETIVOS GENERALES	2
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.3 HIPÓTESIS.....	VII
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 METALURGIA DE POLVOS	4
2.2 PROCESAMIENTO DE POLVOS.....	5
2.2.1 MOLIENDA MECÁNICA	5
2.2.2 ATOMIZACIÓN	6
2.2.2.1 ATOMIZACIÓN POR GAS.	7
2.2.2.2 ATOMIZACIÓN POR AGUA O ACEITE	8
2.2.2.3 ATOMIZACIÓN CENTRIFUGA	9
2.2.3 REDUCCIÓN QUÍMICA	10
2.3 SINTERIZADO.....	11
2.3.1 SINTERIZADO EN ESTADO SÓLIDO	12
2.3.2 SUPOSICIONES DE LAS TEORÍAS DE SINTERIZACIÓN	15
2.3.3 ENGROSAMIENTO Y DENSIFICACIÓN	16
2.3.4 ESFUERZO DE SINTERIZACIÓN	17
2.3.5 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA	19
2.3.6 MECANISMOS DE DIFUSIÓN QUE NO PRODUCEN ENCOGIMIENTO	21
2.3.6.1 FLUJO VISCOSO	21
2.3.6.2 EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN.....	21
2.3.6.3 DIFUSIÓN DE SUPERFICIE	22
2.3.7 MECANISMOS DE DIFUSIÓN QUE PRODUCEN ENCOGIMIENTO	23
2.3.7.1 DIFUSIÓN DE VOLUMEN	23

2.3.7.2 DIFUSIÓN A TRAVÉS DEL LÍMITE DE GRANO	23
2.3.7.3 FLUJO PLÁSTICO	24
2.4 ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN EN ESTADO SOLIDO.....	24
2.4.1 ADHESIÓN, REORDENAMIENTO Y RE EMPAQUETAMIENTO.....	25
2.4.2 ETAPA INICIAL, CRECIMIENTO DEL CUELLO.....	26
2.4.3 ETAPA INTERMEDIA.....	28
2.4.4 ETAPA FINAL	30
2.5 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.....	32
2.5.1 ALEACIONES FERROMAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA.....	33
2.5.1.1 EFECTO FERROMAGNÉTICO	34
2.5.2 ANTECEDENTES DE MATERIALES MMF PRODUCIDOS POR METALURGIA DE POLVOS	35
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	37
3.1 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS.....	IX
3.2 PRENSADO DE POLVOS	38
3.3 SINTERIZADO DE POLVOS	39
3.4 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SINTERIZADAS.....	41
3.5 MEDICIÓN DE DENSIDAD	41
3.6 OBSERVACIÓN MICROESTRUCTURAL	42
3.7 MICRODUREZA.....	43
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y RESULTADOS	45
4.1 PRENSADO DE POLVOS	45
4.2 COMPORTAMIENTO DE SINTERIZADO POR DILATOMETRÍA	46
4.2.1 VELOCIDAD DE DENSIFICACIÓN.....	48
4.2.2 DENSIFICACIÓN TOTAL	49
4.2.3 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	50
4.3 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	54
4.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS POLVOS INICIALES	54
4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS COMPACTOS SINTERIZADOS	55
4.4 MEB.....	X
4.5 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	65
4.5.1 MICRODUREZA	65
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	68
5.1 CONCLUSIONES.....	68
5.2 RECOMENDACIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA	70

Lista de tablas

Tabla	Descripción	Página
Capítulo II Marco teórico		
2.1	Variables que pueden afectar el proceso de sinterizado en torno a los materiales y el proceso.	15
Capítulo IV Resultados		
4.1	Energía de activación de los polvos molidos a 12 horas.	52
4.2	Energía de activación de los polvos molidos a 24 horas.	53

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
Capítulo II Marco teórico		
2.1	Distintas formas de los polvos metálicos: a) esférica (hierro hexacarbonilo y cinc condensado); b) redondeada (atomizados en gas); c) angular (atomización en agua); d) acicular (triturados); e) dendrítica (electrolitos); f) irregular; g) microporosa (reducidos); h) fragmentada (triturados).	5
2.2	Polvo de Niobio dúctil molido por la técnica de hidruración.	6
2.3	Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización de gas.	7
2.4	Formas de partículas que pueden tener los polvos obtenidos por atomización por gas si la partícula solidifica antes de haber alcanzado el mínimo de energía superficial.	8
2.5	Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización por agua.	9
2.6	Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización por centrifugación.	10
2.7	Micrografías electrónicas de barrido de polvo de acero esférico formado por atomización centrífuga.	10
2.8	Micrografías electrónicas de barrido de una superficie de alta área de polvo de Paladio el cual se observa que se esponja por el gran cambio de volumen del óxido al metal.	11
2.9	Sinterizado a escala microscópica: 1) la unión de las partículas se inicia en los puntos de contacto, 2) los puntos de contacto crecen para convertirse en “cuellos”, 3) los poros entre las partículas reducen su tamaño y 4) se desarrollan límites de grano entre las partículas, en las regiones donde había cuellos.	12
2.10	Micrografías electrónicas de barrido de la formación cuello debido a la sinterización. Las esferas de níquel (33 μm de diámetro) se sinterizaron a 1030 ° C durante 30 min vacío.	13

2.11	Esquema de las etapas del sinterizado.	14
2.12	Micrografías ópticas del boro sinterizado a 1950°C. Engrosamiento tomando lugar, sin densificación, como es común en la cerámica covalente: (a) 1.5 h, (b) 18 h, (c) 48 h.	16
2.13	La curvatura en cualquier punto sobre una superficie curva se da en términos de los dos radios principales.	18
2.14	El perfil de sinterización para dos partículas esféricas con un diámetro de cuello de X . El diámetro de la esfera es D y el perfil circular del cuello tiene un radio de P .	18
2.15	Las dos clases de mecanismos de sinterización tal como se aplica al modelo de sinterización dos esferas. Mecanismos de transporte de superficie prevén crecimiento cuello moviendo en masa a partir de fuentes superficiales (CE = evaporación-condensación, SD = difusión superficial, VD = difusión volumen). Procesos de transporte en volumen prevén un crecimiento del cuello utilizando fuentes internas masivas (PF = flujo plástico, GB = difusión del límite de grano, VD = difusión volumen). Solamente los mecanismos de transporte en volumen dan contracción con el enfoque de las dos partículas.	20
2.16	Esquema de una superficie libre, que muestra vacantes entre pliegues y salientes que proporcionan las versatilidades más activas para el desprendimiento de la superficie de la difusión atómica.	22
2.17	Distintos procesos de difusión en volumen se ilustran en este modelo de sinterización de dos partículas. Se encuentra el flujo de vacantes y el flujo atómico en la dirección opuesta, a partir de las dislocaciones, las superficies libres, y los límites de grano.	23
2.18	Etapas de sinterización, con un polvo suelto, que posteriormente se sinteriza en cada una de las tres etapas. La estructura inicial de poro abierto y alta porosidad se consume por el crecimiento del cuello entre las partículas, el crecimiento del grano, y la contracción de los poros, con una formación de	25

	poros cerrados en la etapa intermedia y poros esféricos en la etapa final.	
2.19	Evidencia de la rotación de las partículas y la formación retardada de un nuevo contacto durante el crecimiento del cuello en la sinterización de partículas de cobre a 927 ° C durante tiempos de hasta 64 h.	26
2.20	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.	27
2.21	Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en la fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados.	28
2.22	Forma del grano de un tetradecaedro con poros esféricos situados en las esquinas de los grano. Esta forma se tiene la fase final de la sinterización, cuando colapsan los poros abiertos, en la estructura cilíndrica de la etapa intermedia de sinterización.	30
2.23	Micrografía electrónica de barrido de una muestra fractura sinterizados a la etapa final de sinterización. La foto muestra los poros esféricos característicos distribuidos en los límites de grano.	31
2.24	Descripción microscópica del proceso de memoria de forma; la austenita (a) es enfriada para formas martensita manclada (b), aunque hay una reacomodación de átomos no sufre cambio en la forma. Posteriormente se deforma moviendo las fronteras del manclado (c), para que así al calentar el material a la temperatura de transición, tanto en el estado (b) como (c), este volverá a la estructura y forma original austenítica.	33
Capítulo III Metodología		
3.1	Micrografía de MEB de los polvos iniciales de la aleación Ni-Fe-Sn molidos durante a) 12h, y b) 24h.	37
3.2	Dado utilizado en la fabricación de los compactados.	38

3.3	Máquina de ensayos universales Instron 1195 utilizada para la fabricación de los moldes en verde.	39
3.4	Dilatómetro Linseis L75 Laser y sistema de control computarizado.	40
3.5	Posición de la muestra dentro del dilatómetro.	40
3.6	Ciclos térmicos utilizados para el sinterizado de polvos de la aleación Ni-Fe-Sb.	41
3.7	Microscopio electrónico de barrido (MEB) del posgrado de metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia, usado para observar y analizar el sinterizado en la parte del sustrato y los polvos.	43
3.8	Microdurómetro Mitutoyo MVK-HVL, utilizado para obtener la microdureza Vickers.	44
Capítulo IV Resultados		
4.1	Comportamiento a la compresión de los polvos molidos a los dos diferentes tiempos, 24 y 12 horas.	46
4.2	Deformación axial en función de la temperatura durante todo el ciclo térmico de sinterizado utilizando diferentes velocidades de calentamiento para los polvos molidos 12 y 24 horas.	47
4.3	Velocidad de densificación en función de la densidad relativa durante el sinterizado isotérmico a 1273 K.	48
4.4	Densificación obtenida al final del sinterizado a 1273 K en función de la velocidad de calentamiento para ambos polvos usados.	50
4.5	Logaritmo natural del cambio de longitud vs el inverso de la temperatura para los polvos molidos 12 horas y con velocidades de calentamiento de 5, 15 y 25°C/min.	52
4.6	Logaritmo natural del cambio de longitud vs el inverso de la temperatura para los polvos molidos 24 horas y con velocidades de calentamiento de 5, 15 y 25°C/min.	53
4.7	Difractograma de los polvos molidos durante 12 horas antes de ser sometidos al proceso de sinterizado.	54
4.8	Difractograma de los polvos molidos durante 24 horas antes	55

	de ser sometidos al proceso de sinterizado.	
4.9	Difractograma de los compactos sinterizados formados por los polvos molidos durante 12 horas.	56
4.10	Difractograma de los compactos sinterizados formados por los polvos molidos durante 24 horas.	57
4.11	Micrografías de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 and c) 5 °C-min ⁻¹ .	59
4.12	Micrografías a grandes magnificaciones de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 and c) 5 °C-min ⁻¹ .	60
4.13	Micrografías de la superficie interna de los compactos de polvos de 24h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 and c) 5 °C-min ⁻¹ .	61
4.14	Micrografías a grandes magnificaciones de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 and c) 5 °C-min ⁻¹ .	62
4.15	Mapeo de los elementos base de la aleación de compactos de 12h sinterizados a 1273 K con una velocidad de calentamiento de 5°C-min-1 obtenido con la técnica EDS del microscopio electrónico de barrido.	64
4.16	Mapeo de los elementos base de la aleación de compactos de 24h sinterizados a 1273 K con una velocidad de calentamiento de 5°C-min-1 obtenido con la técnica EDS del microscopio electrónico de barrido.	65
4.17	Efecto que tienen los polvos molidos a 12 y 24 horas al aplicarles ensayos de microdureza a diferentes velocidades de calentamiento.	67

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los procedimientos mediante los cuales se puede extraer de las minas los metales útiles, así como las operaciones para darles forma constituye la metalurgia, de la cual se deriva la metalurgia de polvos que es una ciencia muy importante ya que logra darles grandes beneficios a los materiales, tales como, que los componentes o artículos manufacturados se pueden producir directamente transformando un polvo del material en la forma final deseada y hace posible producir económicamente partes estructurales de forma neta con contorno relativamente complejo y con alta precisión.

Un proceso importante en la metalurgia de polvos es el sinterizado, el cual es el proceso de calentar los comprimidos en verde en un horno con atmósfera controlada, hasta una temperatura menor al punto de fusión, pero lo suficientemente alta para permitir la adhesión (fusión) de las partículas individuales.

En las aleaciones con memoria de forma este proceso ayuda a mejorar sus propiedades, “Una aleación metálica posee memoria de forma sí, después de sufrir una deformación plástica, a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento” dando el nombre de “Efecto de Memoria”

El interés hacia las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma ha ido en aumento en los últimos años, motivado principalmente por el descubrimiento de la posibilidad de obtener grandes deformaciones inducidas por campo magnético.

1.1 Justificación

Hoy en día la necesidad de crear nuevos materiales que realicen las mismas funciones con menores requerimientos de energía, eliminando o reduciendo la generación de desechos y mejorando sus propiedades mecánicas ha ido en aumento debido a la creciente demanda de crear materiales sustentables. Por lo cual, es indispensable emplear nuevos

procesos que logren satisfacer estas necesidades. Las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas obtenidas por procesos de fundición son más frágiles, lo que las hace incompetentes para cumplir funciones en donde se requieren formas complejas, debido a ello se hace necesario ampliar el estudio para el desarrollo de nuevas aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas que cumplan con estas necesidades. En consecuencia de lo anterior el estudio de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas obtenidas por los procesos de molienda y sinterizado se ha vuelto un tema de interés. El estudio del sinterizado de polvos con memoria de forma nos permite sentar las bases para el desarrollo de una nueva técnica capaz de fabricar un material que pueda satisfacer las necesidades actuales y futuras en la industria metalmecánica, permitiendo una mayor producción de materiales con mejores propiedades y con mayores ahorros de energía.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Desarrollar materiales con memoria de forma a partir del sinterizado del polvo de aleaciones de Ni_2FeSb con la finalidad de estudiar su comportamiento y mejorar sus propiedades mecánicas.

1.2.2 Objetivos específicos.

- a) Estudiar el comportamiento de sinterizado de polvos de Ni-Fe-Sb obtenidos a partir del proceso de molienda.
- b) Evaluar las fases presentes después del sinterizado a diferentes condiciones del ciclo térmico mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- c) Evaluar las propiedades mecánicas de los materiales propuestos a través de ensayos de microdureza.
- d) Determinar la cinética de sinterizado de los polvos con la finalidad de establecer las mejores condiciones para el proceso.

1.3 Hipótesis

El estudio del proceso de sinterización de polvos de Ni-Fe-Sb a diferentes condiciones de calentamiento permitirá obtener información sobre las propiedades mecánicas de este tipo de aleación y su factibilidad para ser fabricado mediante este método.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Metalurgia de polvos

La metalurgia de polvos aparece por primera vez como técnica de aplicación industrial con el científico ruso P. Sobolevsky, cuando en 1827, empleo el método de fabricar monedas prensando, sinterizando y forjando polvos de platino. Esta técnica, según sus características, se indica que probablemente se originó en épocas más antiguas, pues es posible que con él se hicieran objetos de hierro antes de aprender a fundir el metal. Con el descubrimiento del procedimiento de fundir metales y aleaciones se abandonaron los métodos basados en polvos, pero las exigencias, cada día mayores, en cuanto a las propiedades de los materiales, han forzado el renacimiento de la metalurgia de polvos.

La metalurgia de polvos (pulvimetalurgia) es un proceso de conformación metálica, la cual se ha desarrollado recientemente debido a sus grandes ventajas como:

- ❖ La fabricación de piezas de formas complejas con las tolerancias más precisas
- ❖ La obtención de materiales metálicos con propiedades mecánicas específicas
- ❖ Y su costo más bajo, pues elimina etapas de fabricación y pérdidas de materia prima.

Esta técnica se ha vuelto de gran importancia debido al mínimo derroche que se tiene del material, a que admite materiales o mezclas poco comunes y permite un grado de porosidad controlada, lo que ha hecho que su aplicación sea cada día mayor en la industria.

2.2 Procesamiento de polvos

El objetivo de la metalurgia de polvos es la obtención del producto terminado a partir de los polvos de metal. Este proceso es importante ya que las características de estos polvos determinan la calidad del producto y la economía de su proceso de fabricación. Existen cuatro procesos principales para la fabricación de polvos metálicos, los cuales son Atomización, Químicos, Mecánicos y Electrolíticos. Para seleccionar el método adecuado se deben de tener en cuenta, tanto el costo como las características requeridas. En la Figura 2-1, se muestran las diversas formas en las que se pueden encontrar las partículas de polvos fabricados por distintos métodos.

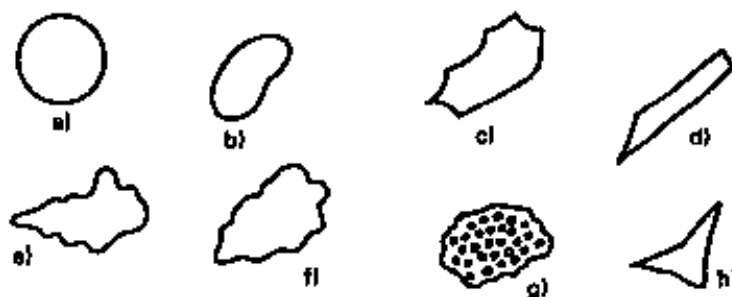


Figura 2-1. Distintas formas de los polvos metálicos: a) esférica (hierro hexacarbonilo y cinc condensado); b) redondeada (atomizados en gas); c) angular (atomización en agua); d) acicular (triturados); e) dendrítica (electrolitos); f) irregular; g) microporosa (reducidos); h) fragmentada (triturados). [1]

2.2.1 Molienda mecánica

A pesar que el principal método comercial de fabricación de polvos metálicos aleados es la atomización, en los últimos años han surgido procesos basados en la molienda como un método eficaz para conseguir, tanto, aleaciones de difícil obtención por otros métodos como polvos de material compuesto. Este método es generalmente usado para producir partículas pequeñas a partir de partículas más grandes, las cuales son sometidas a colisiones de alta energía dentro del molino. Son numerosos los tipos de molinos disponibles actualmente para la realización del proceso: molinos horizontales convencionales, molinos controlados por fuerzas magnéticas,

molinos de impacto o excéntricos, destacando entre todos, los molinos planetarios y los molinos de alta energía.

Este proceso es realizado en estado sólido, teniendo como ventajas fundamentales que no está limitado por la solubilidad y la temperatura de fusión ya que el material es un sólido. Es muy útil para polvos metálicos y elimina los problemas de segregación y formación de aglomerados, generalmente asociados a las mezclas pulvimetalúrgicas convencionales.

Las características fundamentales de los polvos metálicos producidos por molienda es que están endurecidos, el tamaño de partícula puede ser muy pequeño, del orden de los nanómetros y las formas son irregulares, como se muestra en la figura 2-2, lo que puede generar baja fluidez.

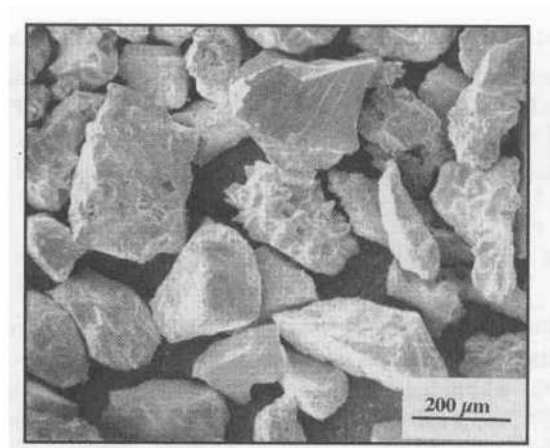


Figura 2-2. Polvo de Niobio dúctil molido por la técnica de hidruración. [10]

2.2.2 Atomización

Esta es una técnica con una elevada productibilidad, es aplicada fundamentalmente en metales y aleaciones frágiles, donde el polvo se obtiene mediante la pulverización del material en estado líquido. Consiste en proyectar un chorro de metal o de aleación contra un fluido. La acción desintegradora en metales fundidos puede conducirse mediante chorros de gases o líquidos que impactan sobre el líquido fundido dando origen al proceso.

La atomización es la técnica más usada para la producción de metal y polvos prealeados de aluminio, bronce, hierro, acero de baja aleación, acero

inoxidable, acero para herramientas, superaleación, aleación de titanio y otras aleaciones. Existen diferentes tipos de atomización, siendo los más empleados, por gas, por agua o aceite y centrífuga los cuales se describirán a continuación.

2.2.2.1 Atomización por gas. Se emplea una corriente de gas (aire o gas inerte, generalmente helio, nitrógeno o argón) a alta velocidad para atomizar el metal líquido para evitar la oxidación. Consiste en preparar el metal líquido por inducción, verterlo en la boquilla y se atomiza inmediatamente por chorros de gas. Los polvos metálicos obtenidos se recolectan en una cámara situada debajo, como se ilustra en la Figura 2-3. En este tipo de técnica es necesario incorporar un sistema de extracción de gases ya que en el proceso se consume mucho gas y puede ocasionar que exista sobre-presión en la cámara.

Las ventajas de emplear gas como atomizador, es que se obtienen productos muy homogéneos, y esféricos. La velocidad de salida del gas y la temperatura del metal líquido son las variables que influyen en el tamaño de partícula. Si la partícula solidifica antes de haber alcanzado el mínimo de energía superficial podrán tener cualquier forma descrita en la Figura 2-4.

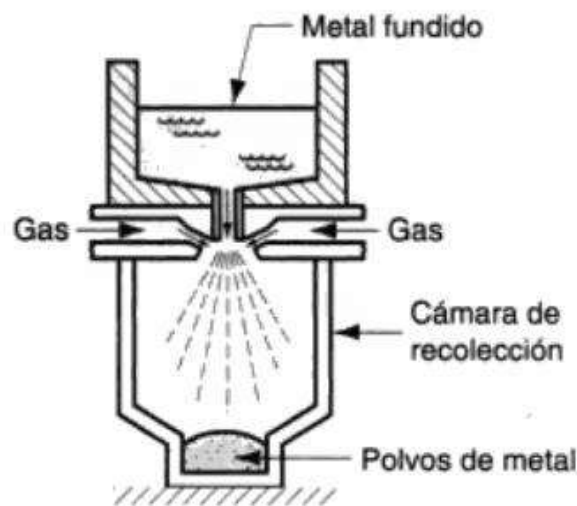


Figura 2-3. Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización de gas [2]

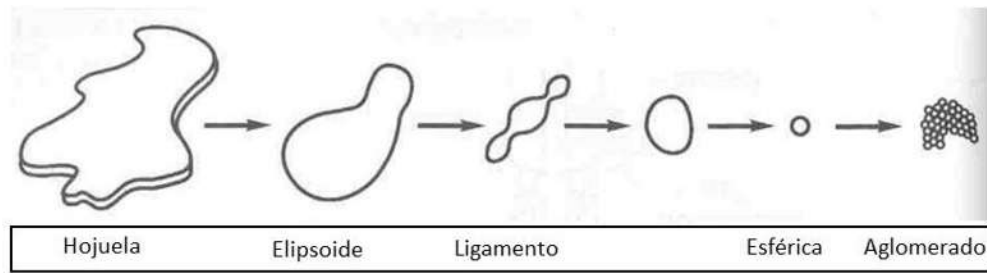


Figura 2-4. Formas de partículas que pueden tener los polvos obtenidos por atomización por gas si la partícula solidifica antes de haber alcanzado el mínimo de energía superficial. [10]

2.2.2.2 Atomización por agua o aceite. Es el método más común, usada para metales con puntos de fusión menores de 1600°C. Consiste en chorros a presión de líquido dirigidos al metal fundido, provocando que este se desintegre y solidifique rápidamente, como se muestra en la Figura 2-5. La diferencia que existe entre la atomización de gas, es que esta tiene un enfriamiento más rápido comúnmente de 5 Litros de agua por cada Kg de polvo metálico, que ocasiona que la segregación química en el interior de las partículas sea muy pequeña, y que la forma de los polvos sea más irregular que esférica.

Una desventaja de usar agua es que se produce una oxidación en la superficie y/o interior de las partículas. El proceso de atomización con agua suele ir acompañado de un proceso de reducción en hidrogeno con molienda posterior para romper el aglomerado, si la oxidación es un problema. En ocasiones se hace uso de aceites sintéticos para controlar la forma y la oxidación. En estos tipos de atomización el tamaño de la partícula se controla en gran parte por la velocidad de la corriente del fluido y la presión ya que son las variables de mayor importancia, así a presiones elevadas o velocidades elevadas se produce una disminución del tamaño de partícula, como se demuestra con la ecuación 2.1

$$D = \beta \frac{\ln P}{V \sin \alpha} \quad (2.1)$$

Dónde:

D = Tamaño de la partícula

β = constante del diseño del material

P = Presión del atomizado

V = Velocidad del fluido

α = ángulo entre los dos flujos, metal – líquido

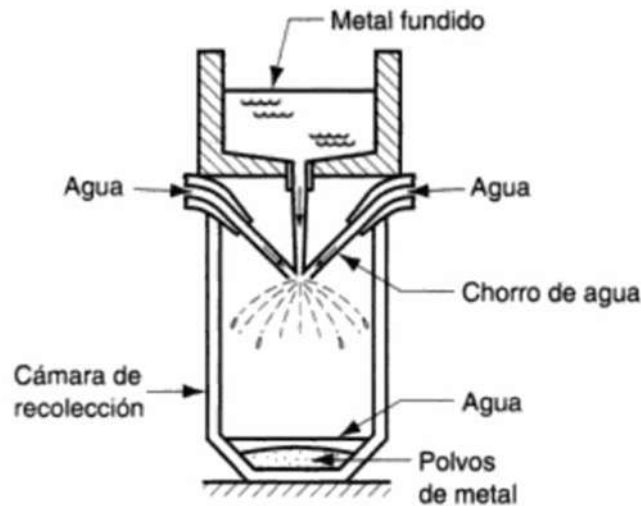


Figura 2-5. Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización por agua.[2]

2.2.2.3 Atomización centrífuga. Varios métodos se basan en la atomización por centrifugación, uno de ellos es como el que se ilustra en la Figura 2-6 que se basa en un disco rotatorio que gira rápidamente, en este disco se vacía un chorro de metal líquido en todas direcciones pulverizándolo.

El proceso por centrifugación tiene grandes ventajas como, su forma es más esférica con alta densidad aparente y fluidez, su tamaño de partícula es uniforme y existe baja contaminación. Un ejemplo de la forma de partículas que se pueden obtener mediante este método se presenta en la Figura 2-7.

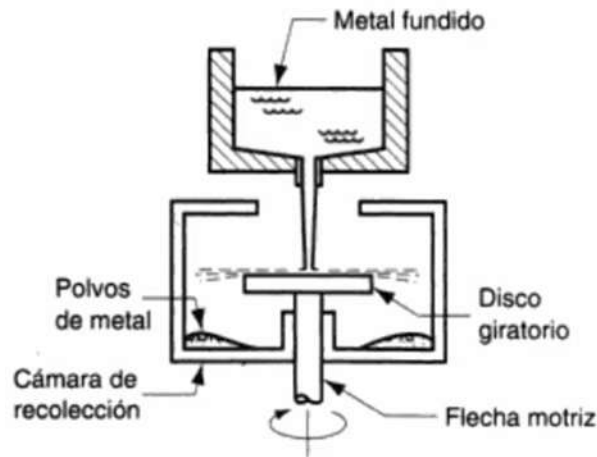


Figura 2-6. Método de atomización para obtener polvos metálicos por atomización por centrifugación. [2]

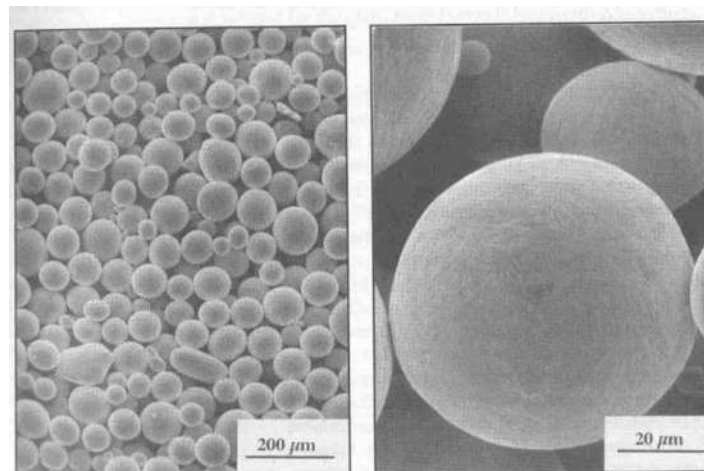


Figura 2-7. Micrografías electrónicas de barrido de polvo de acero esférico formado por atomización centrífuga. [10]

2.2.3 Reducción química

Este proceso comienza con la oxidación del material, se lleva a cabo a temperaturas muy bajas, a las cuales se pueda conseguir con éxito la reducción, esas temperaturas son inferiores a las del punto de fusión del óxido y del metal, para asegurar los tamaños finos de las partículas y bajo nivel de cohesión entre las partículas. El agente reductor es un gas tal como el hidrogeno, monóxido de carbono, gas de hulla, vapores de metales alcalinos, carbón o metales.

El polvo obtenido es esponjoso debido al gran cambio de volumen del óxido al metal y sus partículas son de forma esférica irregular, Figura 2-8. Las características del polvo pueden controlarse variando la forma del óxido, su tamaño y su naturaleza, o la temperatura de reacción, la naturaleza del agente reductor, la presión y el régimen del flujo del gas. Por lo cual el tamaño y forma del polvo metálico dependerán del tamaño del óxido, su forma y la temperatura de reducción.

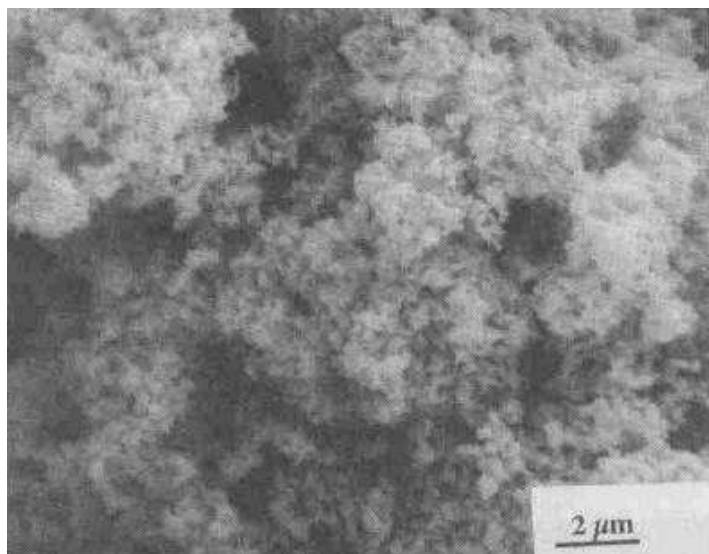


Figura 2-8. Micrográficas electrónicas de barrido de una superficie de alta área de polvo de Paladio el cual se observa que se esponja por el gran cambio de volumen del óxido al metal.

[10]

2.3 Sinterizado

La etapa del sinterizado es la clave para el proceso de la metalurgia de polvos. Es una operación de tratamiento térmico que consiste en someter a un polvo previamente compactado a una temperatura inferior a la de fusión del constituyente principal, incrementando de esta manera su fuerza y resistencia, debido a la reducción del área superficial.

Para describir este proceso basta con decir que ocurre una difusión atómica y las partes unidas durante el proceso de compactación se fortalecen y crecen hasta formar una pieza uniforme. Esto puede inducir a un proceso de recristalización y a un incremento en el tamaño de los granos. Esta operación, casi siempre, se lleva a cabo dentro de un ambiente de atmósfera controlada

que es una parte esencial en casi cualquier proceso de sinterización ya que previenen la oxidación y otras reacciones que no conviene al proceso. La fuerza básica que mueve el sinterizado es la reducción de energía superficial. En la Figura 2-9 se muestran en escala microscópica los cambios durante el proceso de sinterizado.

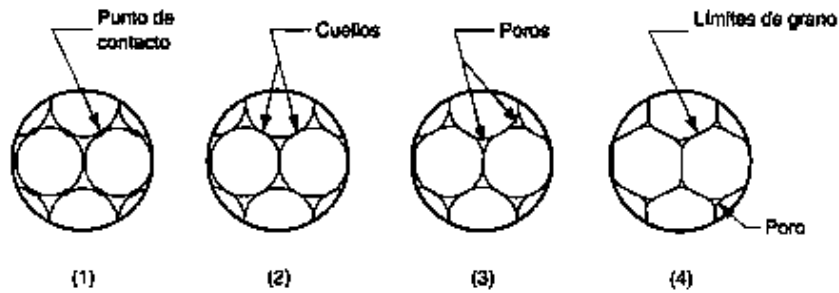


Figura 2-9. Sinterizado a escala microscópica: 1) la unión de las partículas se inicia en los puntos de contacto, 2) los puntos de contacto crecen para convertirse en "cuellos", 3) los poros entre las partículas reducen su tamaño y 4) se desarrollan límites de grano entre las partículas, en las regiones donde había cuellos. [2]

2.3.1 Sinterizado en estado sólido

Es la densificación de un sólido a partir de la unión de las partículas cuando es sometido a una temperatura para que los mecanismos de transporte de masa lleguen a ser operativos, las áreas de las interfases sólido-vapor comienzan a decrecer y a formarse simultáneamente interfases sólido-sólido. Su fuerza motriz es la reducción de la energía libre total al decrecer la relación entre los tamaños de las áreas interfaciales sólido-vapor y sólido-sólido. En la Figura 2-10 se muestra una imagen de los cuellos interparticulares formados después del sinterizado en la primera etapa del proceso.

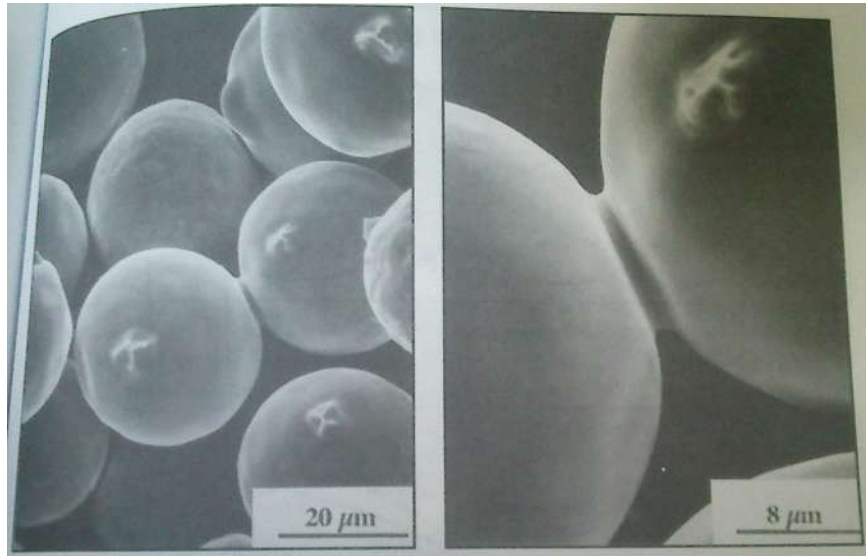


Figura 2-10. Micrografías electrónicas de barrido de la formación cuello debido a la sinterización. Las esferas de níquel ($33\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro) se sinterizaron a $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min vacío. [10]

En la sinterización en estado sólido:

- ❖ Factores tales como la energía superficial del material, el transporte de masa y los límites de grano tiene una gran importancia.
- ❖ Las partículas pequeñas sinterizan mucho más rápido que las grandes porque el área superficial es mayor y por qué la distancia de difusión es menor.
- ❖ La velocidad de sinterización varía con la temperatura de la misma forma que el coeficiente de difusión.

Este proceso se divide en tres etapas. A) Etapa inicial. Las partículas entran en contacto y se forma un cuello entre las partículas, los poros están interconectados y no hay crecimiento de grano. Comienza el reordenamiento y la formación de límites de grano. La mayor parte de la contracción del compacto ocurre durante esta etapa. B) Etapa intermedia. Los poros siguen interconectados pero todavía no existe crecimiento de grano, sigue habiendo contracción pero con menor intensidad. Los poros se vuelven esféricos y aislados. La etapa termina cuando los poros se desconectan. C) Etapa final. Los poros están aislados, situados en los vértices de grano. El crecimiento de

grano continúa y los poros van disminuyendo hasta desaparecer. Esta etapa determina las propiedades del material. Un esquema idealizado de las etapas del sinterizado se presenta en la Figura 2-11.

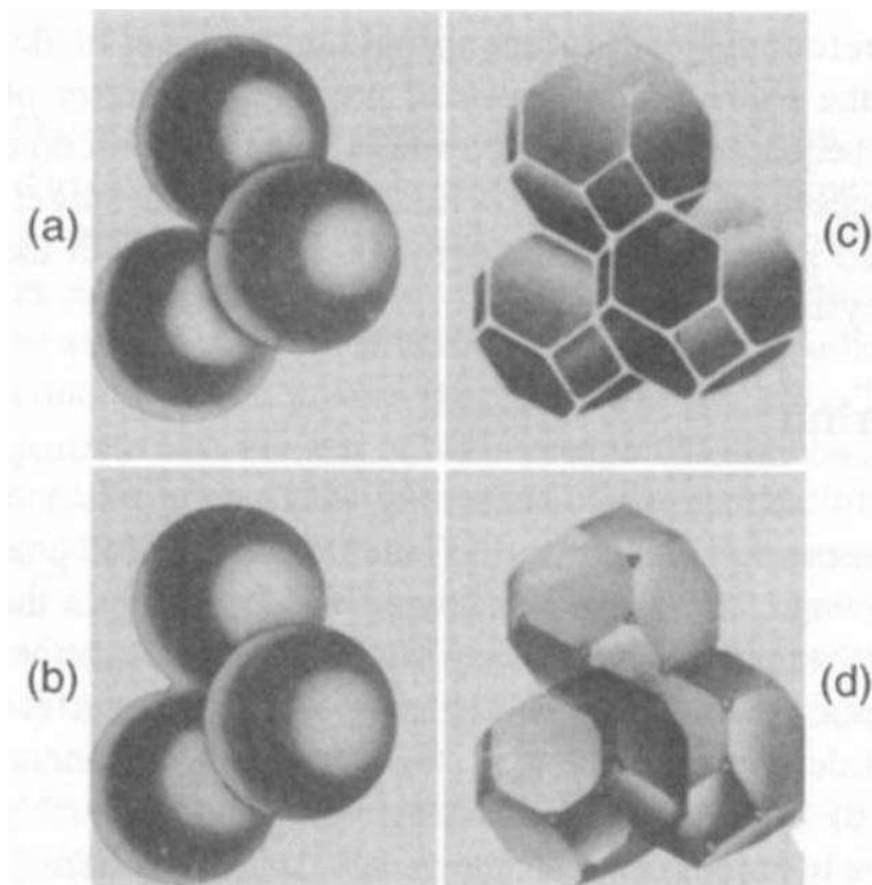


Figura 2-11. Esquema de las etapas del sinterizado.

En el proceso de sinterización se busca la eliminación de los poros, para eso se deben de tener densidades cercanas a la teórica y para ello es necesario restringir el crecimiento de grano hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido, evitando así la formación de poros aislados en el interior de los granos, pues una vez formados estos son cinéticamente muy difíciles de eliminar.

La Tabla 2.1 resume las variables que pueden afectar el proceso de sinterizado en torno a los materiales y el proceso.

Materiales		Procesos	
Forma de partícula		Temperatura	
Tamaño de partícula		Tiempo de proceso	
Distribución de tamaños		Presión	
Nivel de dispersión		Atmosfera	
Composición			
Grado de pureza			
Grado de homogeneidad			

Tabla 2.1.

2.3.2 Suposiciones de las teorías de sinterización

En esta parte se empleará un concepto de sinterización en donde se supone una condición idealizada, con un solo tamaño de esferas, con un punto de contacto inicial, donde la sinterización se encuentra en condiciones isotérmicas. Al compactarse las partículas los poros grandes desaparecen y aumenta el contacto entre las partículas, pero puede introducir nuevos defectos.

La mayor parte de la unión entre las partículas se produce antes de alcanzar la temperatura máxima. En muy pocas ocasiones pueden lograrse las condiciones isotérmicas propuestas, en la mayoría de los modelos. Para concluir, la situación en la que se encuentran los compactos es muy dinámica, con gradientes, ocasionados por los esfuerzos térmicos y la interacción con la atmósfera. En una gran parte de los casos estos gradientes afectan significativamente el proceso de sinterización. Estos problemas ocasionan que los datos disponibles, no siempre concuerden con los procesos de sinterización reales. Las diferencias entre la teoría y la experimentación son muy grandes. Estos problemas se reflejan más debido a las velocidades de calentamiento lento y a los tiempos reducidos de sinterización. Sin embargo, estos problemas

se han minimizando con el uso de nuevas técnicas de simulación que pretender simular todas las situaciones reales de la sinterización.

2.3.3 Engrosamiento y densificación

Junto con el cambio dimensional, durante la sinterización se producen dos importantísimos fenómenos que son la densificación y la eliminación de la porosidad. Estos dos van asociados y al disminuir la porosidad aumenta la densidad a su vez. Una gran parte de materiales sinterizados, pueden formar enlaces entre partículas, sin densificación. Esto generalmente ocurre debido al transporte de los sitios por difusión superficial. Aunque el cambio dimensional neto que existe no es considerable hay una reducción del área superficial, un incremento del tamaño de grano y un fortalecimiento del compacto, con cambios parecidos en el tamaño y forma del poro. Estos sucesos son conocidos como engrosamiento que es el reordenamiento de la materia entre las diferentes partes de las superficies de los poros que conduce a una disminución en el volumen de poro, los cuales los podemos observar mejor, en el área superficial, en el tamaño de grano o en los tamaños de poros. La Figura 2-12 ilustra el engrosamiento sin densificación.

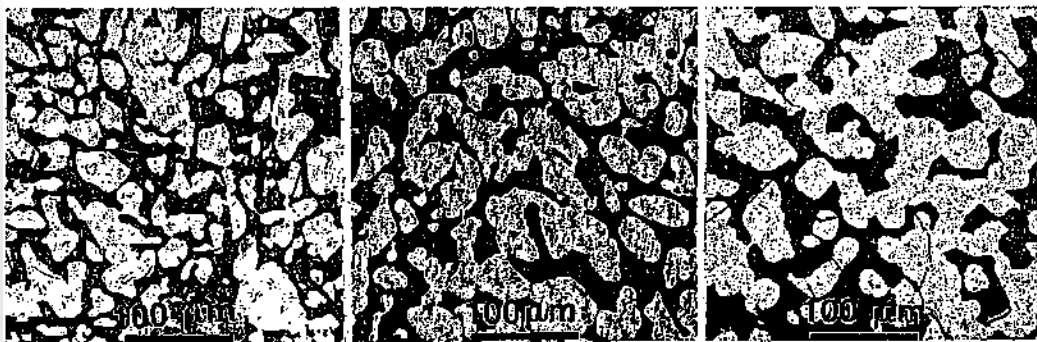


Figura 2-12. Micrografías ópticas del boro sinterizado a 1950°C .Engrosamiento tomando lugar, sin densificación, como es común en la cerámica covalente: (a) 1.5 h, (b) 18 h, (c) 48 h. [10]

Ejemplos comunes de sinterización sin densificación son el B, SiC, BN, y Si, y en situaciones donde hay un proceso activo de transporte de vapor, tal

como la sinterización en una atmosfera que contiene un haluro. El proceso de engrosamiento reduce la fuerza motriz (la energía superficial) para la densificación. Normalmente el engrosamiento y la densificación se controlan mutuamente, lo que produce cambios complejos en la porosidad, en el tamaño de poro, en la forma del poro y en el tamaño del grano. Existen materiales sinterizados donde la densificación no es deseable. Una temperatura más alta, las partículas más finas y aplicar presión externa ayudan a mejorar la densificación. Existe una competencia entre la densificación y el engrosamiento por lo cual el equilibrio, entre la velocidad de la densificación y el crecimiento de grano, son importantes para determinar la microestructura y las propiedades de los materiales sinterizados. El proceso dominante entre la densificación y el engrosamiento dependerá de la relación que exista del tamaño de grano entre el tamaño del poro, donde los granos pequeños y los poros grandes, favorecen el engrosamiento, mientras que lo contrario, favorece a la densificación.

En la sinterización en estado sólido el engrosamiento puede dominar la densificación y densidades más altas son difíciles de conseguir, por lo que se alejara de la densidad teórica, por lo tanto hay que decidir entre mayor densidad o menor engrosamiento

2.3.4 Esfuerzo de sinterización

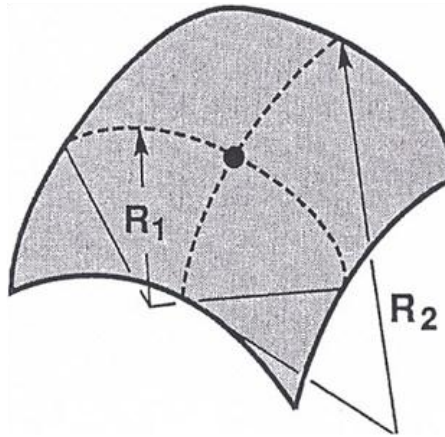
La ecuación 2.2 (ecuación de Laplace) predice la tensión asociada con una superficie curva.

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

Donde R_1 y R_2 son los dos radios de curvatura principales de la superficie de poro. La cantidad σ es la fuerza motriz termodinámica para la sinterización y tiene las unidades de una presión (o tensión) y a veces se denomina presión de sinterización o potencial de sinterización y γ es la energía superficial. La Figura 2.13 representa un punto general sobre una superficie curva y dos radios R_1 y R_2 . Cuando un radio se localiza dentro de la masa su signo tiene un valor positivo (esfuerzo de tensión); por lo cual en las superficies cóncavas tienen

signos negativos (compresión) y la superficie plana es libre de esfuerzo (libre de estrés).

Superficie Curva



R_1 y R_2 = Radios de curvatura principales

Figura 2-13. La curvatura en cualquier punto sobre una superficie curva se da en términos de los dos radios principales. [10]

Las superficies que se encuentran con elevación o inmersión durante el proceso de sinterización tenderán a eliminar ese estrés nivelándose. La Figura 2.14 demuestra un ejemplo del uso de la ecuación de Laplace (Ec. 2.2), donde dos moléculas se encuentran en la etapa inicial de sinterización. También se puede observar la simplificación de la región del cuello.

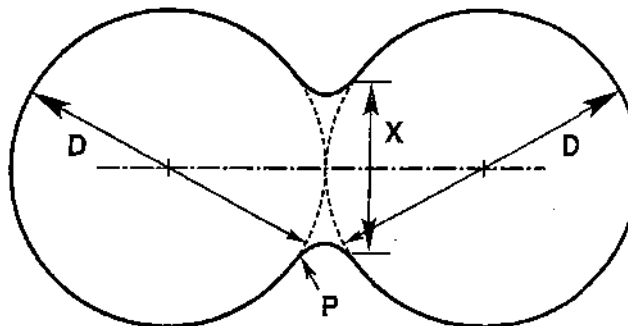


Figura 2-14. El perfil de sinterización para dos partículas esféricas con un diámetro de cuello de X . El diámetro de la esfera es D y el perfil circular del cuello tiene un radio de P . [10]

La región interrumpida en la cual se unen las partículas representa una superficie libre donde se origina la energía superficial y el límite de grano siendo una región defectuosa. En la parte alejada del cuello, la curvatura es constante, tanto con R_1 y R_2 ; lo que hace que el radio de la esfera sea igual a $D/2$. De la ecuación 2.2. Por lo cual resulta:

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (2.3)$$

Ahora bien, La presión debida a la diferencia de energía superficial entre el cuello y la superficie de la partícula usando una aproximación del círculo del cuello con un radio ρ , es igual:

$$\text{en el cuello: } R_1 = X^2/2, \quad R_2 = -P = -X^2/4D$$

$$\sigma = \gamma \left(\frac{2}{X^2} + \frac{4D}{X^2} \right) \quad (2.4)$$

Sabiendo que un radio de $X/2$ está situado en el interior del cuello, mientras que el segundo de $X^2/4D$ radio está situado fuera del cuello. Si se comparan las ecuaciones 2.3 y 2.4 se observa que existe un gradiente de tensión grande en la región del cuello, ya que los cambios de la tensión indican sobre una distancia relativamente pequeña. Para un cuello pequeño, el gradiente puede ser bastante grande. Por lo tanto, el gradiente de tensión proporciona una fuerza impulsora para el flujo de masa en el cuello. Como el cuello crece, el gradiente de curvatura se va relajando y retarda el proceso. En la etapa intermedia, la curvatura alrededor de los poros cilíndricos proporciona la fuerza motriz. Alternativamente, en la etapa final, la curvatura alrededor de los poros esféricos impulsa la contracción.

2.3.5 Mecanismos de transporte de masa

Los mecanismos de transporte de masa que existen son, los de transporte de superficie y los de transporte de volumen, como se observa en la

Figura 2-15. Estos mecanismos de transporte demuestran como la masa puede fluir debido a la fuerza motriz del sinterizado.

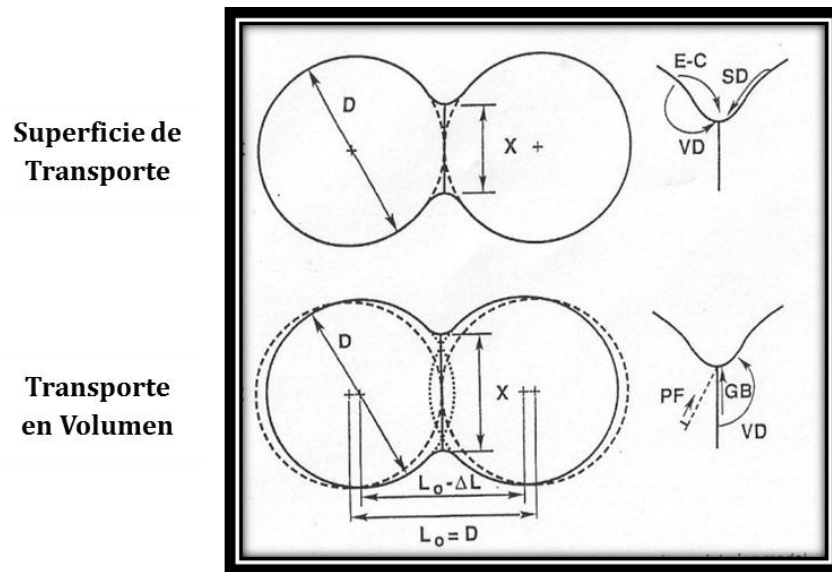


Figura 2-15. Las dos clases de mecanismos de sinterización tal como se aplica al modelo de sinterización dos esferas. Mecanismos de transporte de superficie prevén crecimiento cuello moviendo en masa a partir de fuentes superficiales (CE = evaporación-condensación, SD = difusión superficial, VD = difusión volumen). Procesos de transporte en volumen prevén un crecimiento del cuello utilizando fuentes internas masivas (PF = flujo plástico, GB = difusión del límite de grano, VD = difusión volumen). Solamente los mecanismos de transporte en volumen dan contracción con el enfoque de las dos partículas.[10]

En los mecanismos de transporte superficial la masa parte desde la superficie y se coloca en la superficie debido a esto se produce un crecimiento de cuello sin un cambio entre el espacio de las partículas, no existe aproximación entre las partículas, ni contracción. Mientras que, los mecanismos de transporte de volumen, también producen un crecimiento de cuello pero en estos existe un encogimiento durante el sinterizado originado en el transporte de volumen. Si la masa se origina desde el interior de las partículas con la separación de los cuellos, se producirá una densificación. Los mecanismos comprendidos para los dos tipos de transporte son los siguientes.

Transporte de volumen	Transporte de superficie
Difusión de volumen	Evaporación-condensación

Difusión de límite de grano	Difusión superficial
Flujo plástico	

2.3.6 Mecanismos de difusión que no producen encogimiento

2.3.6.1 Flujo viscoso

Ocurre en materiales amorfos los cuales tienen una disminución de viscosidad con el aumento de temperatura. Para este tipo de materiales que no tienen fronteras de grano, el crecimiento del cuello y la densificación ocurren por flujo viscoso, el cual implica la deformación de las partículas. La unión de las partículas depende del tamaño de partícula y de la viscosidad. Este mecanismo es efectivo cuando está presente un líquido.

La velocidad de sinterizado es favorecida mientras menor sea la viscosidad, esto se debe a que al aumentar la temperatura hay un aumento en el tamaño de cuello y se disminuye la viscosidad.

2.3.6.2 Evaporación-condensación

Este mecanismo también se denomina como mecanismo no densificante porque no contribuyen a la contracción de los poros, sin embargo, tienen como resultado un cambio en la forma de los poros (Redondeo de los poros) y partículas, un crecimiento en el tamaño del cuello (Unión de las partículas), y un incremento simultáneo en la resistencia del compacto.

Es un mecanismo simple, que opera en sistemas que tienen materiales con alta presión de vapor a las temperaturas de sinterización. La evaporación-condensación es impulsada por las diferencias de presión creadas por las partes curvas de la superficie. El principio básico de este mecanismo es que la presión de vapor de equilibrio sobre una superficie cóncava (es decir, el cuello o poro) es menor en comparación a la de una superficie convexa (es decir, superficie de la partícula), lo que resulta en el transporte de masa a lo largo del gradiente de presión de vapor, desde la parte convexa a la cóncava. La fuerza motriz de este mecanismo es la fuerza de tensión superficial, lo que da lugar a

tensiones en el compacto en verde. Transporte de masa a través de la fase de gas por evaporación-condensación se produce debido a la diferencia de presión parcial entre una superficie convexa (mayor radio de curvatura) a la de una cóncava (menor radio de curvatura). Para la mayoría de los metales, este mecanismo no es relevante debido a los valores más bajos de presión de vapor cerca de su punto de fusión.

2.3.6.3 Difusión de superficie

El mecanismo de transporte de masa por difusión superficial al igual que la evaporación-condensación no puede conducir a densificación. Este consiste en el movimiento de los átomos entre las superficies de los sólidos cristalinos, estas superficies usualmente no suelen ser planas o lisas y pueden presentar distintos defectos como los que se muestran en las Figura 2.16.

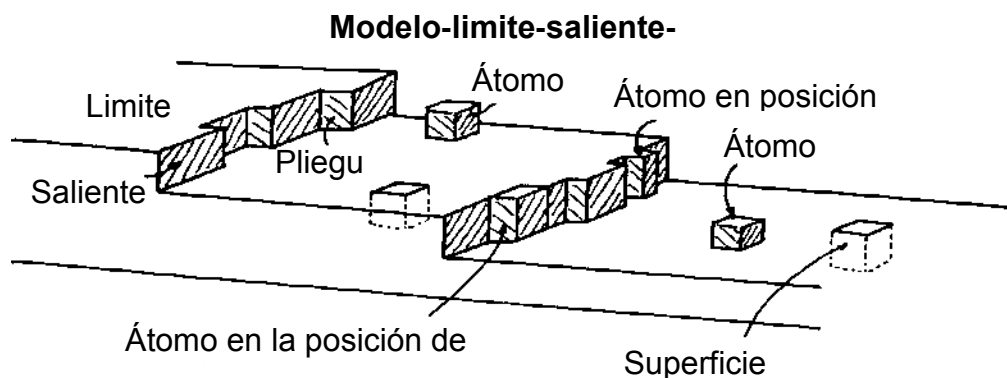


Figura 2-16. Esquema de una superficie libre, que muestra vacantes entre pliegues y salientes que proporcionan las versatilidades más activas para el desprendimiento de la superficie de la difusión atómica. [11]

La difusión superficial es un importante mecanismo de transporte de masa durante la sinterización en estado sólido. Este mecanismo depende de la temperatura, lo cual lo hace un proceso activo durante el calentamiento a la temperatura a la cual se lleva a cabo el sinterizado, con lo que hace que los defectos presentes en el material disminuyan. Este proceso se puede llegar a iniciar a temperaturas bajas, a diferencia de otros mecanismos de sinterización debido a que su energía de activación es menor. Por lo cual, es un mecanismo presente en casi todos los materiales.

2.3.7 Mecanismos de difusión que producen encogimiento

2.3.7.1 Difusión de volumen

Este mecanismo se lleva a cabo desde la superficie plana hasta el cuello, lo que implica el movimiento de las vacancias a través de la estructura cristalina, Figura 2-17. Se produce como resultado de gradiente de concentración de vacantes. Esta concentración de vacantes depende tanto de la temperatura, así como del gradiente de potencial químico (debido a la tensión que actúa sobre la superficie metálica). En el caso de dos esferas en contacto, una con otra, existe un gradiente de concentración de vacantes entre las dos superficies. La temperatura, la composición, y la curvatura (o presión), son los tres factores que dominan la velocidad de difusión de volumen. La difusión en volumen se lleva a cabo en la mayoría de los materiales a altas temperaturas, pero a pesar de esto, no es el proceso de transporte de masa dominante, durante la sinterización, especialmente para los polvos pequeños.

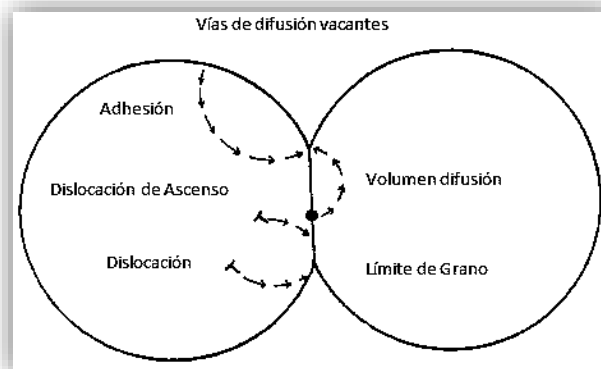


Figura 2-17. Distintos procesos de difusión en volumen se ilustran en este modelo de sinterización de dos partículas. Se encuentra el flujo de vacantes y el flujo atómico en la dirección opuesta, a partir de las dislocaciones, las superficies libres, y los límites de grano.

[11]

2.3.7.2 Difusión a través del límite de grano

Este mecanismo tiene una importancia relativa para la densificación, en el proceso de sinterizado de la mayoría de los metales. Un límite de grano se localiza en la unión de dos partículas. La difusión a través del límite de grano

depende, del tamaño del grano o del número de los límites de grano por unidad de volumen. Para que la velocidad de sinterizado este favorecida el límite de grano tiene que tener una energía baja. La difusión del límite de grano aumenta cuando aparecen nuevos límites de grano.

2.3.7.3 Flujo plástico

El flujo plástico conduce al crecimiento del cuello y a la densificación, es un mecanismo más común en la sinterización de polvos metálicos. Es un mecanismo que describe el movimiento de las dislocaciones que están bajo un esfuerzo. Muchos experimentos y cálculos se han presentados para negar o probar, que el movimiento de la dislocación se produce por el esfuerzo generado durante el sinterizado.

Dos casos se vuelven evidentes al describir el movimiento de la dislocación, la dislocación de ascenso, debido a la absorción de las vacancias y el deslizamiento de las dislocaciones, debido a los esfuerzos de flujo superiores de la superficie durante la temperatura de sinterización.

El flujo plástico es generalmente más importante durante el período de calentamiento, especialmente para polvos compactados donde la densidad inicial de la dislocación es grande.

2.4 Etapas de la sinterización en estado sólido

La sinterización se divide convencionalmente en tres etapas. Modelos aislados clásicos asumen que los cambios geométricos progresistas y distribuciones de tamaño de poro son constantes en cada etapa. La etapa inicial se caracteriza por el crecimiento de cuello que implica procesos de difusión y/o flujo plástico y reordenamiento de las partículas. La contracción se puede producir dependiendo de los mecanismos activos. Este crecimiento procede rápidamente entre las partículas en contacto. En la etapa intermedia, los poros permanecen interconectados y los cuellos son relativamente grandes. Una parte importante de la densificación se produce en la etapa intermedia. La etapa final comienza cuando los poros están cerrados y separados de los

límites de grano. En esta última etapa los poros aislados se vuelven más esféricos y continua la densificación pero a una velocidad más pequeña.

Estas etapas representan la progresión geométrica, desde la transformación del polvo compactado hasta obtener un objeto fuerte y denso. En la etapa inicial se produce una pérdida extensa de la superficie. Como se puede observar en la Figura 2-18, la estructura de poros se redondea, las partículas son discretas y menos evidentes y se produce la fase intermedia de la sinterización. Esta se caracteriza por una estructura tubular, con poros redondeados que están abiertos a la superficie compacta. El gas puede penetrar a través del espacio de los poros abiertos.

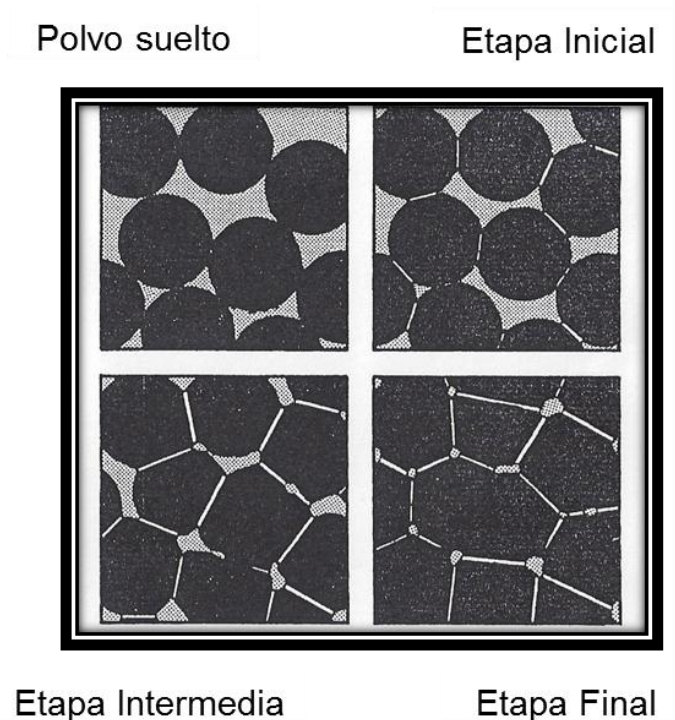


Figura 2-18. Etapas de sinterización, con un polvo suelto, que posteriormente se sinteriza en cada una de las tres etapas. La estructura inicial de poro abierto y alta porosidad se consume por el crecimiento del cuello entre las partículas, el crecimiento del grano, y la contracción de los poros, con una formación de poros cerrados en la etapa intermedia y poros esféricos en la etapa final. [11]

2.4.1 Adhesión, Reordenamiento y Re empaquetamiento

La adhesión es producida a causa de las fuerzas débiles y las fuerzas de aglomeración de los líquidos, estas fuerzas serán mayores mientras más se

aproximen las partículas unas con otras, esto ocurre cuando dos partículas sueltas tienen contacto con orientaciones variadas. A esto se le conoce como etapa de adhesión la cual puede ocurrir espontáneamente con la formación de un nuevo enlace de sinterizado. La Figura 2-19 muestra el reordenamiento de las partículas y la formación del nuevo contacto para la sinterización de esferas de cobre.

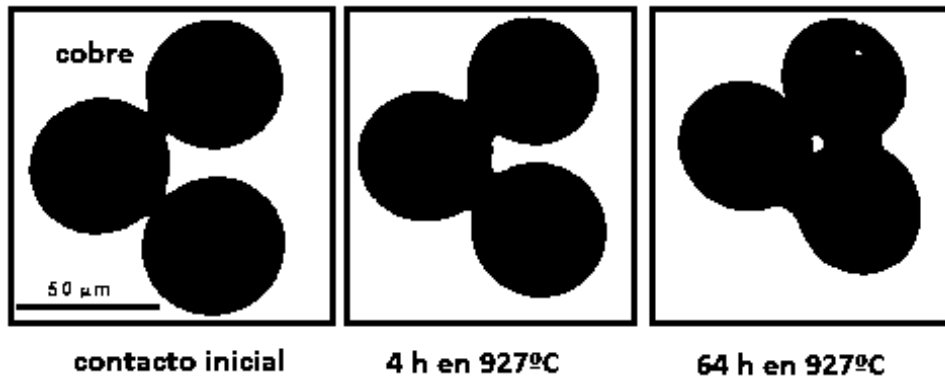


Figura 2-19. Evidencia de la rotación de las partículas y la formación retardada de un nuevo contacto durante el crecimiento del cuello en la sinterización de partículas de cobre a 927 ° C durante tiempos de hasta 64 h. [12]

2.4.2 Etapa inicial, crecimiento del cuello

Los contactos entre partículas son transformados a puentes, llamados cuellos. Esta etapa inicial tiene lugar, cuando las partículas comienzan a unirse entre sí, mediante la formación de cuellos. En este estado de la sinterización no tiene lugar un crecimiento apreciable de los granos y la contracción macroscópica de la muestra es prácticamente inapreciable. De acuerdo a modelos experimentales el cuello crece siguiendo una ley exponencial en el tiempo. Durante esta etapa las partículas permanecen en forma discreta. Límites de grano son, normalmente, formados entre dos partículas adyacentes en el plano de contacto, como se ilustra en la Figura 2-20.

Crecimiento de Cuello

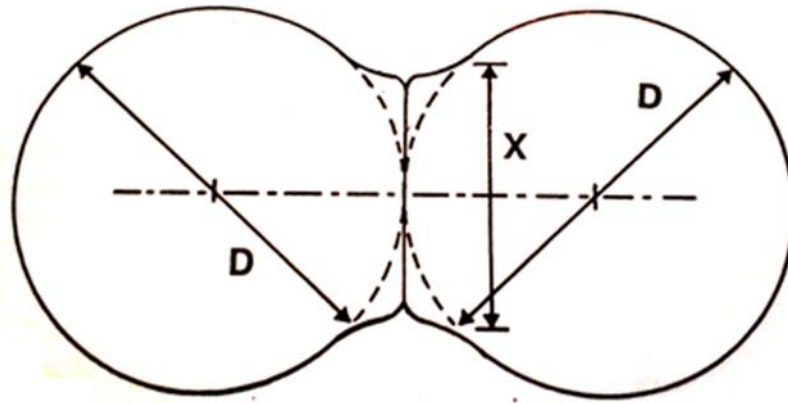


Figura2-20. Modelo de dos esferas sinterizando, donde dos partículas tienen un diámetro D y un cuello de unión con un diámetro X y un ángulo diedro ϕ en la aparición del límite de grano con la superficie de partícula. [11]

Dos procesos ocurren durante esta etapa:

- Se forma un punto local de la formación de contacto o "fusión", sin contracción del compacto. Esto va acompañado del alisamiento de la superficie libre de partículas.
- Formación de cuello en el punto de contacto, con la resultante curvatura cóncava en el cuello, en contraste con la curvatura convexa en la superficie de la partícula de radio.

Esto dos procesos dan como resultado la densificación del componente de sinterización. Es decir, si la densidad relativa en verde después de la formación del compacto de partícula fue de 60%, la densidad después de la etapa inicial sería de alrededor de 70% de la densidad teórica. Sin embargo, la densificación del 10% en la etapa inicial se alcanza muy rápidamente (segundos o minutos) después de exponer el polvo a la temperatura alta, debido a la gran área superficial y a la alta fuerza de conductora para la sinterización. La etapa inicial, termina cuando el tamaño de los cuellos comienza a cambiar, en una relación aproximada del tamaño de cuello X/D de 0.3.

2.4.3 Etapa intermedia

La etapa intermedia es más importante para determinar las propiedades del compacto sinterizado, y se caracteriza por el redondeo de los poros, la densificación y crecimiento de grano. Con el avance de la sinterización, se observa un crecimiento de los granos del material. Los cuellos se engrosan creando una estructura tridimensional, en la que las partículas tienden a redondear los espacios vacíos, formando una textura porosa y tienden a formar una estructura continua y abierta.

La geometría de sinterización supone que son poros cilíndricos situados en los bordes de grano como se muestra en la geometría de poro idealizada de la Figura 2-21. La forma del grano se supone que es un tetradecaedro. La tasa de densificación depende de la difusión de vacantes de distancia de poro.

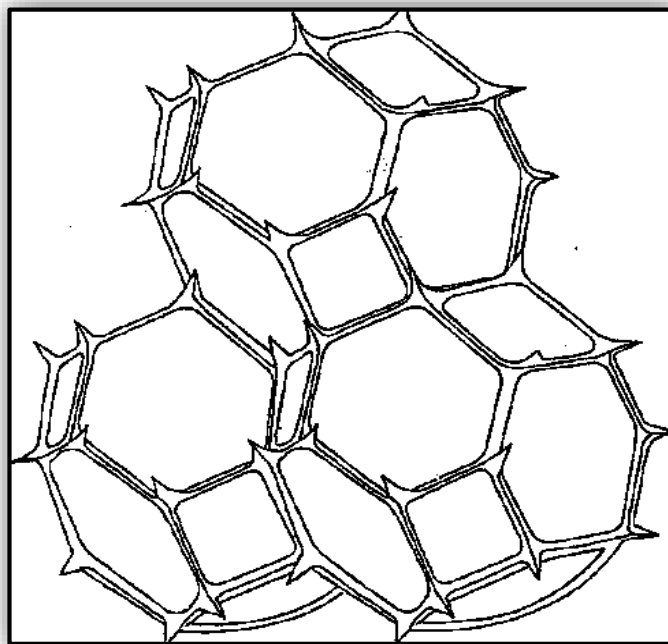


Figura 2-21. Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en la fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados.

[10]

Durante la sinterización, si el único mecanismo de transporte de material se origina en la superficie de las partículas, ninguna contracción tiene lugar. En tal caso se observa un cambio de la forma y tamaño de los poros y las

partículas y se define comúnmente como el crecimiento del grano o engrosamiento.

La densificación en la etapa intermedia se lleva a cabo sólo si:

- La masa se transporta desde el volumen de la partícula, o
- La masa se transporta desde el límite de grano, Y
- Procede a través del sólido como la difusión de volumen o a lo largo de un límite como la difusión del límite de grano hacia el cuello formando entre las partículas de sinterización.

El origen de transporte de masa durante la sinterización determina la capacidad del compacto para reducir el tamaño y eliminar la porosidad. Hay sistemas en los que la sinterización procede vigorosamente a través de la evaporación / condensación o por medio de la difusión superficial, sin ningún tipo de contracción del compacto. En la mayoría de los casos esto es un fenómeno indeseable, siempre que la porosidad residual es indeseable. En algunos sistemas esta técnica de unión de partículas de cerámica es aceptable. La misma fuerza motriz que impulsa la sinterización (es decir, la eliminación de la energía superficial excesiva) también conduce a crecimiento de grano durante la sinterización. En este proceso las partículas más grandes crecen a expensas de las partículas más pequeñas.

Con el avance de la sinterización se puede alcanzar una densidad de material del 80 % a 90 % de la densidad teórica. A partir de este momento se inicia la formación de poros cerrados, que conduce al estado final de la sinterización.

La densificación en la etapa intermedia se lleva a cabo por difusión del límite grano y difusión en volumen. Los poros situados en los límites de grano desaparecen más rápidamente que los poros aislados. El transporte de superficie está activo durante esta etapa como es evidente por el redondeo de los poros y la migración de los poros con los límites de grano durante el crecimiento de grano. Sin embargo, los procesos de transporte de superficie no contribuyen a la contracción de densificación.

Si los tiempos de sinterización son largos las propiedades o la densidad tienen cambios significativos. La rapidez de difusión, el crecimiento del grano, y el movimiento de poro son todos los procesos activados térmicamente, en muchos materiales que son dependientes de la morfología específica (grano, tamaño, tamaño de poro, y el espaciado de poro). Como la microestructura está cambiando continuamente, la temperatura tiene una influencia compleja en el proceso de sinterización.

2.4.4 Etapa final

La etapa final del sinterizado es un proceso lento en el que los poros tienden a ser esféricos, perdiendo su textura continua y se aíslan en la masa de la pieza, los poros esféricos se reducen por un mecanismo de difusión masiva. La velocidad de sinterización disminuye y el aumento de la contracción de la pieza es mucho menos marcado que en la etapa anterior. Los poros quedan aislados en las esquinas de los granos como se ilustra en la Figura 2-22. Una micrografía electrónica de barrido de una estructura de la última etapa de sinterización se da en la Figura 2-23, que muestra poros casi esféricos situados en los límites de grano. Para un poro ubicado en un límite de grano, el equilibrio entre la energía de límite de grano y la energía superficial sólido-vapor puede causar que se forme una ranura denominada el ángulo diedro. Poros esféricos se espera después de separarse de los límites de grano. Entonces, el poro debe difundir vacantes a los límites de grano distantes para continuar la contracción, lo que es un proceso lento.

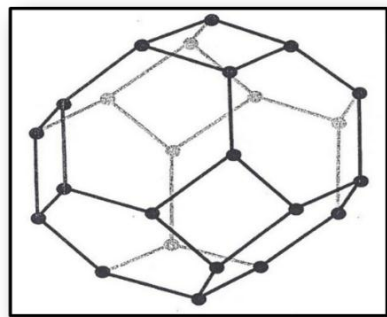


Figura 2-22. Forma del grano de un tetradecaedro con poros esféricos situados en las esquinas de los grano. Esta forma se tiene la fase final de la sinterización, cuando colapsan los poros abiertos, en la estructura cilíndrica de la etapa intermedia de sinterización. [10]

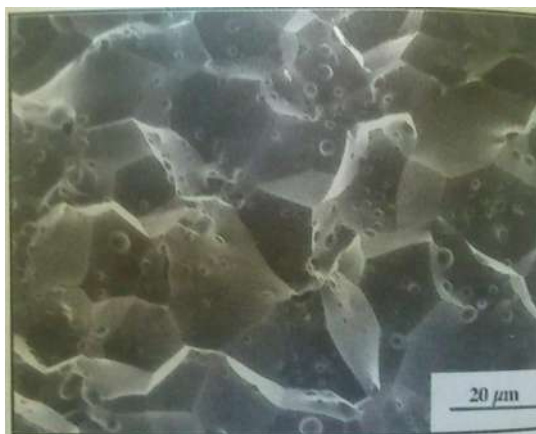


Figura 2-23. Micrografía electrónica de barrido de una muestra fractura sinterizados a la etapa final de sinterización. La foto muestra los poros esféricos característicos distribuidos en los límites de grano.

La etapa de sinterización final comienza aproximadamente entre 93-95% de la densidad teórica, cuando la porosidad ya está aislada. Idealmente, al final de esta etapa se elimina toda la porosidad, que desaparece por la difusión de vacantes a lo largo de las fronteras de grano. Por lo tanto, los poros deben permanecer cerca de las fronteras de grano. Esta situación favorable ocurre sólo si los poros siguen el movimiento de los límites de grano y no están atrapados dentro de los granos. Sin embargo, si el crecimiento de grano es demasiado rápido, las fronteras de grano pueden moverse más rápido que los poros y, por tanto, dejarlos aislados dentro de un grano. Como el grano sigue creciendo, el poro cada vez está más lejos del borde de grano y disminuye la posibilidad de su eliminación. Por lo tanto, el crecimiento de grano debe ser controlado para alcanzar la máxima eliminación de porosidad. Esto significa que el crecimiento del grano discontinuo es suprimido a través de aditivos que limitan su crecimiento, tales como partículas de fase secundaria en los límites de grano, y/o tiempo apropiado y control de temperatura del proceso de sinterización.

En la etapa final de sinterización los poros pequeños unidos a los límites de grano deben moverse rápidamente para colapsar juntos y por lo tanto reducir la energía superficial. Junto con poros, el movimiento del límite de grano se acelera, lo que conduce finalmente al crecimiento de grano discontinuo, cuando los poros no se fijan a ningún límite de grano.

Por lo tanto, algunos granos aparecen con muchos lados muy curvados, por lo que el movimiento del límite de grano acelera aún más, dejando atrás porosidad cerrada que está atrapado dentro de grandes granos. La porosidad cerrada es difícil de eliminar, ya que implica la difusión relativamente lenta a través del enrejado del gas atrapado en el poro.

Los poros atrapados dentro de los granos grandes son mucho más difíciles de eliminar en la etapa de sinterización final, porque los caminos de difusión son largos y lentos, debido a que la difusión de lattice es la etapa de control. Además, el gas atrapado resiste densificación. La porosidad cerrada en la etapa de sinterización final permite que la presión de gas externa a aplicar isostáticamente a fin de acelerar la densificación. Este enfoque se conoce comercialmente como sinterización a presión de gas (GPS)

Las principales variables que controlan la contracción en todas las etapas de sinterización son: temperatura; tiempo; tamaño de partícula; composición química de la cerámica; y la composición química y la presión de la fase gaseosa

2.5 Aleaciones con memoria de forma

La memoria de forma es la habilidad de un determinado material de recordar la forma que tenía a una determinada temperatura y estado tensional incluso después de haber sufrido grandes deformaciones a bajas temperaturas.

De acuerdo a la norma AFNOR NF A 51-080 la definición de una aleación con memoria de forma (AMF) es, “Una aleación metálica posee memoria de forma si, después de sufrir una deformación plástica, a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento dado” dando el nombre de “Efecto de Memoria. [9]”

Estos materiales son aleaciones mecánicas capaces de deformarse hasta casi un 10% dentro de un determinado rango de temperatura volviendo a recuperar su forma original al ser descargados.

Este efecto se basa en la transición que se produce entre 2 fases solidas; una a baja temperatura (martensita) y otra a alta temperatura (austenita): como se muestra en la Figura 2-24.

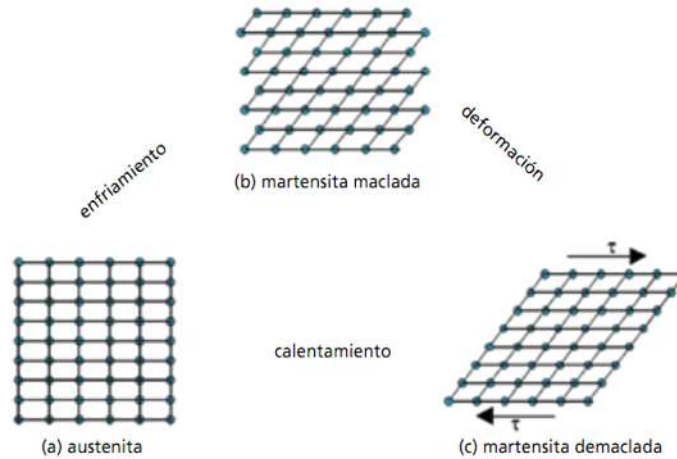


Figura 2-24. Descripción microscópica del proceso de memoria de forma; la austenita (a) es enfriada para formas martensita maclada (b), aunque hay una reacomodación de átomos no sufre cambio en la forma. Posteriormente se deforma moviendo las fronteras del maclado (c), para que así al calentar el material a la temperatura de transición, tanto en el estado (b) como (c), este volverá a la estructura y forma original austenítica.

Este tipo de materiales son conocidos como “materiales inteligentes” debido a su forma peculiar de responder tanto a los cambios de la temperatura y de la tensión, siendo por ello enorme las aplicaciones potenciales que a estos materiales se les puede dar, como sensores, y actuadores, absorción de impactos y vibraciones. Sin embargo, exhiben una baja frecuencia de respuesta.

2.5.1 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

El interés de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (AFMF) ha aumentado en los últimos años, motivado principalmente por el descubrimiento de la posibilidad de obtener grandes deformaciones inducidas por campo magnético.

En las AFMF el material se encuentra en estado martensítico, se le aplica un cambio magnético y la AFMS sufre una deformación la cual ocurre en la dirección del campo magnético manteniendo su volumen. Este proceso se

debe al reacomodo de las maclas de la martensita al ser aplicado el campo magnético.

La diferencia que existe entre las AMF y AFMF es que, en una ocurre una transformación de fase Austenita-Martensita y el otro solo actúa en el estado martensita, respectivamente. Además de que las AFMF pueden exhibir un corto tiempo de respuesta que puede ser de milisegundos comparadas con las AMF que en ocasiones pueden ser hasta de segundos. Las AFMF también tienen una gran capacidad de revertir las fuerzas que se le aplican, debido a la alta estabilidad de la martensita ferromagnética, a su estructura modulada, a la alta anisotropía magneto-cristalina y su gran saturación de magnetización.

Sus aplicaciones pueden ser varias en las que sobresalen, para actuadores, válvulas para fluido, motores lineales, etc.

2.5.1.1 Efecto ferromagnético

La anisotropía magneto-cristalina uniaxial es indispensable para tener una aleación ferromagnética con memoria de forma, la cual debe tenerla la fase martensítica. La anisotropía magneto-cristalina quiere decir que las propiedades magnéticas de un cristal dependen de la dirección en la que son medidos. Algunas AFMF más estudiadas, se ha observado que la fase martensítica es una estructura cristalina tetragonal, esta se contrae a lo largo de un eje y se expande a lo largo de otros dos ejes ortogonales cuando trasforma de la fase cubica austenítica. El eje de contracción en la martensita es aquel en el cual la dirección de la magnetización tiende a alinearse. Su microestructura es representada por algunas variantes que tienen estos ejes orientados a diferentes direcciones. La anisotropía magneto-cristalina provoca la magnetización del vector de cada variante y la preferencia a ser alineado con el eje de contracción.

Al aplicar un campo magnético a un cristal en una dirección diferente a la del eje magnético, el sentido de magnetización lo puede rotar para alinearlo con la orientación del campo magnético aplicado. La diferencia de energía de Zeeman son las fuerzas dirigidas por el límite de movimiento de las variantes producidas por el campo magnético aplicado, esta diferencia de energía de

Zeeman crea presión en las fronteras haciendo que la energía requerida para moverlas sea más baja que la energía anisotrópica magneto-cristalina debido a que su movilidad en las AFMF es muy alta. Como respuesta a esto, las fronteras pueden moverse a través del material para incrementar la fracción de volumen de las variantes de martensita orientadas favorablemente y disminuir la fracción de volumen de las variantes orientadas desfavorablemente, lo que reduce la energía total del sistema.

2.5.2 Antecedentes de materiales MMF producidos por metalurgia de polvos.

El mayor desarrollo de las aleaciones metálicas con propiedades de memoria de forma comienza con la aparición de aleaciones níquel-titanio (Ni-Ti) descubiertas y desarrolladas entre 1962 y 1963 por el Naval Ordnance Laboratory, aumentando el interés hacia las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

En 2007 J.M. Gaudet, T.D. Hatchard, S.P. Farrell y R.A. Dunlap elaboraron un trabajo de las propiedades del sistema Fe-Ga en polvos, preparado por aleado mecánico [12] del cual pudieron concluir que la aleaciones de Fe-Ga elaboradas mediante este método, demuestra que es viable el proceso de molienda para este sistema. Una pequeña y razonable pérdida de Ga fue observada durante este proceso dando lugar a una predecible composición final. Una serie de estudios incluyendo difracción de rayos x les dio una imagen completa del orden cristalográfico y la distribución atómica, esta caracterización micro-estructural indicó que a través del rango 15.7 menor que X menor que 24, las imágenes mostraban una importante reducción de la formación de una súper red resultado de la preparación de la aleación por el proceso de aleado mecánico, comparado con el método de solidificación rápida.

En 2008 B. Tian, F. Chen, Y. Liu y Y.F. Zheng estudiaron el efecto de la molienda por bolas y el pos-recosido en las propiedades magnéticas de la aleación en polvos de Ni-Mn-Ga [13]. Mediante este trabajo se pudo concluir que el proceso de molienda por bolas altera el orden de la aleación,

aparentemente por un desplazamiento de átomos. Dando como respuesta a este problema que un recosido a 873 K es efectivo para restaurar el desorden de la estructura. Otro efecto encontrado por estos investigadores es que el aleado mecánico suprime la temperatura de Curie (temperatura a la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo y depende de cada material) de la aleación, y encontrando que un recosido después de la molienda alrededor de los 673 K es efectivo para la restauración de la temperatura. Esta supresión de la temperatura fue atribuida al desorden atómico inducido por la molienda.

Por otro lado, en 2013 R. Casati, F. Bonollo, D. Dellasega, A. Fabrizi, G. Timelli b, A. Tuissi, M. Vedani, [14], elaborando un trabajo donde molieron polvo comercial de aluminio y nanopartículas de Al_2O_3 mediante un molino de bolas de alta energía para poder insertar y dispersar la fase cerámica en la matriz de metal blando, donde pudieron concluir que la ruta de la metalurgia de polvos, que consiste en la molienda de bolas de alta energía, es un método adecuado para producir Nano-compuestos de matriz metálica (MMnCs, metal Matrix nano-Composites) Ex situ basadas en grano ultra fino (UFG, Ultra-fine grained) de aluminio. El molino de bolas de alta energía (HEBM, high-energy ball milling) es el proceso clave para promover la dispersión de nano-alúmina en la matriz de aluminio. Además, multi-paso ECAP (ECAP, por sus siglas en inglés, equal channel angular pressing), mejora la dispersión del refuerzo. La cantidad total de alúmina que experimentalmente se encuentra dentro del nano-compuesto es la suma de la alúmina que se añade deliberadamente como refuerzo y del óxido de aluminio que cubre naturalmente los polvos de Al. HEBM permite la fragmentación de la capa de óxido en trozos pequeños, que son capaces de aumentar aún más la resistencia del material. El tamaño de grano después de la primera pasada ECAP está en el intervalo de aproximadamente 600 nm, mientras que 12 pases en ECAP llevó a estructura de grano más grueso. La dureza final del compuesto en Al-2% en peso Al_2O_3 es mayor que la de dureza comercial del Al, y es más estable después del procesamiento ECAP multi-paso debido a la contribución beneficiosa inducida por nano-partículas estables (NPs).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En esta investigación se utilizaron polvos de la aleación Ni-Fe-Sb producidos mediante molienda mecánica a dos diferentes tiempos, 12 y 24 horas. Para la fabricación de los polvos se partió de polvos de Ni, Fe y Sb con una pureza del 99.99%, los cuales fueron agregados en las cantidades estequiométricas para formar la aleación con las siguientes características; Ni = 48 %, Fe = 23.5% y Sb = 28.5%.

3.1 Caracterización de polvos.

La distribución del tamaño de partícula se obtuvo mediante el uso de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Para observar los polvos, estos fueron dispersados sobre una cinta adhesiva conductora de carbón. La forma y el tamaño de los polvos se obtuvieron de imágenes. Para determinar una distribución de tamaño de partícula se realizaron 500 mediciones de partículas en diferentes micrografías, tomando el diámetro de Ferret como medida, esto debido a que las partículas no son esféricas. La forma de los polvos obtenidos se muestra en la Figura 3-1. Se puede observar que la forma es irregular y que existen partículas grandes y otras muy pequeñas.

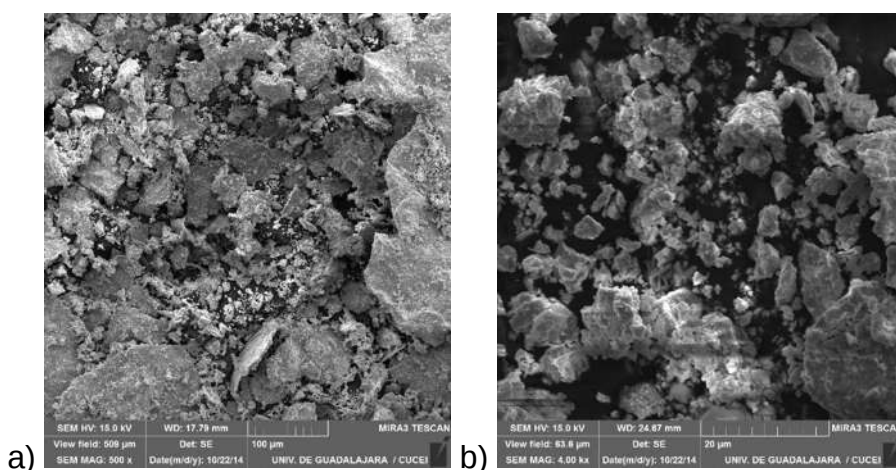


Figura 3-1. Micrografía de MEB de los polvos iniciales de la aleación Ni-Fe-Sb molidos durante a) 12h, y b) 24h.

3.2 Prensado de Polvos

El comportamiento a la compresión de los polvos se estudió mediante el uso de una maquina universal Instron 1195. Para esto se realizó un cálculo de la masa necesaria para obtener muestras cilíndricas de 8 mm de diámetro con 4 mm de altura. El tamaño de las muestras es determinado por el mínimo aceptable en el equipo de dilatometría, donde se realizarán los estudios de sinterizado. Enseguida los polvos fueron vertidos en un dado de acero que es utilizado en el proceso de compactación de los polvos, como se muestra en la Figura 3-2.



Figura 3-2. Dado utilizado en la fabricación de los compactados.

La aplicación de la presión al dado se realizó mediante la máquina de ensayos universales Instron 1195 mostrada en la Figura 3-3, la cual, mediante control por computadora permite ejercer cargas y velocidades de carga precisas para la formación de los compactos en verde.

Las muestras obtenidas después del proceso de prensado se midieron y se pesaron para obtener su volumen y masa respectivamente. Con estos datos se calculó la densidad en verde del compacto en gramos por centímetros cúbicos. Este valor nos sirve para estimar la cantidad de poros remanentes en el compacto en verde.



Figura 3-3. Máquina de ensayos universales Instron 1195 utilizada para la fabricación de los moldes en verde.

3.3 Sinterizado de polvos

Los compactos en verde obtenidos de los ensayos de prensado se introdujeron en un dilatómetro vertical Linseis L75 Laser como el que se muestra en la Figura 3-4. En el cual, se programó un ciclo térmico para realizar el sinterizado de las muestras en verde. Este equipo permite controlar la velocidad de calentamiento desde 1 hasta 50 °C/min, la temperatura de sinterizado hasta 1260 °C y el tiempo de residencia a cualquier temperatura. Adicionalmente, el equipo mide el desplazamiento axial de la muestra durante todo el ciclo térmico, lo que permite medir diferentes coeficientes de expansión térmica y los cambios en volumen con respecto a la temperatura, durante todo el ciclo térmico. Los datos del cambio lineal de la muestra nos permitieron calcular y determinar los datos cuantitativos de la cinética de difusión durante el sinterizado de esta aleación.



Figura 3-4. Dilatómetro Linseis L75 Laser y sistema de control computarizado.

En la Figura 3-5 se muestran las partes principales del dilatómetro así como la forma en que se posicionarán las muestras prensadas para su análisis. La muestra debe ser colocada sobre el tarugo asegurándose de que no toque los lados del tubo de alúmina. Después con ayuda del software se hará el control a precisión del contacto con la tapa superior del tubo, lo que permite las mediciones de los cambios durante la prueba.



Figura 3-5. Posición de la muestra dentro del dilatómetro.

Los ciclos térmicos llevados a cabo para el sinterizado de polvos son mostrados en la Figura 3-6. La máxima temperatura de sinterizado fue de 1000 °C con un tiempo de estancia de 1h, mientras que la velocidad de

calentamiento fue variada desde 5°C/min hasta 25 °C/min. El enfriamiento fue realizado lo más rápido que permite el equipo que es de 20°C/min.

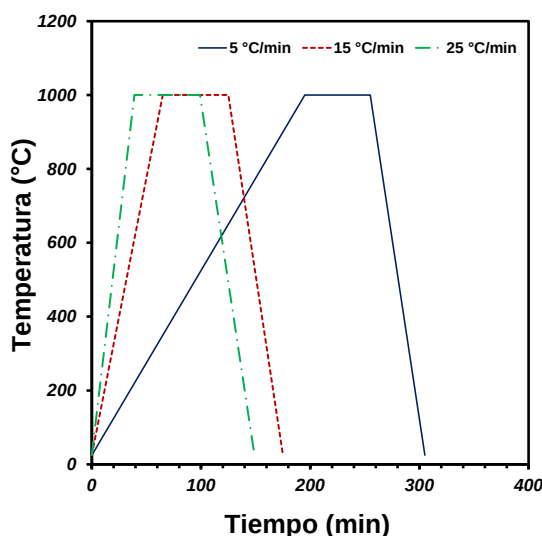


Figura 3-6. Ciclos térmicos utilizados para el sinterizado de polvos de la aleación Ni-Fe-Sb.

3.4 Caracterización de muestras sinterizadas

Una vez sinterizados los compactos de polvos se procedió a caracterizar las muestras, mediante un análisis microestructural en MEB, mediciones de densidad, evaluación de microdureza.

3.5 Medición de densidad

La densidad de los compactos fue determinada mediante la medición del volumen y el peso de cada muestra, calculado antes y después de la sinterización, mediante el método geométrico (pesando las muestras y midiendo sus dimensiones, antes y después de la sinterización). La densidad relativa fue después calculada dividiendo la densidad geométrica por la densidad teórica de la aleación. Este valor es obtenido a partir de las densidades y fracciones en volumen de cada elemento de la aleación utilizando la regla de las mezclas:

$$\rho_{Ni-Fe-Sb} = f_{Ni}(\rho_{Ni}) + f_{Fe}(\rho_{Fe}) + f_{Sb}(\rho_{Sb})$$

En donde, ρ es el valor de la densidad que corresponde a cada elemento o a la aleación y f es la fracción en volumen del elemento, considerando que la suma de todos los valores de f debe ser 1.

3.6 Observación Microestructural

La microestructura de los compactos sinterizados de una superficie interna fue observada mediante MEB. Para lo cual, las muestras fueron cortadas radialmente, con una cortadora Accutom y disco de diamante, a una velocidad de 1500 revoluciones por minuto, para evitar calentamiento y deformaciones, lo cual tiene como objetivo no alterar la microestructura, así como sus propiedades. Se les aplicó un montaje en bakelita especial con propiedades conductoras (para asegurar un buen contacto eléctrico a tierra con el portamuestras del MEB, evitando problemas de carga) con la intención de facilitar su preparación metalográfica.

La preparación metalográfica se llevó a cabo mediante los métodos tradicionales:

Primero se desbastaron las probetas con abrasivos de SiC del número 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000.

Enseguida se llevaron a pulido espejo con paños Lecos, en una pulidora Knuth-Rotor2 para pulido grueso y una pulidora DAP-U para un pulido más fino, utilizando como medio abrasivo alúmina de 1 μm y 0.05 μm para el pulido grueso y pasta de diamante de 0.03 μm para el pulido fino.

Finalmente, las muestras fueron limpiadas con alcohol en un baño ultrasónico para reducir la contaminación que puede quedarse en la porosidad de las muestras debido a que las partículas abrasivas son muy finas comparadas con los polvos usados en este trabajo.

Una vez preparadas las muestras (pulidas a espejo), se observaron mediante microscopia electrónica de barrido usando dos técnicas: la técnica de electrones secundarios y la de electrones retrodispersados; con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol, que se muestra en la Figura 3-7.



Figura 3-7 Microscopio electrónico de barrido (MEB) del posgrado de metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia, usado para observar y analizar el sinterizado en la parte del sustrato y los polvos.

3.7 Microdureza

A cada una de las muestras se les toma la microdureza Vickers (HV), sobre la superficie pulida, usando un equipo de microdureza Mitutoyo MVK-HVL, mostrado en la Figura 3-8. Se utilizó una carga de 50 g y un tiempo de indentación de 15 segundos para cada medida. Se realizaron entre 10 indentaciones sobre cada muestra, las cuales fueron repartidas en toda la superficie del compacto evitando los bordes que pudieran proporcionar un valor más elevado debido al proceso de prensado, ya que la presión ejercida sobre los polvos es mayor en los extremos y bordes cerca de la pared de la matriz. Al final se obtuvo el valor promedio de las 10 mediciones y se calculó la desviación estándar para cada caso.



Figura 3-8. Microdurómetro Mitutoyo MVK-HVL, utilizado para obtener la microdureza Vickers.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos del sinterizado de Polvos de Ni_2FeSb con Memoria de Forma. Para evaluar el comportamiento del proceso de sinterizado, se realizaron ensayos de dilatometría, lo que permitió obtener la cinética de sinterización y posteriormente se realizó una evaluación microestructural mediante MEB y DRX. Finalmente se evaluaron sus propiedades mecánicas mediante ensayos de microdureza.

4.1 Prensado de polvos

En la Figura 4-1 se puede observar la evolución de la densidad relativa de los compactos de los polvos de Ni_2FeSb conforme se les aplica una presión, la cual va en aumento. Donde la línea roja punteada representa los polvos molidos por un tiempo de 12 horas y la línea azul los que tuvieron una molienda por 24 horas.

La densidad relativa relaciona la cantidad de poros con la materia de polvos. La cual se estima dividiendo la masa de polvos entre el volumen ocupado por los mismos y se normaliza por la densidad teórica de los mismos, es decir, un compacto sin poros esta densidad solo puede tener valores igual o menores que uno y generalmente se encuentra debajo del 1, siendo mejor aquella más cercana al 1.

Se puede observar como la densidad relativa en esfuerzos mayores de 600 MPa de los polvos molidos a 12 h es mejor que para los polvos a 24 horas. Este comportamiento es lógico debido al tamaño de partículas, ya que mientras más pequeñas son las partículas, es más difícil su reacomodo al ser compactada, por lo que los compactos tendrán una densidad en verde menor, es decir, la fracción de poros será mayor. Al final del ensayo de compresión se puede observar que la densidad relativa en verde de los polvos molidos 12 horas es 10% mayor que la obtenida por los polvos molidos 24 horas, utilizando el mismo esfuerzo.

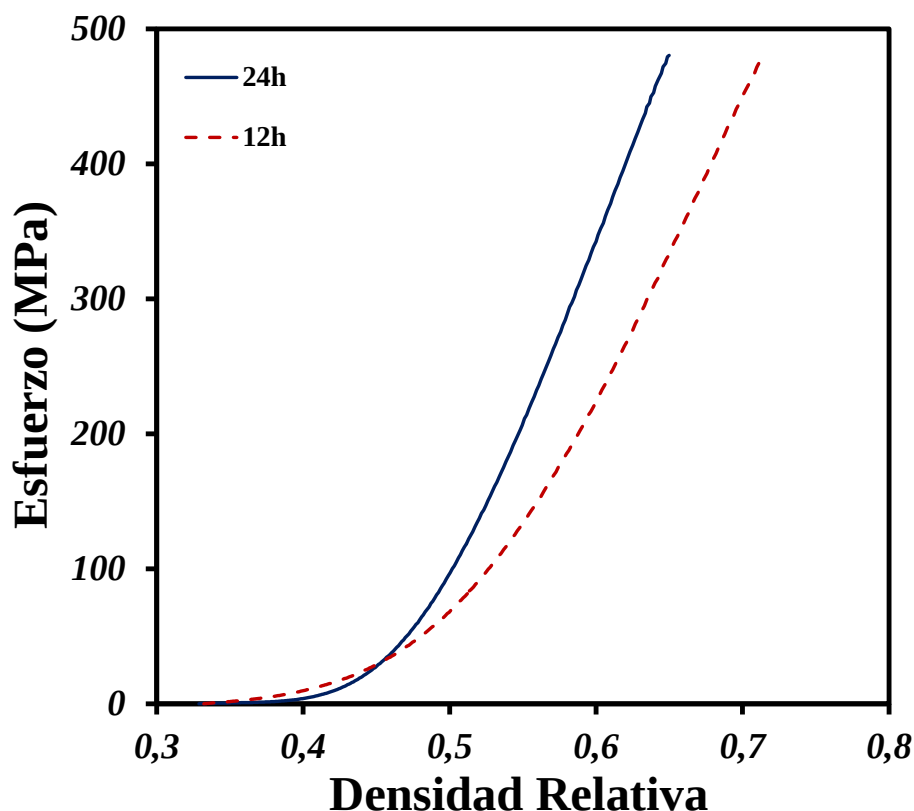


Figura 4-1. Comportamiento a la compresión de los polvos molidos a los dos diferentes tiempos, 24 y 12 horas.

4.2 Comportamiento de sinterizado por dilatometría

Los compactos obtenidos después de la compactación fueron enseguida sinterizados utilizando 3 diferentes velocidades de calentamiento. En la Figura 4-2 se presenta deformación axial en función de la temperatura durante todo el ciclo térmico de sinterizado utilizado para cada una de las muestras calentadas con distintas velocidades de calentamiento, a 25, 15 y 5 °C/min, con polvos molidos a 24 y 12 horas. Se puede observar que los compactos con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min presentan más temprano su reordenamiento de fase, alrededor de los 600 K. Para ambos polvos, la temperatura de reordenamiento de fase se logró 60 K más pronto cuando se calentó a la velocidad más baja. Sin embargo, el compacto molido en un tiempo de 12 horas presenta mayor deformación debido al reordenamiento de fase. Al final del sinterizado se observa que la mayor deformación se obtiene para los

polvos molidos por 24 horas, obteniéndose un 13 % más de deformación cuando se calentó a 5 °C/min. Mientras que para el caso de los polvos molidos durante 12 horas la deformación es prácticamente la misma para todos los casos. Otro punto muy importante es que a cualquier velocidad de calentamiento los compactos con tiempo de molienda de 12 horas tienen menor deformación en comparación con los molidos durante 24 horas.

El reordenamiento de fase se debe a que la aleación no queda completamente formada durante la molienda y la transición para obtener el arreglo cristalino que le dará la fase de memoria de forma se presenta durante el calentamiento del ciclo de sinterizado, siendo de manera más abrupta para los polvos molidos durante un menor tiempo.

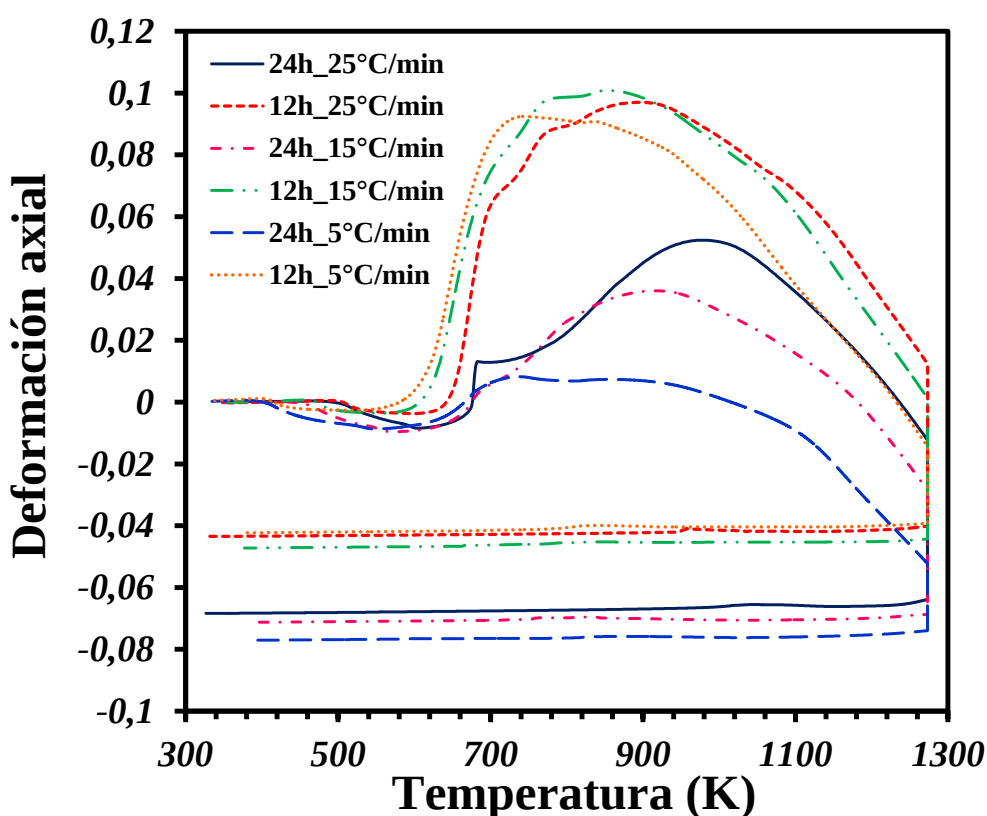


Figura 4-2. Deformación axial en función de la temperatura durante todo el ciclo térmico de sinterizado utilizando diferentes velocidades de calentamiento para los polvos molidos 12 y 24 horas.

4.2.1 Velocidad de densificación

Para poder comparar el comportamiento de sinterizado de los compactos formados por los dos tipos de polvos, graficamos la velocidad de densificación en función de la densidad relativa durante todo el periodo isotérmico, Figura 4-3. El comportamiento en los dos polvos es una reducción exponencial de la velocidad de densificación conforme la densidad relativa aumenta, es decir, durante la eliminación de poros. Se puede observar que la velocidad de densificación es mayor cuando la velocidad de calentamiento es menor, para un mismo valor de densidad. Por otro lado, notamos que la velocidad de densificación es mayor para los polvos de 24 h para todas las velocidades de calentamiento usadas. Se encontró que la velocidad de densificación es 10 veces más lenta para los polvos de 12 h, lo que puede ser explicado por el mayor tamaño de partícula obtenido después de la molienda.

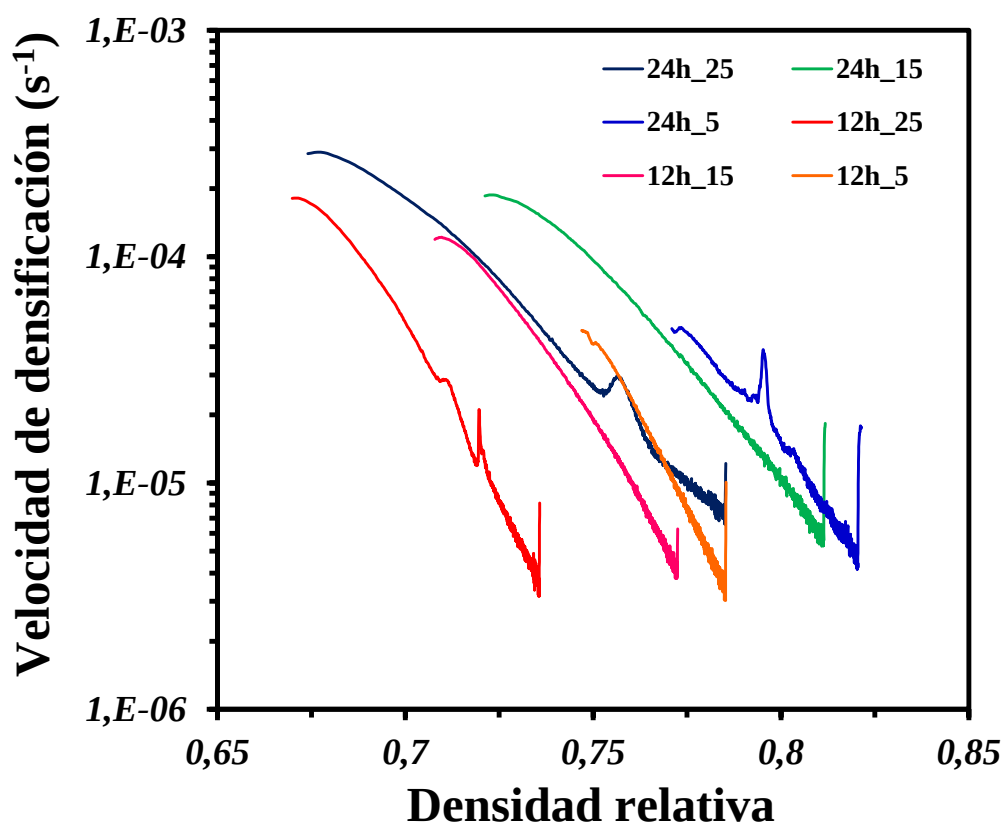


Figura 4-3. Velocidad de densificación en función de la densidad relativa durante el sinterizado isotérmico a 1273 K.

4.2.2 Densificación total

Con el objetivo de comparar la densificación lograda en función de la velocidad de calentamiento y del tamaño de partícula de los polvos graficamos la densificación obtenida por cada muestra en función de la velocidad de calentamiento usada, Figura 4-4. La densificación es definida como el cambio de densidad relativa durante un tiempo dado, la cual representa el cambio volumétrico del compacto y se obtiene con la siguiente expresión:

$$\text{Densificación} = \frac{D_f - D_0}{D_0} \quad (4.1)$$

Dónde:

D_f = densidad relativa final

D_0 = densidad relativa inicial

Se puede observar que la densificación es ligeramente mayor cuando se usa la velocidad de calentamiento más baja, para los dos tipos de polvos (24h y 12h), sin embargo, la diferencia es casi despreciable. Por el contrario, cuando comparamos la densificación obtenida entre los dos tipos de polvos encontramos que los polvos de 24h presentan una densificación de casi 3 veces mayor que la obtenida para los polvos de 12h. Podemos observar que se presentó el comportamiento contrario al encontrado en el proceso de prensado, en donde se obtuvo una densificación mayor para los polvos de 12h. Esto es porque en el sinterizado la fuerza motora depende de la energía superficial, la cual incrementa conforme el tamaño de partícula disminuye. Al final del sinterizado, se logró alcanzar una densidad de aproximadamente el 80% para los polvos de 24h y solo del 74% para los polvos de 12h, a pesar de que la densidad en verde fue mayor para los compactos formados por estos polvos.

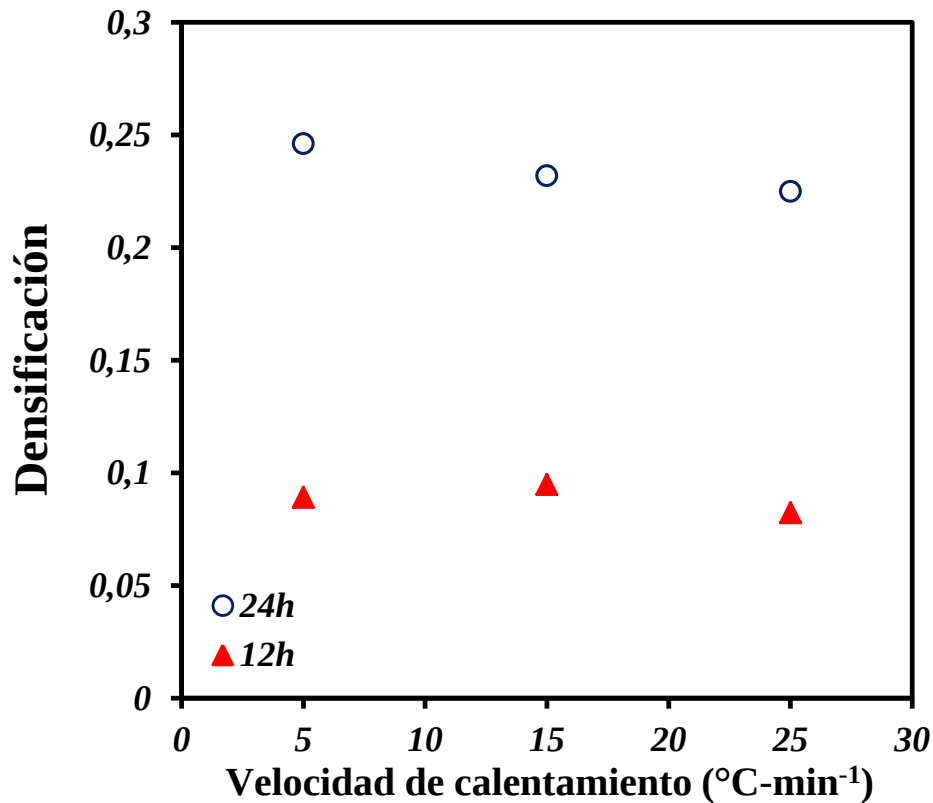


Figura 4-4. Densificación obtenida al final del sinterizado a 1273 K en función de la velocidad de calentamiento para ambos polvos usados.

4.2.3 Energía de activación

Para determinar la energía de activación se utilizó una ecuación derivada por Wang et Raj [15] y basada en la gráfica de Arrhenius, se presenta a continuación:

$$\ln \left(T a \frac{dY}{dT} \right) = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0 \quad (4.2)$$

Donde:

T = Temperatura absoluta

a = Velocidad de calentamiento

Y = Cambio de longitud

Q = Energía de activación

R = Constante de los gases

k_0 = Constante de Boltzmann

Este método consiste en graficar el lado derecho de la ecuación anterior en función del inverso de la temperatura. Para este caso, se estimó el valor del lado derecho de la ecuación para un mismo valor de densidad alcanzado a una temperatura dada, la cual se utiliza para construir la gráfica de Arrhenius, Figuras 4-5 y 4-6. Enseguida se realiza un ajuste líneal a los puntos obtenidos para un mismo valor de densidad y el valor de la pendiente es igual a Q/R . De donde Q se obtiene multiplicando el valor de la pendiente por la constante universal de los gases. Debido a que la velocidad de calentamiento más rápida no permite que la densificación se realice durante el proceso de calentamiento, solo se pudieron obtener 3 valores de energía de activación para 3 diferentes valores de densidad relativa, 60, 65 y 67% los cuales se pueden comparar entre los dos tipos de polvos.

En las tablas 4.1 y 4.2 se enlistan los valores de energía de activación obtenidos para los dos tipos de polvos y el rango de temperaturas en el que se presentan. Para el caso de los polvos de 12h no observamos ninguna tendencia definida, puesto que los valores encontrados primero disminuyen y después aumentan, sin embargo, los valores se acercan más al valor determinado para el mecanismo de difusión en los límites de grano reportado para el Ni de $108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11] o para el Fe de $128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11], Tabla 4.1. La diferencia se puede asociar a que estamos tratando con una aleación a la cual afecta la movilidad atómica durante el proceso de sinterizado y no existen valores reportados para este tipo de aleación que es relativamente nueva.

Para el caso de los polvos de 24h se encontró una tendencia a disminuir el valor de la energía de activación a medida que aumentó la densidad relativa. Los valores encontrados indican que en el rango de 60 al 65% de densidad relativa el mecanismo predominante sería el de difusión en volumen, ya que los valores reportados para el Ni y Fe para ese mecanismo de difusión son de $276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. A medida que aumenta la densidad se puede ver que baja el valor de energía de activación a $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que se aproxima más al mecanismo de difusión de límites de grano, como el caso de los polvos de 12h. La sinterización se lleva a cabo por mecanismos de difusión distintos debido a que el tamaño de partícula

disminuye considerablemente para los polvos de 24h, lo que a la postre después de un crecimiento de grano llevará a obtener el mismo mecanismo de difusión que los polvos más grades, los cuales no crecen durante el sinterizado debido a su gran tamaño inicial.

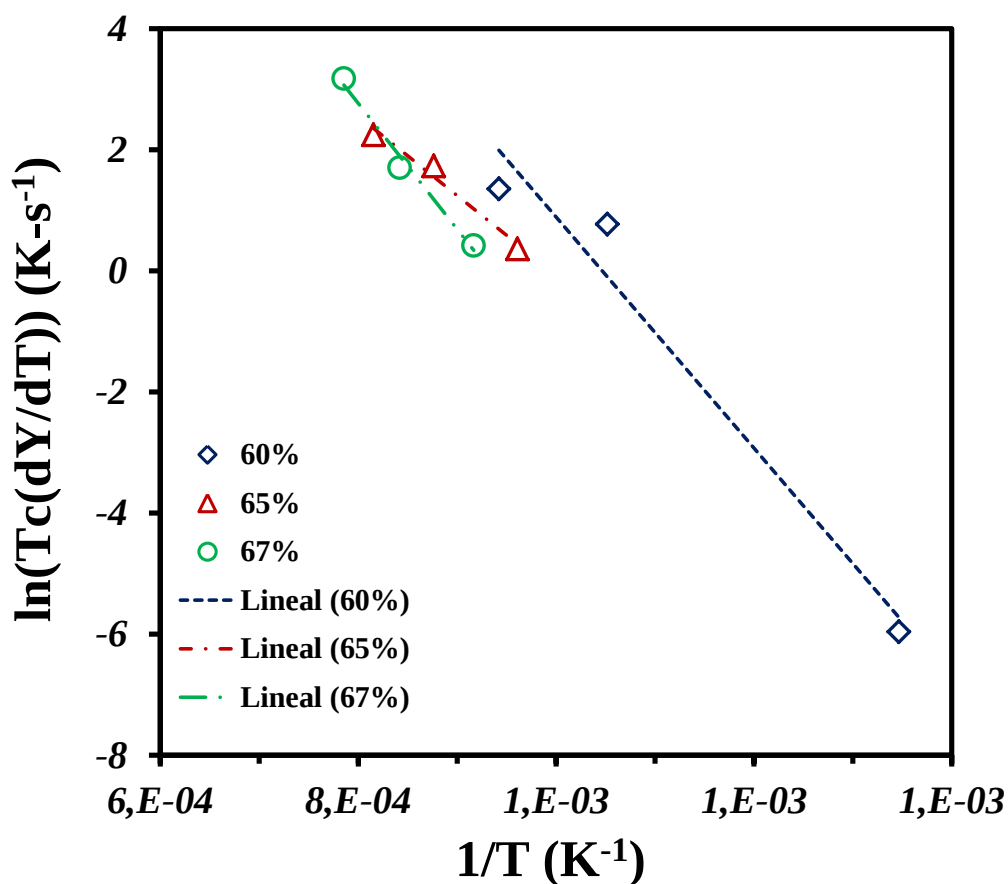


Figura 4-5. Logaritmo natural del cambio de longitud vs el inverso de la temperatura para los polvos molidos 12 horas y con velocidades de calentamiento de 5, 15 y 25°C/min.

Densidad relativa	Rango de Temperatura (K)	Energía de activación del sinterizado (kJ/mol)
60%	743-1061	158.68±0.0187
65%	1041-1226	109.35±0.0133
67%	1091-1273	173.08±0.0072

Tabla 4-1. Energía de activación de los polvos molidos a 12 horas.

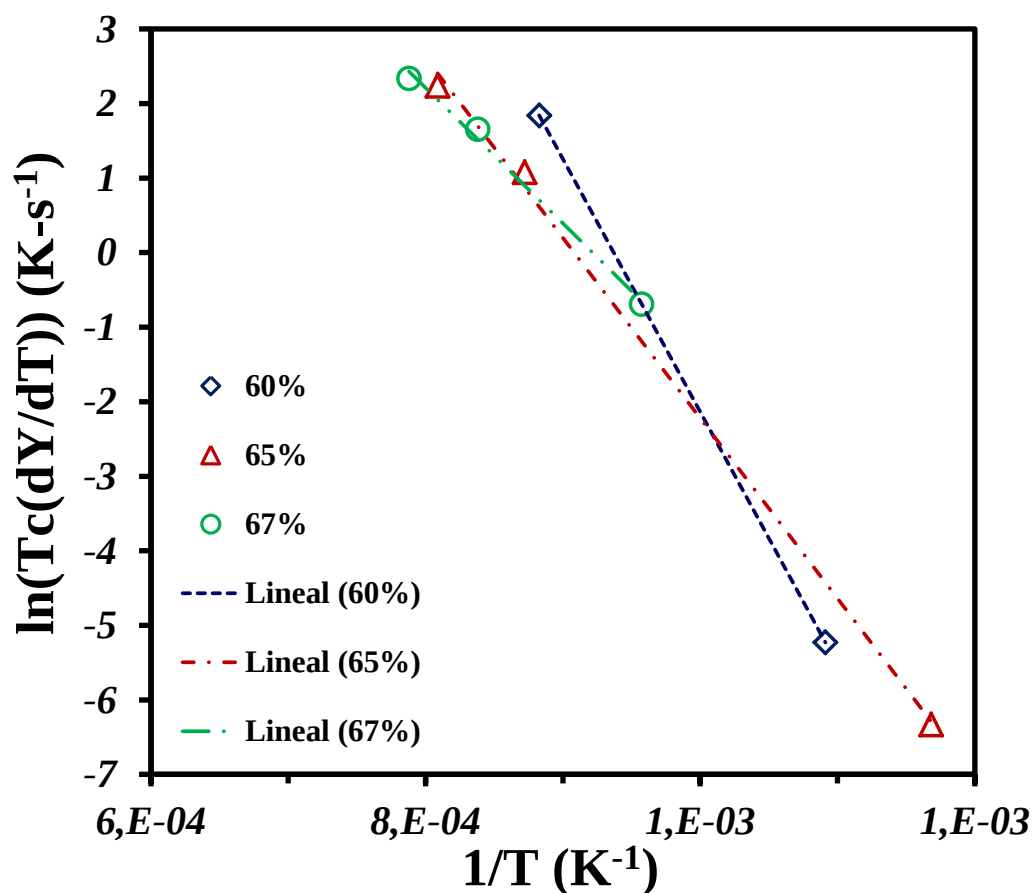


Figura 4-6. Logaritmo natural del cambio de longitud vs el inverso de la temperatura para los polvos molidos 24 horas y con velocidades de calentamiento de 5, 15 y 25°C/min.

Densidad relativa	Rango de Temperatura (K)	Energía de activación del sinterizado (kJ/mol)
60%	916-1133	281.986
65%	856-1237	201.149±0.001
67%	1045-1269	151.273±0.0028

Tabla 4-2. Energía de activación de los polvos molidos a 24 horas.

4.3 Análisis microestructura

4.3.1 Difracción de rayos X de los polvos iniciales

En la Figura 4.7 se muestra el análisis de los polvos molidos durante 12 horas, el cual indica que el tiempo de procesamiento resultó en polvos heterogéneos de los elementos que constituyen la muestra, pero no se ha logrado una mezcla homogénea de la aleación. Como se observa en la Figura 4.7 los picos de difracción muestran los constituyentes individualmente y solo indicios de la formación de una fase binaria de níquel y antimonio, fase conocida en los diagramas de Ni-Sb. Estos resultados pueden atribuirse a una falta de tiempo en el proceso de aleado mecánico o el cambio en alguna variable de este.

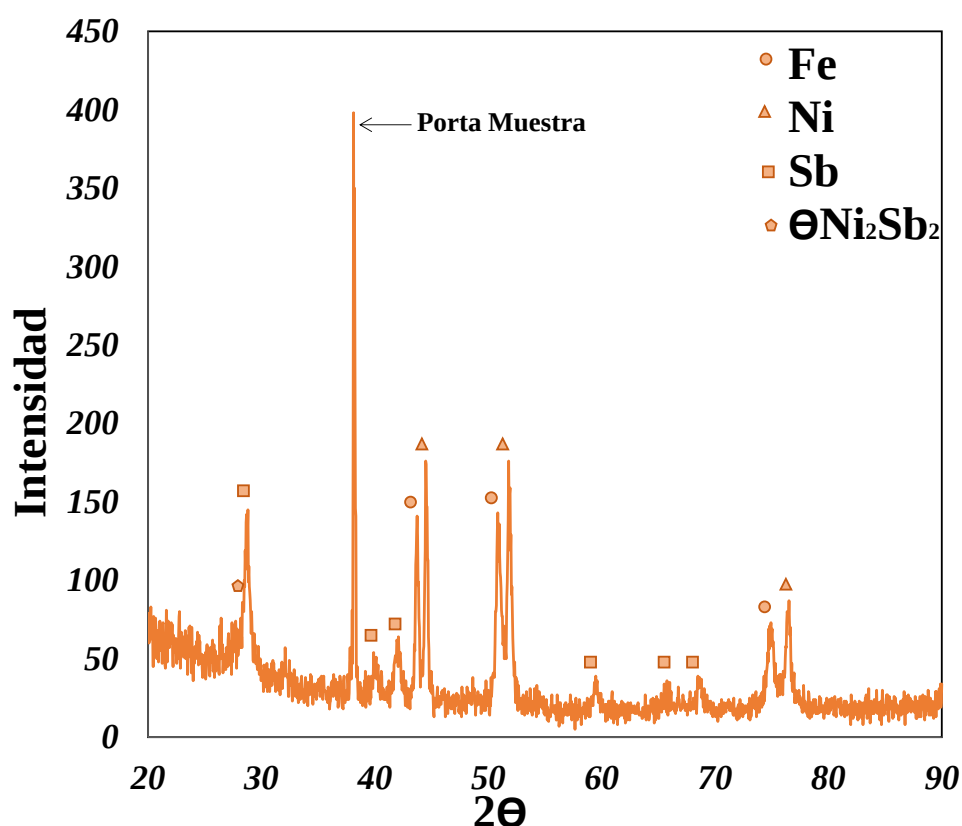


Figura 4.7. Difractograma de los polvos molidos durante 12 horas antes de ser sometidos al proceso de sinterizado.

En la Figura 4.8 se muestra el difractograma de los polvos molidos durante 24h y se puede notar que a pesar del aumento del tiempo en el procesamiento y las mejorías evidentes mostradas en la morfología, tamaño de

partícula y distribución de elementos aún no se consigue un aleado uniforme en la muestra. A pesar de que se encuentran menos picos de difracción para el antimonio y más picos en coincidencia con la fase de níquel-antimonio, mostrada en la muestra anterior, no podemos decir que se logró perfectamente la fase por aleado mecánico.

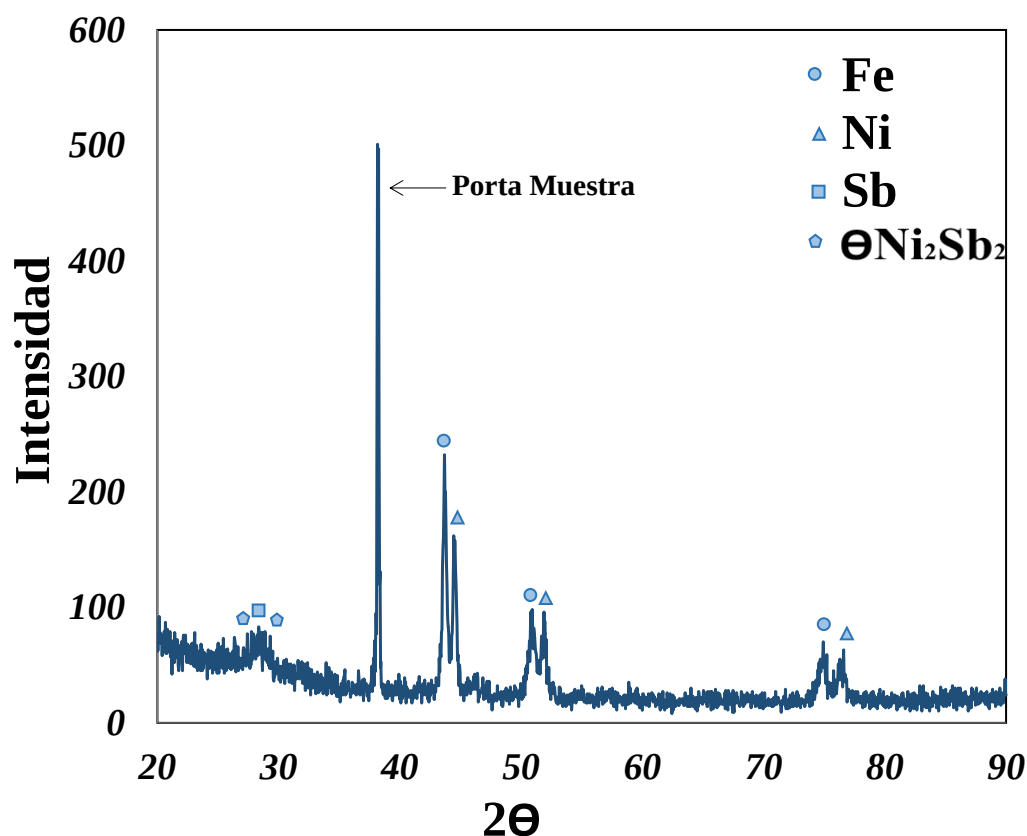


Figura 4.8. Difractograma de los polvos molidos durante 24 horas antes de ser sometidos al proceso de sinterizado.

4.3.2 Difracción de rayos X de los compactos sinterizados

En la Figura 4.9 se muestra el difractograma de los compactos de los polvos de 12h después de ser sinterizados a 1273 K. Se observa en el difractograma de la Figura 4.9 la presencia de fases conocidas como Ni-Sb, y Fe-Ni en diferentes composiciones pero lo más importante que se muestra es la difracción de varios picos en coincidencia con el compuesto ternario buscado de Ni_2FeSb , los ángulos de difracción para estos picos son congruentes con una estructura L_{21} , además de estar acorde con lo reportado en la literatura para este tipo de estructuras y aleaciones. La difracción en el plano (220) aproximadamente a 43 grados y la del pico a 51 grados con índices de Miller

(311) son algunos de los picos relevantes para este tipo de estructuras y la aparición de los dos confirma una alta probabilidad de la estructura $L2_1$ según lo reportado por Rahul Barman y colaboradores.

Cabe destacar que en este análisis ya no se encontraron elementos independientes segregados, solo la presencia de diferentes fases en composiciones variadas, las cuales se pueden deber a la naturaleza de formación de la muestra. Este cambio en la microestructura confirma lo encontrado por dilatometría, en donde se aprecian cambios abruptos en la deformación axial, que corresponden al ordenamiento de las fases en la aleación, ya que no se logró completamente el aleado mecánico mediante la molienda.

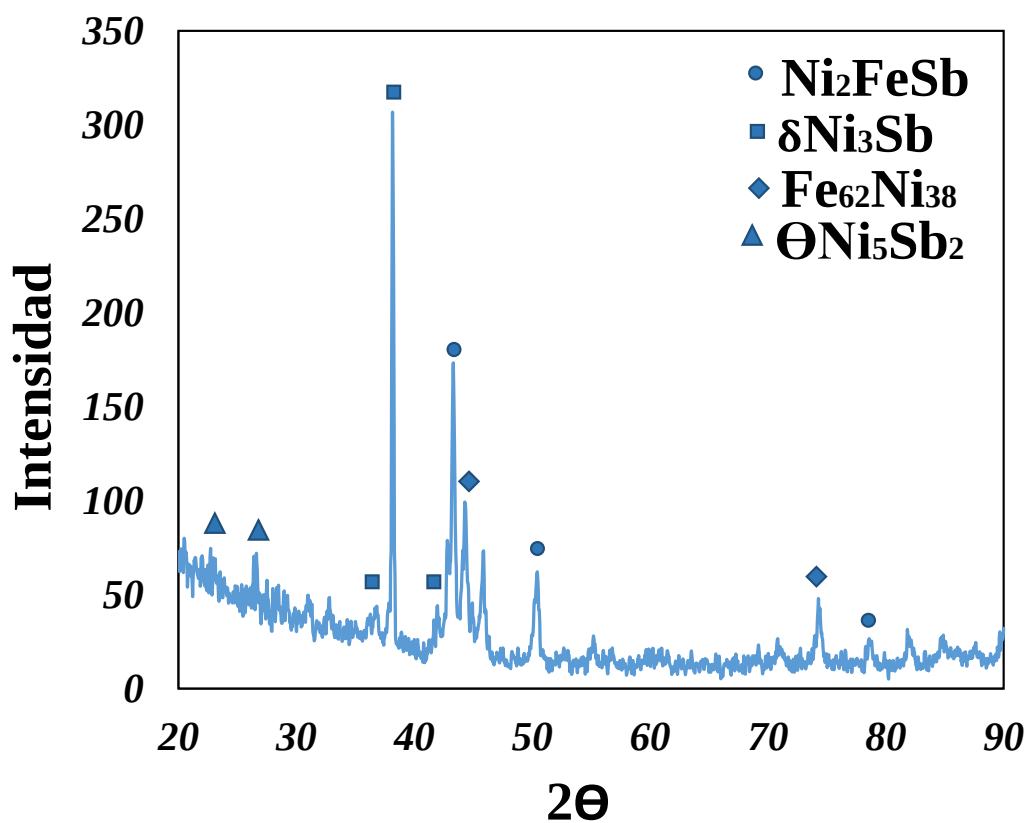


Figura 4.9. Difractograma de los compactos sinterizados formados por los polvos molidos durante 12 horas.

Los análisis de rayos X para para la muestra formada por los polvos de 24h y sinterizada a 1273 K durante una hora se presentan en la Figura 4.10. Se encontró una gran coincidencia con los picos obtenidos en la Figura 4.9, que corresponde a los polvos de 12h, solo que para este caso se encontraron más

picos en coincidencia con las fases ya identificadas, incluyendo a los del ternario deseado.

Para esta muestra también se encuentran los picos fundamentales en los planos (220) y (311), además de otros picos que concuerdan con esta estructura, lo que es muy similar con lo calculado para la muestra de los polvos de 12h. Otra de las características que hay que resaltar es la aparición de un pico posiblemente correspondiente a la fase martensita para esta aleación según Roshnee Saho y F. Ahmad Khalid. El pico se encuentra al lado derecho de uno de los picos fundamentales para una estructura $L2_1$, presente a los 43 grados con índices de Miller (200), el pico presumiblemente de martensita se sitúa a los 44 grados aproximadamente, estos resultados también concuerdan con los resultados obtenidos por otros investigadores en estudios similares a este.

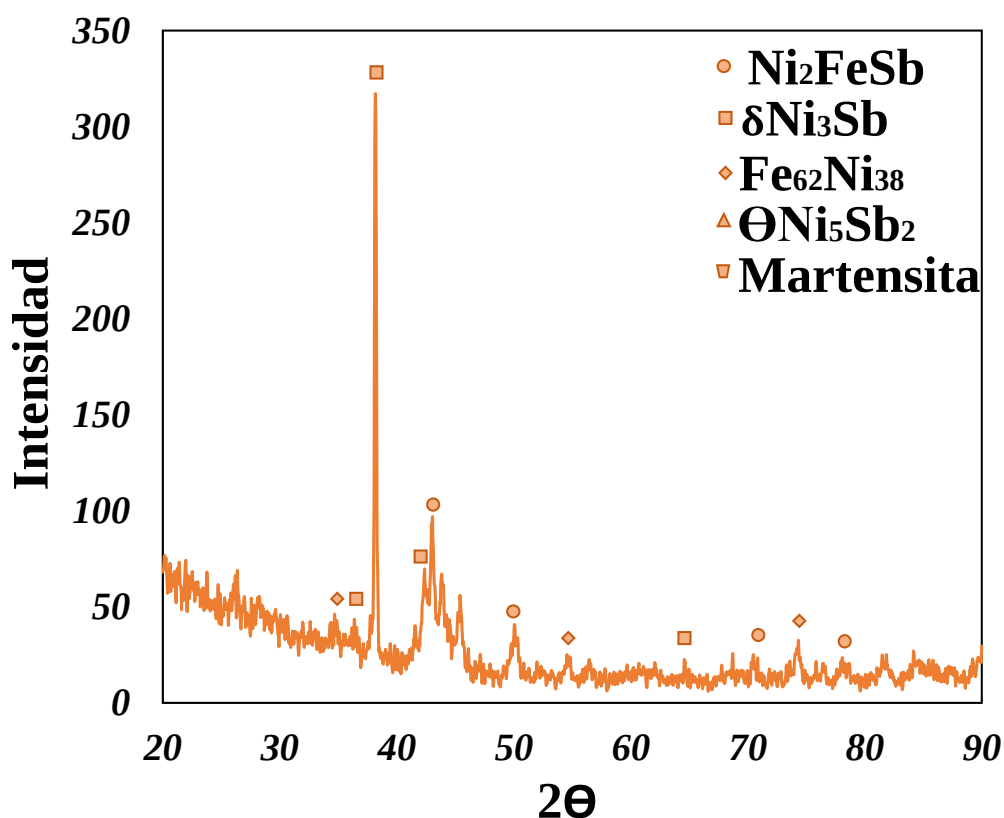
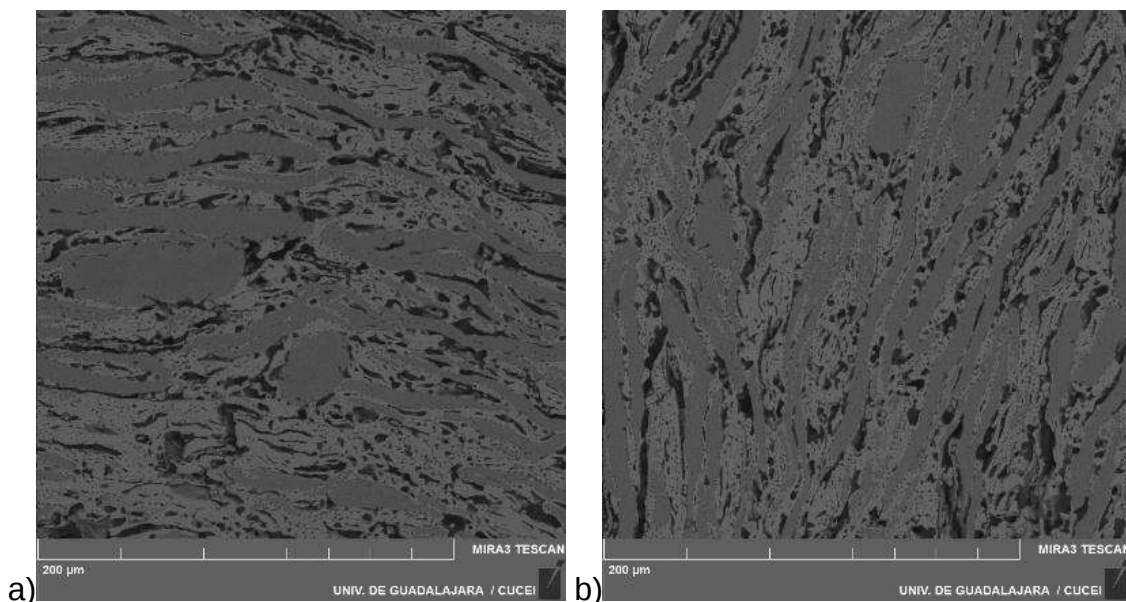


Figura 4.10. Difractograma de los compactos sinterizados formados por los polvos molidos durante 24 horas.

4.4 MEB

En las Figuras siguientes se muestra la distribución de las partículas y los límites de grano después del sinterizado, de los polvos molidos a 12 y 24 horas con diferentes velocidades de calentamiento.

En la Figura 4.11 presentamos la microestructura interna de los compactos formados con polvos de 12h después de ser sinterizados a 1273 K con diferentes velocidades de calentamiento. Se puede observar en las micrografías tres diferentes fases, la primera es negra y corresponde a la porosidad remanente, la segunda a una fase gris claro y la tercera a un gris oscuro. Esto nos confirma lo identificado por difracción de rayos X. Se puede notar que existe una forma laminar de las fases, la cual puede deberse a la forma inicial de las partículas, que están en forma de hojuelas. Los poros encontrados muestran una forma alargada y con tamaños relativamente grandes, los cuales quedan atrapados entre las dos fases primarias de la aleación. No se puede observar una clara diferencia en la porosidad entre las tres muestras, lo que confirma que la densidad relativa es prácticamente la misma para las 3 muestras, a pesar de que fueron sinterizadas a diferente velocidad de calentamiento.



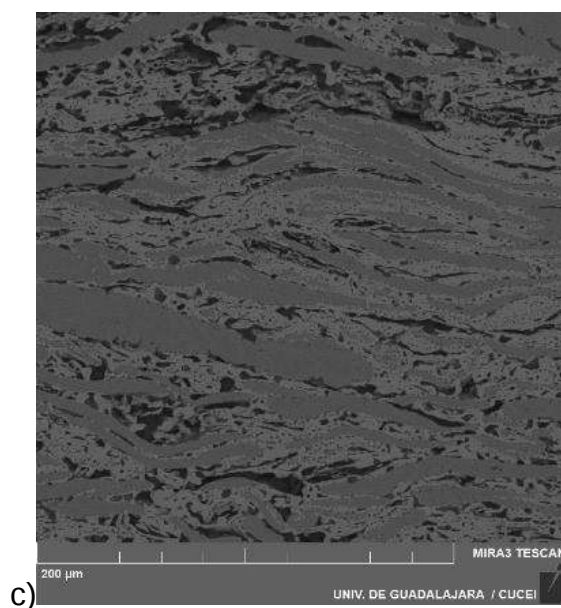


Figura 4.11. Micrografías de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 y c) 5 °C-min⁻¹.

En la Figura 4.12 mostramos una imagen con una mayor magnificación de la superficie de los compactos sinterizados de polvos de 12h. Aquí se pueden observar que la porosidad remanente varía en tamaño, teniendo poros alargados y esféricos, siendo mayor para el caso de las muestras sinterizadas con una velocidad de calentamiento de 15 y 25 °C-min⁻¹. También se encontraron fases secundarias se presentan en forma esferoidal en menor proporción que las de forma laminar, las cuales no pueden ser distinguidas con imágenes de menor magnificación. Se puede notar que la distribución de las fases es homogénea en toda la superficie observada. Cabe resaltar que al realizar una imagen de mayor magnificación es posible obtener un mejor contraste y por lo tanto, se puede ver que existen más fases presentes debido al contraste que presentan con la técnica de retrodispersados, lo que confirma el número de fases encontradas mediante difracción de rayos X.

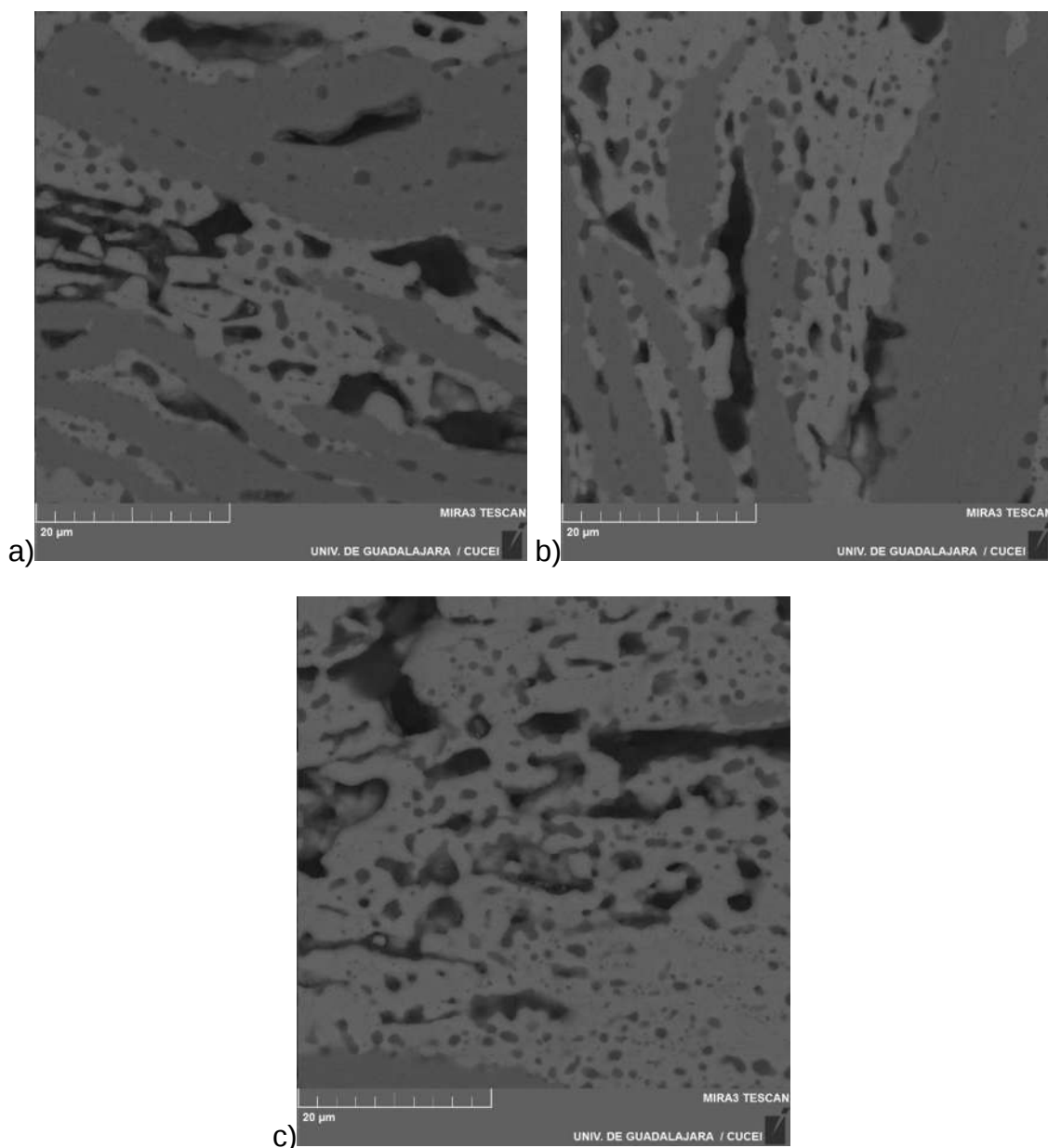


Figura 4.12. Micrografías a grandes magnificaciones de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 y c) 5 °C-min⁻¹.

En la Figura 4.13 presentamos la microestructura interna de los compactos formados con polvos de 24 h después de ser sinterizados a 1273 K con diferentes velocidades de calentamiento. Se puede observar en las micrografías tres diferentes fases, la primera es negra y corresponde a la porosidad remanente, la segunda a una fase gris claro y la tercera a un gris oscuro. Esto nos confirma lo identificado por difracción de rayos x. Se puede notar que la porosidad está ubicada de manera aleatoria en la muestra y que no tenemos ninguna segregación de la misma al igual que las otras dos fases.

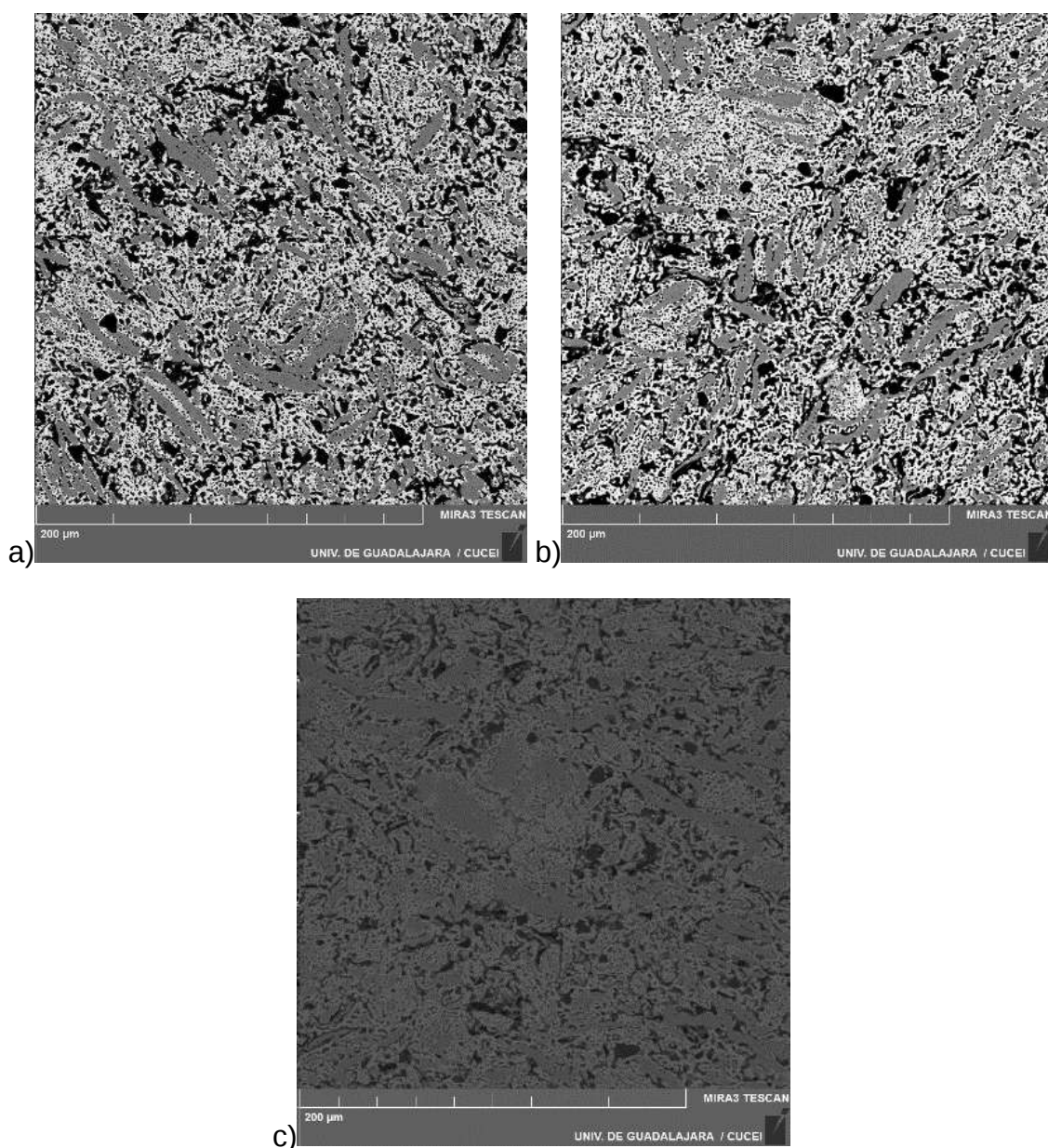


Figura 4.13. Micrografías de la superficie interna de los compactos de polvos de 24h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 y c) 5 °C-min⁻¹.

En la Figura 4.14 mostramos una imagen con una mayor magnificación de la superficie de los compactos sinterizados de polvos de 24 h. Aquí se pueden observar que la porosidad remanente varía en tamaño, siendo mayor para el caso de las muestras sinterizadas con una velocidad de calentamiento de 15 y 25 °C-min⁻¹. También se encontró que las fases secundarias se presentan de diferentes formas, unas en forma esferoidal y otras en forma laminar, siendo mayoritarias las de forma esferoidal. También podemos

observar que la distribución de las fases es homogénea en toda la superficie observada. Cabe resaltar que al realizar una imagen de mayor magnificación es posible obtener un mejor contraste y por lo tanto, se puede ver que existen más fases presentes debido al contraste que presentan con la técnica de retrodispersados, lo que confirma el número de fases encontradas mediante difracción de rayos x.

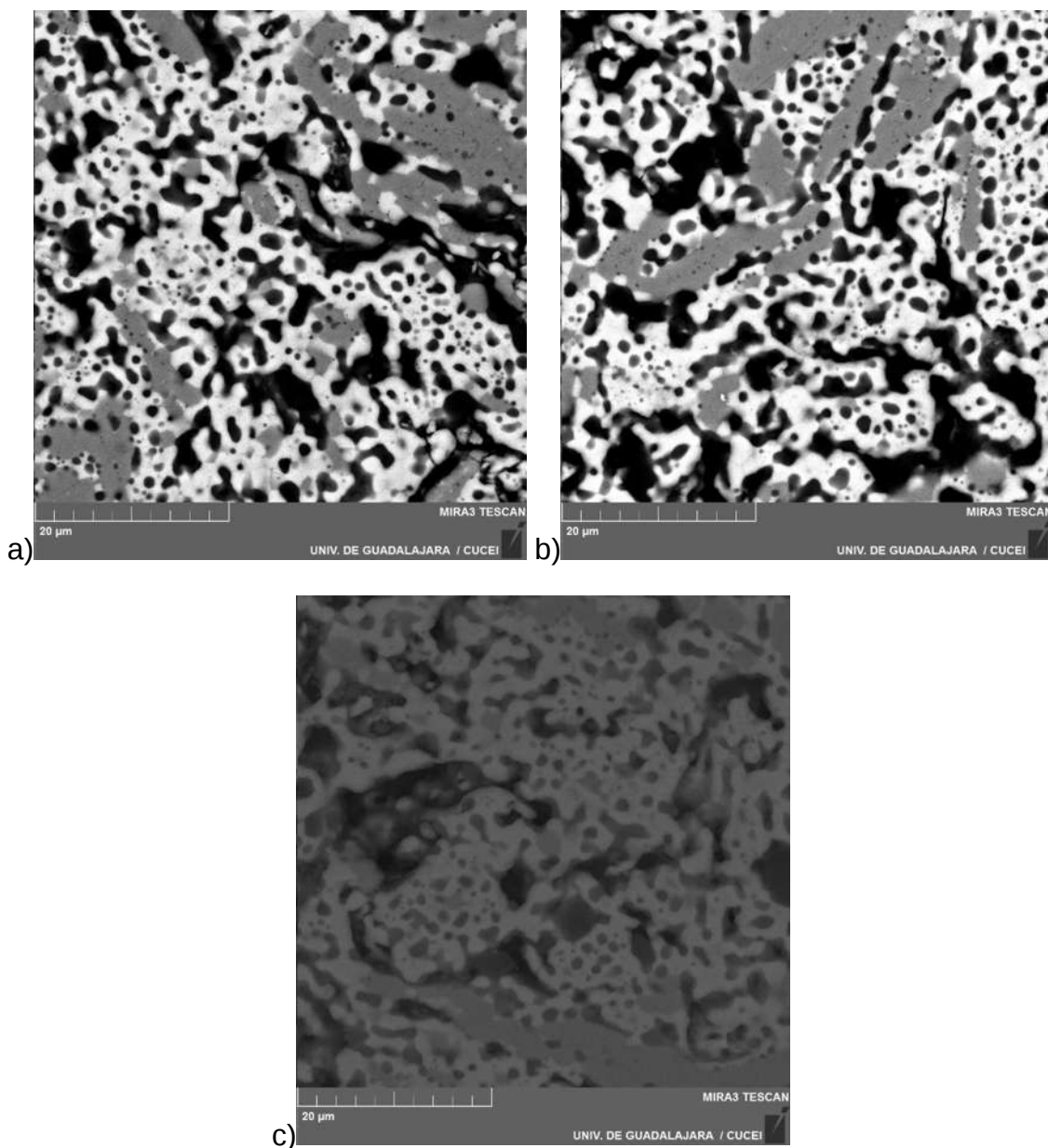


Figura 4.14. Micrografías a grandes magnificaciones de la superficie interna de los compactos de polvos de 12h después del sinterizado a 1273 K calentados con diferentes velocidades de calentamiento, a) 25, b) 15 y c) 5 °C-min⁻¹.

Para confirmar la distribución de los 3 elementos que forman la aleación se utilizó la técnica de mapeo con el microscopio electrónico de barrido. Esta consiste en mostrar la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra pulida gracias a la identificación mediante el número atómico de los elementos. En la Figura 4.15 se muestra el mapeo de los compactos con polvos de 12 h sinterizados a 1273 K, debido a que en la mayoría de las muestras se encuentra la misma distribución se presentan solo la imágenes con una velocidad de calentamiento de 5 °C-min⁻¹. Podemos observar que el Ni está distribuido aleatoriamente en toda la muestra, lo que es lógico ya que es el componente mayoritario en la aleación, Figura 4.15b. Por otro lado encontramos que el Fe se encuentra principalmente distribuido en las fases laminares que se observaron con un gris oscuro en las Figuras anteriores, formando la fase de Fe₆₂-Ni₃₈ indicada en los rayos x, Figura 4.15 c. Finalmente, se observa que la distribución del Sb es preferencialmente localizada en la fase gris claro formando las fases Ni₃-Sb y Ni₂-Sb₂, Figura 4.15d, como se determinó por difracción de rayos x. También podemos observar que la combinación de las tres fases se encuentra presente formando la fase ternaria de Ni₂FeSb, la cual se localiza en los puntos turquesas observados en la Figura 4.15a, que nos da como resultado de mezclar los tres colores utilizados en el mapeo. Esa fase es identificada en la Figuras mostradas anteriormente como puntos casi negros dentro de los granos de la aleación. Por lo que podemos deducir que es la fase minoritaria en la aleación.

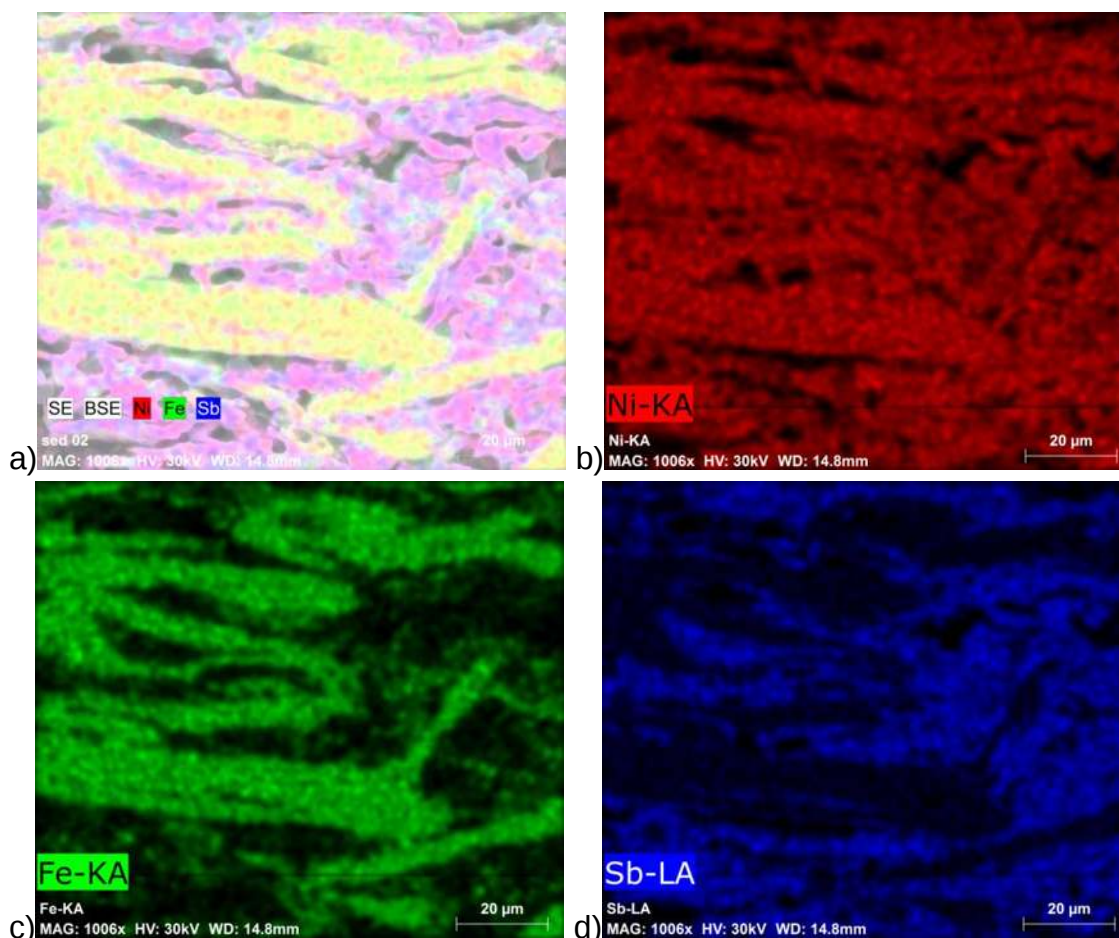


Figura 4.15. Mapeo de los elementos base de la aleación de compactos de 12h sinterizados a 1273 K con una velocidad de calentamiento de 5°C-min-1 obtenido con la técnica EDS del microscopio electrónico de barrido.

En la Figura 4.16 se muestra el mapeo realizado para el compacto fabricado con polvos molidos por 24h y se puede observar que la distribución de los tres elementos Ni, Fe y Sb es homogénea en toda la imagen, a diferencia de la Figura anterior, en donde observamos una segregación del Fe y Sb, aquí podemos notar que la dispersión es muy buena, Figuras 4.16 c-d. En la mezcla de colores podemos distinguir que las mismas fases encontradas para la muestra de 12h están presentes, con la diferencia de que hay una mejor distribución de las mismas para este caso. Este resultado se encontró lógico debido a que el tiempo de molienda fue mayor y permitió que la aleación se formará mejor durante la molienda mecánica.

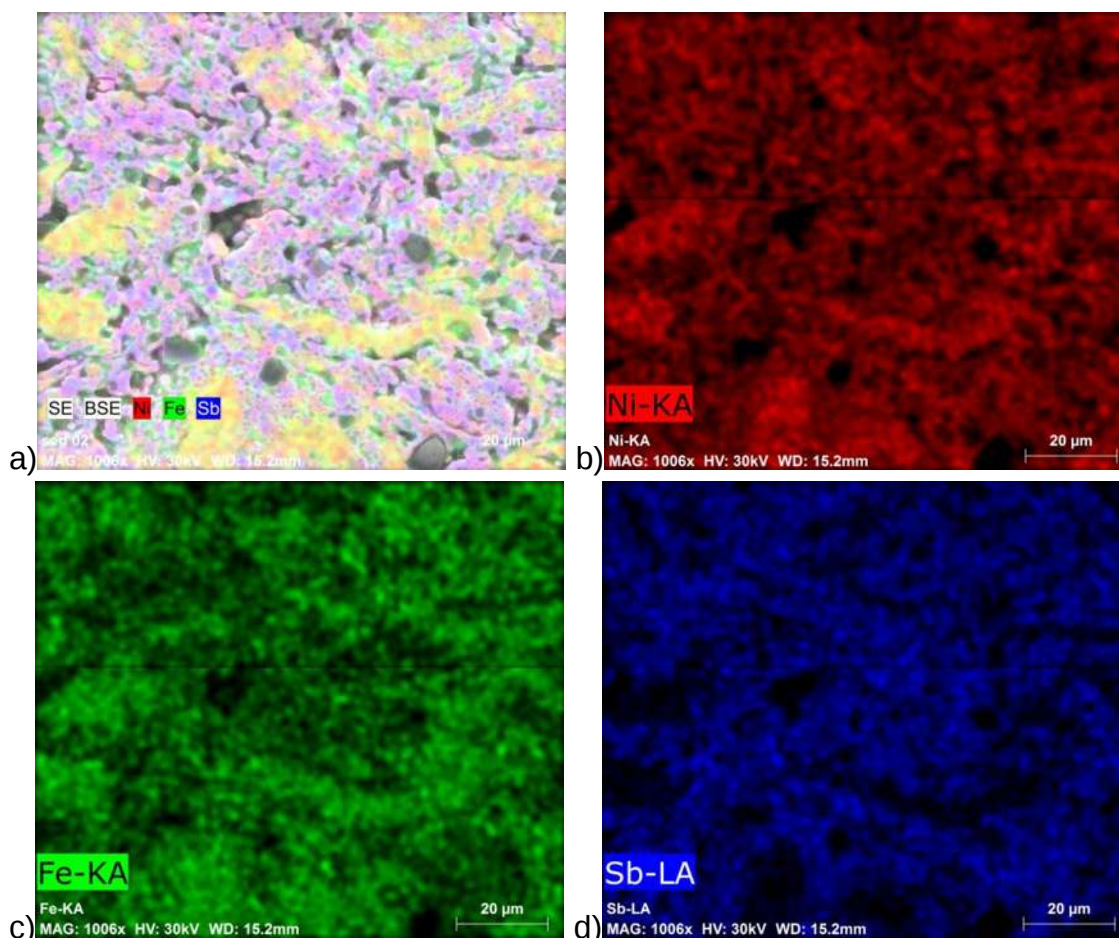


Figura 4.16. Mapeo de los elementos base de la aleación de compactos de 24h sinterizados a 1273 K con una velocidad de calentamiento de 5°C-min-1 obtenido con la técnica EDS del microscopio electrónico de barrido.

4.5 Evaluación de propiedades mecánicas

4.5.1 Microdureza

En la Figura 4-17 se muestra el promedio de diez indentaciones realizadas a los compactos sinterizados a 1273 K en función de la velocidad de calentamiento utilizada en el ciclo térmico. Encontramos que para los polvos molidos 12 h no hay ninguna diferencia visible ocasionada por la velocidad de calentamiento ya que todos los valores se encuentran alrededor de 175 Hv. Estos resultados se deben principalmente a que el tamaño de partícula para estas muestras es demasiado grande, y durante el sinterizado no existen cambios importantes en ellos, lo que aunado a una densidad relativa similar genera que obtengamos aproximadamente el mismo valor de microdureza. Por otro lado, encontramos que para los polvos que fueron molidos 24 h que la

velocidad de calentamiento si influye en los valores de microdureza, creciendo de manera exponencial conforme se aumenta la velocidad de calentamiento. Esto se explica debido a que cuando calentamos más rápido dejamos menos tiempo para que el grano crezca, lo que tiene una influencia notable en la dureza de un material, ya que la densidad relativa de las muestras fue prácticamente la misma para este caso también.

Comparando los valores encontrados para los dos polvos, 12h y 24h, encontramos que el valor de microdureza evaluado es mayor para los polvos de 24h y siendo una diferencia para las velocidades lentas de alrededor 20%, sin embargo ese valor crece considerablemente hasta un 60% mayor cuando la velocidad de calentamiento usada es rápida, es decir, $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La diferencia se justifica debido a tres principales causas, la primera es que la densidad relativa alcanzada por los compactos de polvos de 12h es menor que la de 24h, segundo por el tamaño de partícula utilizado, que es mayor y reduce la dureza del material y tercero por la distribución de las fases, como se mostró en las imágenes de barrido los compactos de 24h tienen una distribución homogénea de las fases y las de 12h muestran segregaciones del Fe en lagunas zonas.

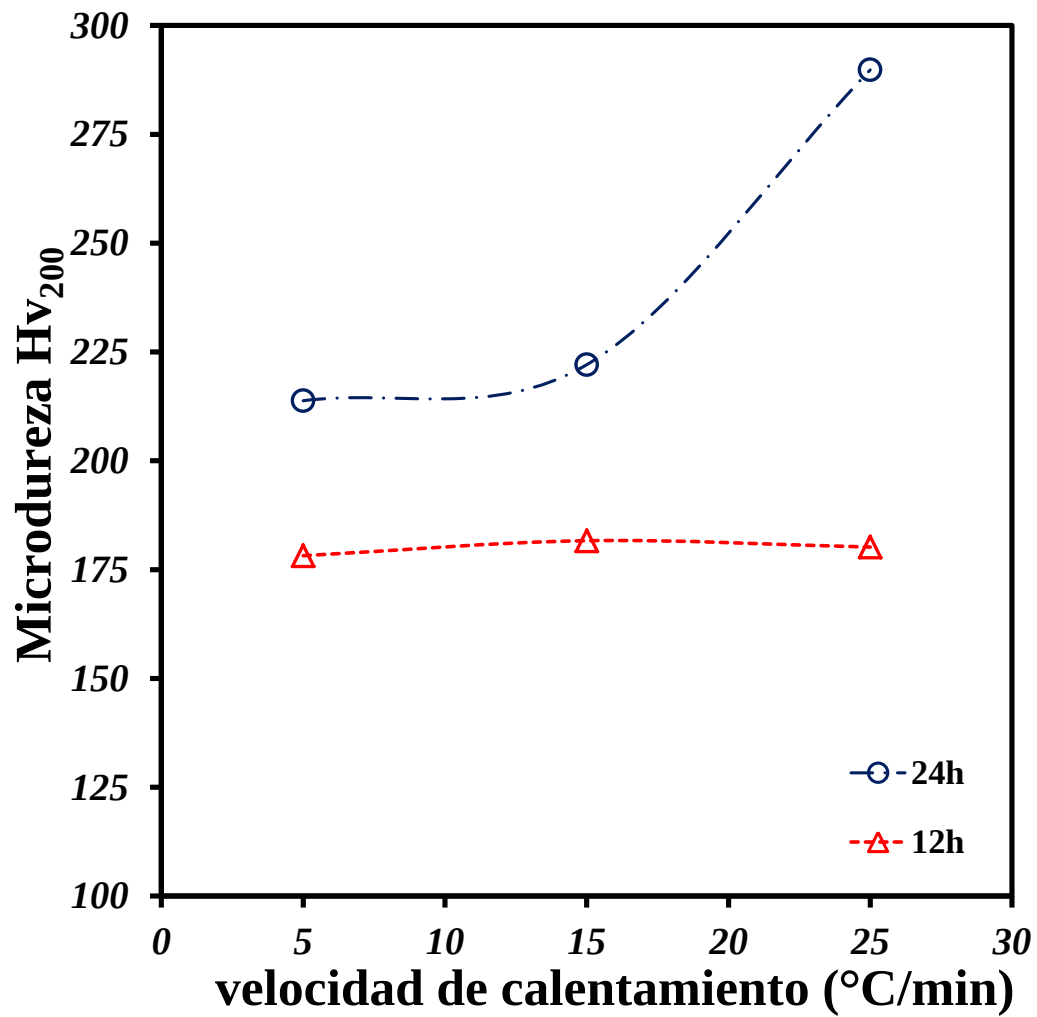


Figura 4-17. Efecto que tienen los polvos molidos a 12 y 24 horas al aplicarles ensayos de microdureza a diferentes velocidades de calentamiento.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

Conforme a los resultados obtenidos se pudo observar que para los polvos molidos a 24 h se pudo obtener un mejor tamaño y forma de partícula, así como una densidad relativa más óptima del 80%, por lo cual se puede decir que si se cumplió con la hipótesis.

En este trabajo se estudió el sinterizado de polvos de una aleación NiFeSb fabricados mediante molienda mecánica, con el interés de determinar la factibilidad de fabricación por la técnica de metalurgia de polvos de este tipo de materiales con memoria de forma obteniendo las siguientes conclusiones:

La técnica de metalurgia de polvos es una técnica viable para producir partes de este tipo de aleaciones complicadas que no pueden ser obtenidas por otras técnicas.

El comportamiento de sinterizado cambia en función del tiempo de molienda de los polvos y de la evolución de la densidad relativa durante el calentamiento.

Los mecanismos predominantes de difusión durante el sinterizado fueron los de difusión en los límites de grano y de difusión en volumen, que son los dominantes para el caso de metales.

Se encontró la fase ternaria que proporciona las características de memoria de forma para este tipo de aleación.

La distribución de los elementos afecta en la formación de las diferentes fases que coexisten en la aleación, siendo heterogénea para el caso de molienda de 12 h.

La dureza del material es mayor cuando se utiliza un tiempo de molienda mayor, debido a un menor tamaño de grano, menor fracción de poros y mejor distribución de las fases presentes.

5.2 Recomendaciones y sugerencias

Estudiar el efecto de la temperatura del sinterizado con el interés de alcanzar densidades superiores al 90%, para reducir la porosidad y aumentar sus propiedades mecánicas.

Evaluar las propiedades de memoria de forma mediante ensayos de calorimetría diferencial (DSC) para determinar la temperatura de transición de la memoria de forma.

Investigar el efecto de los elementos de aleación, Fe y Sb sobre las propiedades de memoria de forma y del comportamiento de sinterizado, ya que un menor uso del Sb ayuda a reducir los costos de la aleación.

Realizar un estudio para la producción de partes complicadas mediante la técnica de metalurgia de polvos para estimar su posible producción en masa para diferentes aplicaciones industriales.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] F.R. Morral, E. Jimeno, P. Molera, "Metalurgia General", Editorial Reverté S.A., Tomo II, año 2004.
- [2] M. P. Groover, "Fundamentos de Metalurgia Moderna", Editorial Pearson, año 2013.
- [3] J.L. Gonzáles, "Metalurgia Mecánica", Editorial LIMUSA, año 2003.
- [4] P.C. Angelo, R. Subramanian, "Powder Metallurgy Science, Technology and Applications, año 2008.
- [5] G.S. Upadhyaya, "Powder Metallurgy Technology", Editorial Cambridge International Science Publishing, año 2002.
- [6] M.G. Randall, "Sintering: From Emperical Observations to Scientific Principles", Editorial ELSEVIER, año 2014.
- [7] L. Kang, "Sintering Densification, Grain Growth y Microstructure", Editorial ELSEVIER, año 2005.
- [8] M. Bengisu, "Enginnering ceramics", Editorial Springer, año 2001
- [9] N. Francaise "Alliage á Mémoire de Forme (AMF)", Vocabulaire et mesures. NF A 51-080, año 2007.
- [10] G.M. Randall, "Powder Metallurgy Science", editorial MPIF, segunda edición, año 2011.
- [11] G.M. Randall, "Sintering Theory And Practice", The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania (ed) A Wiley-Interscience Publication Jhon Wiley & Sons, Inc. New York 1996,
- [12] J.M. Gaudet, T.D. Hatchard, S.P. Farrell y R.A. Dunlap, "Properties of Fe–Ga based powders prepared by mechanical alloyingen", 2008
- [13] B. Tian, F. Chen, Y. Liu y Y.F. Zheng, "Effect of ball milling and post-annealing on magnetic properties of Ni_{49.8}Mn_{28.5}Ga_{21.7} alloy powders", 2008
- [14] R. Casati, F. Bonollo, D. Dellasega, A. Fabrizi, G. Timelli b, A. Tuissi, M. Vedani, "Ex situ Al–Al₂O₃ ultrafine grained nanocomposites produced via powder metallurgy", 2013
- [15] J. Wang, R. Raj, "Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped

with Zirconia or Titania”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, pp. 1172–1175, 1990

ANEXOS. GLOSARIO

Aleación

Es una mezcla sólida homogénea de dos o más metales, o de uno o más metales con algunos elementos no metálicos. Se puede observar que las aleaciones están constituidas por elementos metálicos en estado elemental por ejemplo Fe, Al, Cu, Pb. Pueden contener algunos elementos no metálicos por ejemplo P, C, Si, S, As. Para su fabricación en general se mezclan los elementos llevándolos a temperaturas tales que sus componentes se fundan (Keyser, Carl A., 1972).

Amorfo

Que no tiene forma. Es una de las estructuras que pueden adoptar los materiales en estado líquido y en estado gaseoso.

Anisotropía

Característica de algunas sustancias de variar algunas de sus propiedades según la dirección en que se midan. Este fenómeno se debe a la ordenación particular de los átomos de la red cristalina.

Cohesión

Se refiere a la atracción entre moléculas que mantiene unidas las partículas de una sustancia.

Compactación

La compactación es un proceso mecánico mediante el cual se reduce el volumen de los materiales en un tiempo relativamente corto con el fin de que resistan las cargas y tengan una relación de esfuerzo de deformación conveniente.

Mediante la compactación se puede obtener una forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas, por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde de la pieza a obtener. En la compactación se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión.

En la fase de llenado, el molde se llena con el polvo que se ha mezclado previamente. En la fase de compresión, la presión se ejerce con prensas mecánicas o hidráulicas. La presión se transmite a la masa de polvos de tres maneras diferentes.

Compresión

Es la resultante de las tensiones o presiones que existe dentro de un sólido deformable o medio continuo, caracterizada porque tiende a una reducción de volumen del cuerpo, y a un acortamiento del cuerpo en determinada dirección.

Densidad Aparente

Se define como la masa de suelo por unidad de volumen (g/cm^3 o ton/m^3). Describe la compactación del material, representando la relación entre sólidos y espacio poroso.

Densidad en verde

Se refiere a la densidad antes de la sinterización. La densidad en verde es creciente, y amortiguada, con la presión de compactación, desde la densidad aparente, que consigue en el llenado del molde y la densidad máxima del metal o aleación, sin porosidad.

Densificar

Hacer que algo adquiriera mayor densidad y/o eliminar la porosidad interna de un compacto.

Diámetro de Ferret

Es usado en microscopía. Representa la distancia entre dos líneas paralelas que son tangenciales al contorno de la proyección de la partícula irregular.

Difusión

Movimiento espontáneo de las moléculas que origina una distribución uniforme de la materia. Es un proceso físico irreversible, en el que partículas de

materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente. Mezcla espontánea de gases, líquidos, soluciones, etc., que presentan una distribución no uniforme, debida al movimiento aleatorio de sus moléculas. El flujo de la sustancia que se difunde es proporcional al gradiente de la concentración según la dirección de difusión.

Difusión de lattice

Numerosas reacciones químicas o de microestructura cambios en los sólidos se llevan a cabo a través de la difusión en estado sólido, es decir, el movimiento y transporte de átomos en fases sólidas. La difusión se lleva a cabo debido a la presencia de defectos en los sólidos. Defectos puntuales, por ejemplo vacantes y los iones intersticiales, son responsables de la difusión de lattice. La difusión también se lleva a cabo a lo largo de los defectos de línea y de superficie, que incluyen los límites de grano, dislocaciones, superficie interior y exterior, etc. Como.

Difusión superficial

Es un proceso de transporte atómico superficial que permite que los átomos almacenen posiciones de equilibrio en la superficie, tiene gran importancia en procesos como; crecimiento cristalino, adsorción y evaporación. Aunque los átomos o moléculas están fuertemente ligados a la superficie de un metal, se pueden mover en dos direcciones.

Energía libre

Energía interna de un sistema, menos la cantidad de energía que no puede ser utilizada para realizar trabajo. Esta energía no utilizable está dada por la entropía de un sistema multiplicada por la temperatura absoluta del sistema.

Energía superficial

Energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares dando lugar a una superficie.

Gas de hulla

Se designan a las mezclas de gases combustibles que arden con llama luminosa y que se forman por destilación seca de hulla o carbón de piedra, sin aire, a temperaturas de 1200 a 1300 °C

Interfaces

La interface es donde sucede la reacción, la superficie es lo que mide la zona de contacto y la interface es donde sucede la reacción.

Isotrópico

Es cuando el material del cual está constituido un elemento estructural presenta propiedades invariables. Es la característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección.

Límite de grano

Es la superficie de separación entre dos cristales de un mismo gran poli cristal. Surge como consecuencia del mecanismo del crecimiento de grano, ó cristalización, cuando dos cristales que han crecido a partir de núcleos diferentes se "encuentran". A pesar de tener la misma estructura cristalina, las orientaciones, debido al azar, serán diferentes y unos cristales compensarán a los otros: los poli cristales suelen ser isótropos.

Temperatura curie

Temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.