

2 E. Dist.



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

REDUCCION, COMPACTACION Y SINTERIZADO  
DE ESCAMA DE FIERRO.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## TESIS MACOMUNADA

ERNESTO ALVARADO DE LA BARRERA  
BEATRIZ EUGENIA UGALDE TINOCO

INGENIERO

QUIMICO

METALURGICO

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

En el trabajo se presenta una revisión de los aspectos teóricos involucrados en los procesos de reducción, compactación, caracterización de partículas y sinterizado de óxidos de hierro, los cuales se aplican para procesar hierro proveniente de la oxidación superficial de lingotes de aceros especiales destinados a la fabricación de herramienta. Se presentan los métodos experimentales y los resultados obtenidos durante las diferentes etapas a las que se sometió el material, desde reducción hasta sinterizado.

Es interesante hacer notar que en la etapa de reducción se aplican las metodologías establecidas en Rayos X, espectroscopía Mössbauer y espectroscopía de masas SIMS, para identificar el grado de reducción del material.

## INTRODUCCION

El objeto primordial de este trabajo es el estudio de la recuperación de escama de hierro, aprovechando las técnicas establecidas por la metalurgia de polvos.

La Metalurgia de polvos está definida como la técnica de producir polvos metálicos y piezas formadas a partir de polvos, ya sean aleados o mezclados con o sin la inclusión de constituyentes no metálicos por prensado o moldeado de piezas, los cuales pueden ser tratados térmicamente simultáneamente para producir masas coherentes, con fusión o sin ella del constituyente de más bajo punto de fusión solamente.

Esta definición ha sido dada por el comité de metalurgia de polvos de la Sociedad Americana para metales ASTM (1946). American Society for Metals y no ha sido significativamente modificada desde entonces.

La escama proviene de lingotes de aceros aleados. Este tipo de lingotes son laminados en caliente dentro de un intervalo de temperaturas entre 800° y 1000°C; dado que a esta temperatura se favorece la oxidación y tomando en cuenta que la superficie está expuesta a un medio ambiente natural, se formará una escama de óxido de fierro que representa aproximadamente una pérdida en material procesado de 3 a 5% en peso del lingote original. Este es el caso de gran cantidad de industrias en las cuales resulta incosteable reprocesar este material de desecho.

En vista de que este material carece de las impurezas iniciales de los minerales de hierro y dadas sus características físicas, nació la idea de estudiar la posibilidad de recuperarlo.

Por tales razones resulta conveniente usar las técnicas y tecnología establecidas de metalurgia de polvos que compiten ventajosamente ante fundición y forja con su posterior maquinado.

Las técnicas de metalurgia de polvos confieren a las piezas procesadas propiedades con alta estabilidad dimensional, propiedades mecánicas adecuadas y reproducibilidad en serie. Además de ahorrar tiempo de operación y capacitación de expertos en la producción de piezas con formas intrincadas.

La investigación y aplicaciones del procesamiento de polvos ha crecido principalmente en la industria automotriz y nuclear, las cuales ocupan cada vez más componentes sinterizados, donde son requeridos alto control de calidad y seguridad en el comportamiento de las piezas durante su operación.

El campo de la metalurgia de polvos no se ha desarrollado significativamente en nuestro país, los cuales presentan un reto a la imaginación y creciente aportación a la tan necesitada tecnología Mexicana.

# I N D I C E

## CAPITULO I Reducción de Oxidos de Hierro.

### 1. Consideraciones Generales Sobre el Fenómeno de la Reducción de Oxidos de Hierro.

#### 1.1. Aspectos Termodinámicos.

##### 1.1.2. Reducción.

##### 1.1.3. Cinética de Reducción.

##### 1.1.4. Modelos Propuestos para las Reacciones Gas-Sólido.

#### 1.2. Ecuaciones de Balance de Materia en Reducción de Oxidos.

##### 1.2.1. Mecanismos que Controlan la Velocidad de Reacción en Reducción.

##### 1.2.2. Determinación de la Etapa que Controla la Velocidad de Reacción.

##### 1.2.3. Aspectos Prácticos de la Reducción de Oxidos de Hierro con Hidrógeno.

##### 1.2.3.1. Datos Termodinámicos Experimentales Sobre la Reducción de Oxidos de Hierro.

## CAPITULO II Compactación de Polvos.

### 2. Generalidades.

#### 2.1. Teorías de Compactación.

#### 2.2. Etapas de Compactación.

#### 2.3. Fuerzas de Fricción Durante Compactación.

#### 2.4. Diseño y Materiales para Matrices y Punzones.

#### 2.5. Influencia de las Características del Polvo Durante la Compactación.

##### 2.5.1. Teoría de Porosidad.

##### 2.5.2. Porosidad Residual.

##### 2.5.3. Porosidad Durante Compactación.

## CAPITULO III Sinterizado de Compacto.

### 3. Generalidades.

#### 3.1. Consideraciones Termodinámicas Durante el Sinterizado.

#### 3.2. Etapas del Sinterizado.

#### 3.3. Posibles Mecanismos de Transporte de Materia.

##### 3.3.1. Recristalización.

##### 3.3.2. Difusión Superficial y Evaporación.

##### 3.3.3. Difusión de Red.

#### 3.4. Flujo Plástico y El Proceso Difusional.

#### 3.5. Posibles Factores de Influencia en el Sinterizado.

## CAPITULO IV Caracterización de Partículas.

### 4. Generalidades.

#### 4.1. Muestreo.

#### 4.2. Tamaño de Partícula.

#### 4.3. Distribución del Tamaño de Partícula.

#### 4.4. Superficie Específica.

#### 4.5. Forma de la Partícula.

#### 4.6. Microestructura.

#### 4.7. Plasticidad.

#### 4.8. Actividad.

#### 4.9. Densidad Aparente o Suelta.

#### 4.10. Densidad Empacada.

#### 4.11. Fluidez.

## CAPITULO V Experimentación.

### 5. Introducción.

5.1. Muestreo y Molienda.

5.2. Caracterización.

5.2.1. Determinación de la Distribución del Tamaño de Partícula.

5.2.2. Tamaño Promedio de Partícula.

5.2.3. Fluidez.

5.2.4. Densidad Suelta.

5.2.5. Densidad Empacada.

5.3. Descripción del Equipo Usado Durante Reducción y Sinterizado.

5.3.1. Gases.

5.3.2. Equipo Experimental.

5.3.3. Operaciones de Reducción.

5.4. Descripción del Equipo Usado Durante Compactación.

5.4.1. Equipo Experimental.

5.4.2. Condiciones Experimentales de Compactación.

5.5. Sinterizado.

5.5.1. Condiciones Experimentales de Sinterizado.

5.6. Descripción de Aparatos y Técnicas Espectrométricas.

5.6.1. Difracción de Rayos-X.

5.6.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

5.6.3. Espectrometría de Masas.

5.6.4. El Efecto Mössbauer.

5.6.5. Instrumentación.

CAPITULO VI      Resultados Y Conclusiones

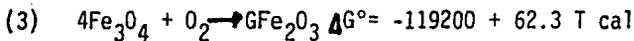
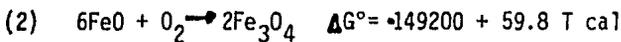
APENDICE.

## CAPITULO I REDUCCION DE OXIDOS DE HIERRO.

### I. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL FENOMENO DE LA REDUCCION DE OXIDOS DE HIERRO.

#### 1.1. Aspectos Termodinámicos.

En el intervalo de temperaturas analizado para la reducción de óxidos de 500 a 1000°C, los equilibrios químicos de las fases sólido-gas involucradas en el estudio de los óxidos de hierro, se ven acompañados de los siguientes cambios en energía libre:



Cada una de las reacciones se efectúa entre una fase condensada y una gaseosa. En el equilibrio, las concentraciones tanto de reactivos como de productos permanecen constantes, así, los equilibrios quedan representados por las siguientes constantes:

$$K_{(1)} = \frac{(\text{FeO})^2}{(\text{Fe})^2 P_{\text{O}_2}} \quad ; \quad K_2 = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2}{(\text{FeO})^6 P_{\text{O}_2}}$$

$$K_3 = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^6}{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^4 P_{\text{O}_2}}$$

donde los paréntesis indican actividades y  $P_{\text{O}_2}$  es la presión parcial de oxígeno en equilibrio con cada óxido. Si se supone que las fases condensadas se encuentran puras su actividad será unitaria por lo tanto los equilibrios de oxidación se encuentran determinados por la presión de oxígeno.

La relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio K está dada por una ecuación de la forma:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2}$$

donde:

$\Delta G^\circ$  = Cambio de energía libre estandar en calorías por mol de  $O_2$ .

T = Temperatura en grados Kelvin.

R = Constante de los gases 1.987 calorías por mol por grado.

La energía libre de Gibbs es la función termodinámica característica que representa el balance de las tendencias de los sistemas termodinámicos de tener la mínima entalpía y la máxima entropía.

La relación que existe entre el cambio de energía libre de Gibbs y los cambios de entalpía y entropía estandares que acompañan a las reacciones del 1 al 3 es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

De esta ecuación se ve que a altas temperaturas predomina el efecto de la entropía. Cuando las reacciones ocurren en el sentido de la oxidación el término de la entropía es negativo por lo que a mayores temperaturas el cambio de energía libre será menos negativo y consecuentemente las fases más oxidadas serán inestables frente a las menos oxidadas. Esto último es el fundamento de la descomposición térmica de los óxidos.

En el caso en el cual  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían significativamente con respecto a la temperatura entonces  $\Delta G^\circ$  variará linealmente con la temperatura. De cualquier manera, en los puntos de ebullición y fusión del metal o del óxido metálico existe un cambio abrupto en las pendientes de las líneas de energía libre.

Las ventajas de compilar datos de energía libre en una forma gráfica, ver Figura (1.1) fue primeramente hecha por Ellingham y más tarde por Richardson (1).

Usando el diagrama para óxidos se puede predecir cuales óxidos pueden ser reducidos por cuales elementos desde las posiciones relativas de las líneas de energía libre.

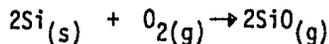


### 1.1.2. Reducción.

En la Figura (1.1) se presentan las energías libres de formación de óxidos por mol de oxígeno en función de la temperatura en grados centígrados.

Puesto que la energía libre de formación de óxido es directamente referida a su presión parcial de oxígeno en equilibrio, la figura es a menudo denominada como el diagrama del potencial de oxígeno. Se puede notar que todas las líneas de energía libre en la Figura (1.1) tienen pendientes positivas excepto las de C-CO, C-CO<sub>2</sub> y Si-SiO<sub>2</sub>. Esto es debido a decremento en la entropía del sistema cuando un elemento en la fase condensada (sólida ó líquida) reacciona con el oxígeno (gaseoso) para producir una fase condensada. En la reacción  $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$  no existe un cambio en volumen a una temperatura y presión determinadas por lo que  $\Delta S^\circ$  es casi cero.

En las reacciones  $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$  y



Existe un cambio en volumen a una temperatura y presión dadas por lo tanto el cambio de entropía  $\Delta S^\circ$  es positivo y como resultado de esto la línea de energía libre tiene una pendiente negativa.

Si se desea conocer la presión de disociación de algún óxido de hierro por debajo de la cual el óxido mayor es inestable respecto al óxido menor o al metal, se pueden utilizar los datos de energía libre presentados en los diagramas de Ellingham, para sustituirlos en la ecuación:

$$P_{O_2} = \exp. (\Delta G^\circ/RT)$$

Con la variación en la presión de oxígeno, manteniendo la temperatura constante, o bien con la variación en la temperatura manteniendo la presión parcial de oxígeno constante, suceden cambios de fase o cambios en la composición de las fases Fe-O en equilibrio.

Los óxidos de hierro pueden ser reducidos por descomposición térmica, la cual puede seguir dos caminos. Uno consiste en la reducción isotérmica del óxido por medio de la disminución en la presión parcial de oxígeno del sistema. La otra forma de reducción es un proceso isobárico en donde al aumentar la temperatura se logra formar metal o algún óxido menor.

En estos procesos de reducción isotérmica o isobárica requieren presiones o temperaturas difíciles de controlar por lo que surge la necesidad de usar agentes reductores y para la reducción de óxidos de hierro se emplean mezclas de  $H_2/H_2O$  ó de  $CO/CO_2$ .

### 1.1.3. Cinética de Reducción.

Después de discutir los procesos químicos en la reducción de hierro, así como las consideraciones termodinámicas es posible llegar a algunas conclusiones generales con respecto a los equilibrios de reacción. Sin embargo es necesario para un mejor entendimiento de los procesos considerar la cinética de las reacciones heterogéneas particularmente aquellas que ocurren a altas temperaturas.

Todas las reacciones pirometalúrgicas son reacciones heterogéneas que se llevan a cabo entre sistemas gas-sólido o metal líquido, gas-sólido u óxido metálico, óxido-metal y gas-óxido-metal. Aunque los mecanismos de estas reacciones tienden a ser complejos en muchos casos ha sido posible determinar el

proceso que controla la velocidad de transformación. En este momento surge la cuestión acerca del tiempo que habrá de transcurrir hasta la ejecución completa de las reacciones de reducción u oxidación.

Existen básicamente tres factores importantes en la interpretación del funcionamiento de un reactor pirometalúrgico los cuales son:

- a) La cinética de reducción de las partículas individuales.
- b) La distribución del tamaño de partícula.
- c) El patrón de flujo de partículas y fluidos.

El primero de estos factores ha ocupado la atención de la metalurgia extractiva por muchas décadas, mientras que la segunda ha recibido mayor atención en los años recientes.

Los efectos de los patrones de flujo y el mezclado en las velocidades de conversión de reactantes y en la facilidad de control y operación de reactores no está entendida completamente, pero gran cantidad de investigación se está llevando a cabo por metalurgistas de procesos y actualmente se ha obtenido gran cantidad de información.

#### 1.1.4. Modelos Propuestos para las Reacciones Gas-Sólido.

Se han propuesto varios modelos para describir la conversión de un reactante sólido; aquí se considerarán básicamente tres posibles situaciones.

- a) Si la partícula es no porosa y la reacción comienza en su superficie exterior, la cual está en contacto con el fluido, la superficie de reacción avanzará hacia adentro conforme la reacción se realiza, por lo que el área de la interfase metal-óxido va a disminuir conforme el proceso se lleve a cabo.

TIEMPO = 0

TIEMPO INTERMEDIO

TIEMPO =  $\tau$

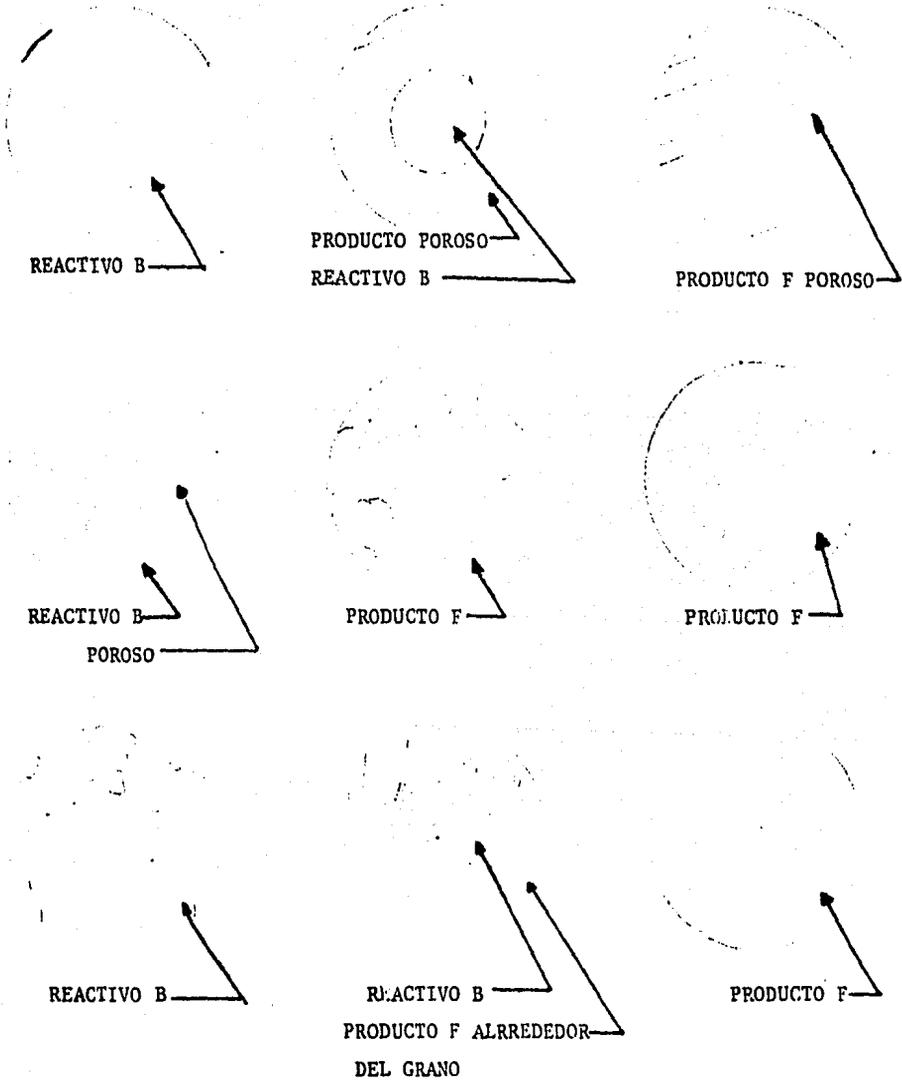


FIGURA 1.2 MODELOS PARA LAS REACCIONES GAS SOLIDO

a) PARTICULA DENSA b) PARTICULA ALTAMENTE POROSA c) PARTICULA POROSA

Una capa de producto se formará alrededor de un centro que se mantiene sin reaccionar, por lo que la reacción se va a realizar siempre en la interfase entre el centro sin reaccionar y el producto sólido.

b) Reactantes altamente porosos. El fluido puede alcanzar todas las partes de la partícula. No existe resistencia a la difusión del fluido hacia la partícula, con lo cual la concentración del reactivo en la fase fluida es el mismo que el que va a través de la partícula.

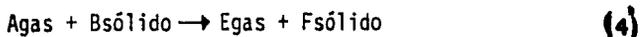
c) Reactante poroso - Pellets de mineral de hierro comercial que son preparados por aglomeración de granos no porosos, tienen porosidades del 30%, por lo que los poros en la partícula son lo suficientemente pequeños para crear un gradiente de concentraciones del fluido reactivo de la superficie al centro de la partícula.

Los modelos para las reacciones gas sólido se muestran en la Figura (12).

- Modelo para una partícula no-porosa.

La representación matemática para una partícula densa reaccionando en el área de interfase metal-óxido es relativamente simple y sirve como punto de partida para los modelos más complicados para partículas porosas.

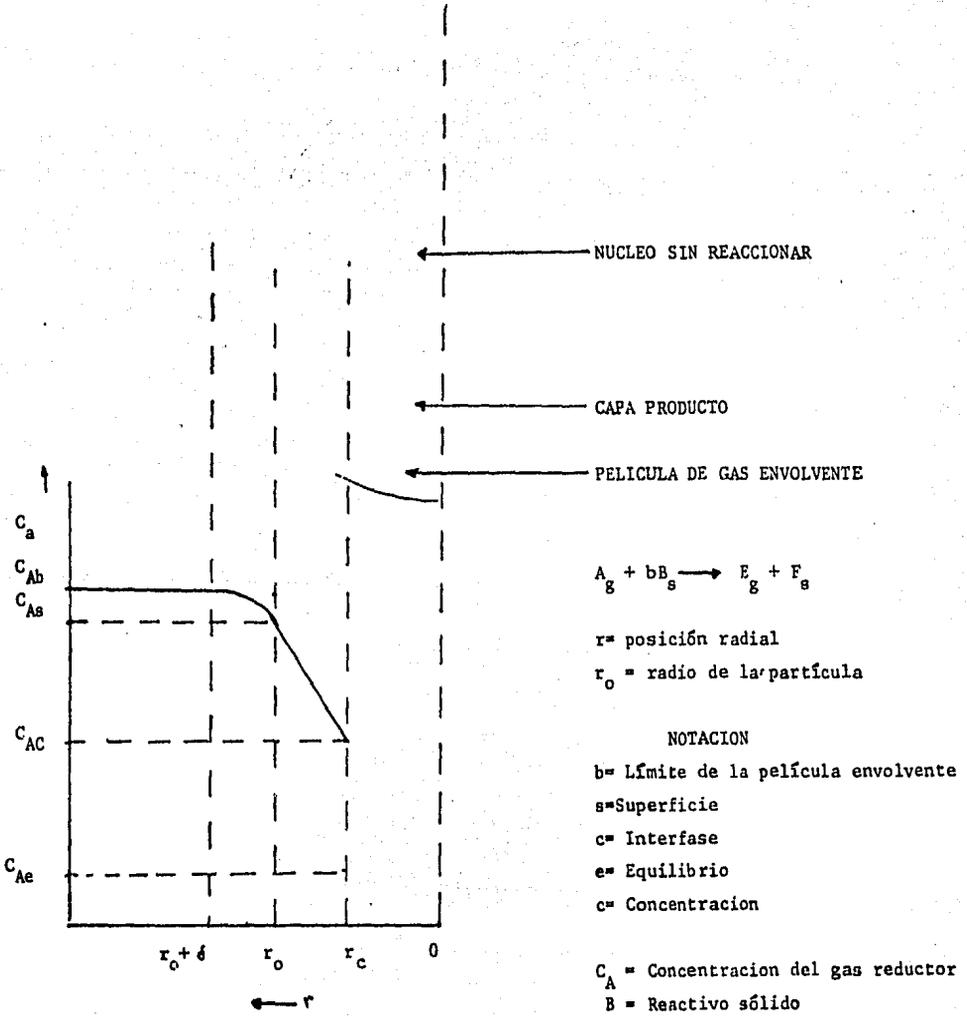
Considerando la reacción de la Forma:



La Figura (13) muestra esquemáticamente una partícula en reacción y el perfil de concentraciones para el reactivo gaseoso.

La reacción va a proceder de acuerdo con un número de pasos los cuales ocurren sucesivamente.

FIGURA 1.1 MODELO PARA UNA PARTICULA REACCIONANTE



El modelo considera que la partícula es esférica, la cual reacciona con el gas reductor de acuerdo con las siguientes etapas:

- a) Difusión del reactivo gaseoso A, a través de la película de gas que envuelve a la partícula hacia la superficie de ésta. La película de gas o capa frontera envolvente se formará siempre que una partícula sólida esté sumergida en un fluido a pesar de una agitación fuerte.
- b) Difusión de A, a través de la capa del producto poroso.
- c) Reacción química de A con el sólido B, en la interfase de reacción. En este paso están incluidos la adsorción del reactivo gaseoso en la superficie, reacción química y desorción de producto gaseoso de la superficie del sólido.
- d) Difusión del producto gaseoso E, a través de la capa producto hacia la superficie de la partícula.
- e) Difusión de E, a través de la película de gas hacia la corriente principal de gas.

En algunos casos pueden no existir uno de los pasos mencionados. Por ejemplo si no se forma producto sólido los pasos b y d no existen.

Cabe mencionar que cada una de las velocidades de los subprocesos debe expresarse en función de los mismos parámetros, para facilitar su comprensión y manejo; además es conveniente considerar alguna propiedad del sistema como la medida de la velocidad de cambio.

Este factor de velocidad es la fuerza promotora para el cambio y la termodinámica lo establece como el desplazamiento desde el equilibrio. Las fuerzas impulsoras más comunes son: gradiente de temperatura para transferencia de

calor, gradiente de concentración (en la misma fase) para difusión, y desplazamiento en concentración desde el equilibrio para reacción química.

Usualmente no se conoce la concentración de los materiales en posiciones intermedias, pero sí la diferencia total de concentraciones; así que es conveniente expresar la velocidad en términos de la diferencia total de concentración, la cual va ser la fuerza promotora para el proceso.

En la elaboración del modelo se hacen las siguientes suposiciones:

- La partícula mantiene su forma y tamaño durante la reacción.
- La reacción es isotérmica.
- Difusión equimolecular para el reactivo y los productos gaseosos.
- La velocidad de movimiento de la reacción de interfase es pequeña comparada con la velocidad de difusión de A, a través de la capa producto. Esto es válido si tomamos en cuenta que la densidad del gas en los poros es muy pequeña comparada a la del reactivo sólido.
- No existe región gaseosa entre el reactivo y el producto.

## 1.2. Ecuaciones de Balance de Materia en Reducción de Oxidos.

Para la reacción (4) se considera una partícula esférica compacta de cristales de óxido, por lo que la reacción se lleva a cabo inicialmente en la superficie de la partícula. Conforme la reducción progresa, átomos de oxígeno son removidos desde la red de óxido, formándose entonces un producto poroso metálico a través del cual las moléculas del agente reductor pueden avanzar y alcanzar la interfase de reacción. Esta interfase de reacción procederá hacia el centro de la partícula conforme la reacción progresa.

De acuerdo con este modelo, la reacción va a llevarse a cabo solo en la interfase de reacción y por lo tanto la velocidad de reacción debe ser proporcional al área interfaseal.

$$N_B \propto 4\pi r_0^2 \quad (5)$$

La velocidad de reacción química tiene un valor máximo cuando existe una mayor área superficial para la reacción que inicia en la superficie externa de la partícula, de aquí ésta va a decaer hasta cero cuando la reacción alcance el centro de la partícula. La resistencia debida a la difusión de la capa reaccionada obviamente es cero al inicio de la reacción y ésta comienza a incrementarse conforme la reacción en la interfase avanza hacia el centro de la partícula y el grueso de la capa producto se incrementa.

Si la densidad molar del reactivo sólido B es  $b$  moles/unidad de volumen sólido, de aquí:

$$N_B = \int_B \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3 \quad (6)$$

Considerando la ecuación (4) como una relación estequiométrica entre el gas reactivo A y el reactivo sólido B, en donde b moles de B son reaccionados por mol de A. Entonces la velocidad de conversión de B está dada por:

$$-\frac{dN_B}{dt} = -\frac{bdN_A}{dt} = -\frac{d}{dt} \left( \int_B \frac{4\pi}{3} r_c^3 \right) = 4\pi \rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (7)$$

donde  $\frac{dr_c}{dt}$  = velocidad de avance de la interfase de reacción hacia el centro de la partícula.

$r_c$  = radio de la partícula sin reaccionar.

$\frac{dN_B}{dt}$ ,  $\frac{bdN_A}{dt}$  = velocidad instantánea de reacción de las especies A y B en moles/seg.

Spitzer (3) ha derivado ecuaciones en las que se representan las resistencias involucradas en la reacción debidas a la transferencia de masa a través de la película gaseosa, difusión a través de la capa producto, y reacción química en la interfase. A continuación se analizan cada uno de estos casos y se obtiene una ecuación resultante para la velocidad de reacción. De aquí se podría concluir cual o cuales mecanismos controlan al proceso de reducción ya que en la base de los datos experimentales por si solos no dan la información suficiente para hacer la selección para encontrar el mecanismo controlante. Por lo consiguiente es necesario basarse en la forma de la función descrita por la ecuación derivada para cada uno de los posibles procesos que intervienen en la reducción de óxidos.

**CASO 1.** Para control de velocidad por transferencia de masa a través de la película gaseosa.

En este caso,  $Cas = Cac = Cae$  (ver Figura (1.3)) y la velocidad está dada por:

$$-\frac{dN_B}{dt} = b \text{ Kg } 4\pi r_0^2 (C_{Ab} - C_{As}) \quad (8)$$

En donde : Velocidad = Coeficiente de transferencia • Area • Fuerza Promotora.

$C_{Ac}$  = Concentración molar de A en la interfase producto/núcleo sin reacción.

Siendo  $C_{Ab}$  = Concentración molar de A en la fase gaseosa.

$C_{As}$  = Concentración molar de A del gas en la superficie de la partícula.

$K_g$  = Coeficiente de transferencia de masa a través de la capa o película gaseosa.

$r_0$  = Radio de partícula.

La eliminación de  $-\frac{dN_B}{dt}$  entre las ecuaciones 7 y 8 seguidas de una integración resultante entre los límites  $r_c = r_0$  a  $t = 0$  y  $r_c = r_c$  al tiempo  $t$  nos da:

$$b \text{ Kg } \int_A (C_{Ab} - C_{As}) \int_0^t dt = - \frac{\int_B}{r_0^2} \int_{r_0}^{r_c} r_c^2 dr_c \quad (9)$$

después de la integración se tiene:

$$t = \frac{\int_B r_0}{3b \text{ Kg } (C_{Ab} - C_{As})} \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (10)$$

de la ecuación (10) se encuentra que el tiempo para la reacción completa de la partícula ( $r_c = 0$ ) está dado por:

$$\tau = \frac{\int_B r_0}{3b \text{ Kg } (C_{Ab} - C_{As})} \quad (11)$$

Por lo tanto, el avance de la interfase expresada como una fracción del radio de la partícula, puede ser referida a la fracción de tiempo para la reacción completa ( $t/t_c$ ) como:

$$\frac{t}{\tau} = \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{r_o} \right)^3 \right] \quad (12 a)$$

En donde la razón  $\frac{r_c}{r_o}^3$  también expresa la fracción sin reaccionar del volumen de la partícula; de aquí se define la fracción de conversión  $X_B$  de la partícula reaccionante como:

$$\begin{aligned} X_B &= \left[ 1 - \frac{\text{masa B sin reaccionar}}{\text{masa (B) en la partícula original}} \right] \\ &= \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3} \pi r_o^3 \rho_B} = \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{r_o} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (12 b)$$

Por lo que la ecuación (12 a) puede ser escrita como:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (12 c)$$

CASO 2. Control por Difusión a Través de la Capa Producto.

En este caso  $C_{ab} = C_{as}$ ,  $C_{ac} = C_{ae}$  y la velocidad está dada por:

$$- \frac{dN_B}{dt} = b D_e 4 \pi r^2 \frac{dC_A}{dt} \quad (13)$$

donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectiva de gases a través de poros en la capa producto.

Se asume un estado pseudo-estable, siendo esto aplicable porque la velocidad de transporte de A es mucho mayor que la velocidad de movimiento de la interfase.

Se puede entonces integrar la ecuación (13) para la difusión de A a través de la capa producto asumiendo que  $\frac{dN_B}{dt}$  es constante.

Los límites de integración son  $C_A = C_{AS}$  en  $r_c = r_0$  y  $C_A = C_{AC}$  en  $r_c = r_c$ . Esto resulta en:

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{b \ 4 \pi D_e (C_{AS} - C_{AC})}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0}} \quad (14)$$

Ahora procediendo como en el caso 1, sustituyendo de la ecuación de conservación de la masa ec. (7) :

$$-\frac{dN_B}{dt} = -4 \pi r_c^2 D_e \frac{dr_c}{dt} = \frac{b \ 4 \pi D_e (C_{AS} - C_{AC})}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0}} \quad (15)$$

La integración de la ecuación (15) entre los límites  $r_c = r_0$  al  $t = 0$  y  $r_0 = r_c$  al tiempo  $t$  nos da:

$$b \ D_e \int_A (C_{AS} - C_{AC}) \int_0^t dt = -C_B \int_{r_2}^{r_1} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) r_c^2 dr_c \quad (16)$$

Integrando la ecuación anterior nos da:

$$t = \frac{\rho_B r_0^2}{6b D_e (C_{AS} - C_{AC})} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (17 a)$$

$$\zeta = \rho_B r_0^2 / 6b D_e (C_{AS} - C_{AC})$$

$$\frac{t}{\zeta} = 1 - 3 \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (17 b)$$

$$\frac{t}{\zeta} = 1 - 3 (1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (17 c)$$

### CASO 3. Control por Reacción Química.

En este caso  $C_{ab} = C_{as} = C_{ac}$ . Si se asume que la reacción es irreversible (constante de equilibrio alta) entonces  $C_{ae} = 0$ .

Para una cinética de primer orden la velocidad está dada por:

$$- \frac{dN_B}{dt} = b K_r 4 \pi r_c^2 C_{Ac} \quad (18)$$

Donde  $K_r$  = constante de reacción de velocidad. Sustituyendo  $dN_B/dt$  de la ecuación (3) e integrando entre los límites  $r_c = r_0$  a  $t = 0$  y  $r_c = r_c$  al tiempo  $t$ , nos da:

$$t = \frac{\rho_B r_0}{b K_r C_{Ac}} \left( 1 - \frac{r_c}{r_0} \right) \quad (19 a)$$

$$\tau = \rho_B r_0 / b K_r C_{Ac}$$

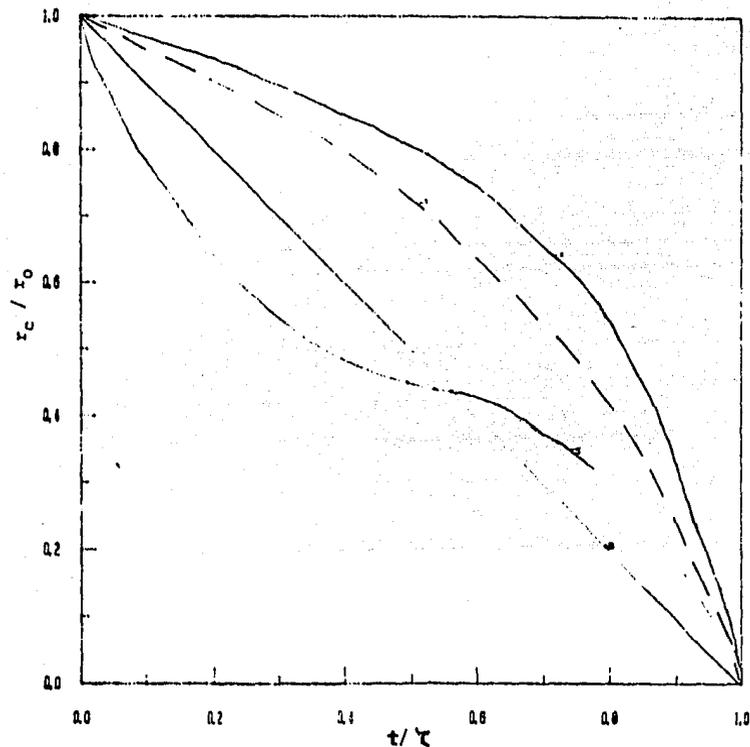
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{r_0} \quad (19 b)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (19 c)$$

La variación de la posición de la interfase adimensional y de la fracción  $B(X_B)$ , la cual permanece sin reaccionar con respecto al tiempo se muestran en las Figuras (14) y (15) respectivamente para los tres mecanismos controlantes. Se debe recordar que el tiempo para la reacción completa va a depender del tamaño de partícula y de los valores de los parámetros  $K_g$ ,  $D_e$  y  $K_r$ .

- Velocidad de reacción para partículas esféricas con contracción.

Fig. 1.4



Particulas contraidas  
Régimen de Stokes  
( eq. 24 )

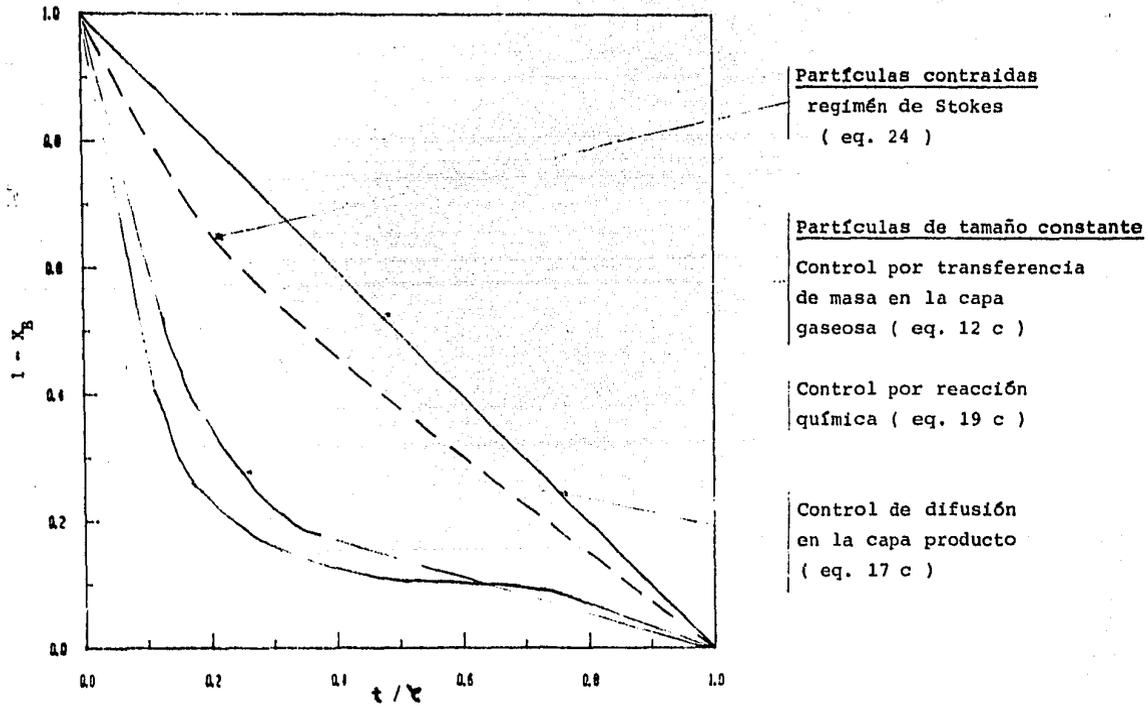
Particulas de tamaño constante  
Control por transferencia  
de masa en la capa  
gaseosa ( eq. 12 a )

Control por difusión  
en la capa producto  
( eq. 17 b )

Control por  
reacción química  
( eq. 19 b )

Desarrollo de la reacción de una partícula esférica envuelta en el fluido reductor medido en términos del tiempo para reacción completa.

Fig. 1.5



Desarrollo de la reacción para una partícula esférica envuelta en un fluido reductor medida en términos del tiempo para conversión completa.

Cuando el control es efectuado por la reacción química para la velocidad de reacción, el resultado es igual que para el de partículas en donde no existe contracción y las ecuaciones 19b y 19c son aplicables.

En el caso de control por difusión en la fase gaseosa, la resistencia de la película gaseosa va a depender de varios factores como son el tamaño y la forma de la partícula, propiedades del fluido y la partícula. Existen en la literatura varias correlaciones empíricas para estimar el valor del coeficiente de transferencia de masa  $K_g$ . Por ejemplo Ranz-Marshall (2) estableció una correlación para transferencia de masa de un componente de fracción molar ( $Y$ ) considerando una esfera sólida en un fluido y está dada por la forma:

$$Sh = \frac{K_g d_p Y}{D} = 2 + 0.69 Sc^{1/3} \quad Re^{1/2} = 2 + 0.69 \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left( \frac{d_p u_f \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Las variables involucradas son:

- $u$  = Velocidad de la partícula con respecto al fluido.
- $\rho$  = Densidad del fluido.
- $d_p$  = Diámetro de partícula.
- $\mu$  = Viscosidad del fluido.
- $D$  = Coeficiente de difusión en el gas.

En donde:

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu} = \text{Número de Reynolds}; \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \text{No. de Schmidt}$$

Los cuales son agrupaciones adimensionales.

Esta ecuación muestra que  $K_g$  variará con el tamaño de partícula. En general  $K_g$  se incrementará con la velocidad del gas y disminuirá con el tamaño de partícula.

De la ecuación (20) se observa que:

$Kg \propto 1/dp$  ; para  $u$  y  $dp$  pequeñas (régimen de Stokes).

$Kg \propto \sqrt{u/dp}$  ; para  $u$  y  $dp$  grandes.

Cuando una partícula de radio inicial  $r_0$ , ha sido disminuida hasta el tamaño  $r$ , es posible escribir:

$$dN_B = \int_B dv = 4\pi \rho_B r_C^2 dr_C$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -4\pi \rho_B r_C^2 \frac{dr_C}{dt} = b Kg 4\pi r_C^2 C_A \quad (21)$$

Para un régimen de Stokes (este régimen se considera cuando el número de Reynolds es menor de 0.1 el cual depende del diámetro de partícula) se obtiene que:

$$Kg \propto 1/dp$$

entonces:

$$\frac{Kg dp Y}{D} \approx 2 \quad (22)$$

Sustituyendo  $Kg$  de la ecuación (22) en la ecuación (21) e integrando la ecuación resultante se obtiene:

$$t = \frac{\int_B Y r_0^2}{2 b C_A D} \left[ 1 - \left( \frac{r_C}{r_0} \right)^2 \right] \quad (23)$$

$$\tau = \int_B Y r_0^2 / 2b C_A D$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{r_C}{r_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (24)$$

Las relaciones son mostradas gráficamente en las Figuras (14) y (15).

Se pueden desarrollar relaciones similares a las expuestas anteriormente para partículas de diferentes formas como cilindros o platos planos (Szekely et al (3) (4) y Levenspiel (5)).

El análisis es desde luego más complicado si se tienen partículas de forma irregular o si se consideran varios tipos de partículas (6).

### 1.2.1. Mecanismos que Controlan la Velocidad de Reacción en Reducción.

Control por difusión del gas.

Cuando hay un control por difusión, la reacción en la interfase presenta una resistencia despreciable al progreso de la reducción comparada con la contradifusión del gas reactivo y gas producto hacia la interfase o hacia ella a través de la capa producto de reducción. En este caso la reacción es más rápida en un principio, después cuando no existe producto en la superficie de la partícula ésta alcanza un mínimo hacia la mitad de la reacción y entonces se acelera nuevamente hacia el final de la reacción. Esto se observa en la Figura (1.6) en donde se muestra la variación de las resistencias con respecto al tiempo para la reducción de una esfera densa de óxido.

Si el reactivo es no-poroso como es el caso para la Figura (1.6) la capa externa estará completamente transformada después de un cierto tiempo y el espesor de la capa formada se incrementará hacia el interior de la partícula.

Control por Reacción Química.

En el caso en el cual la reacción química en la interfase presenta la mayor resistencia para la reducción, la concentración del gas reactivo será uniforme en toda la partícula y la reacción procederá a lo largo de toda ella.

En la Figura (1.2) se pueden observar las diferentes porosidades para una partícula esférica y que sirven como modelo para interpretar las reacciones gas-sólido.

Otra de las características de esta etapa, es el hecho de ser mucho más sensible a la temperatura que los pasos físicos, ya que ésta va a afectar a la constante de velocidad de reacción  $K_r$ , pudiéndose expresar este efecto por medio de una ecuación del tipo de Arrhenius:

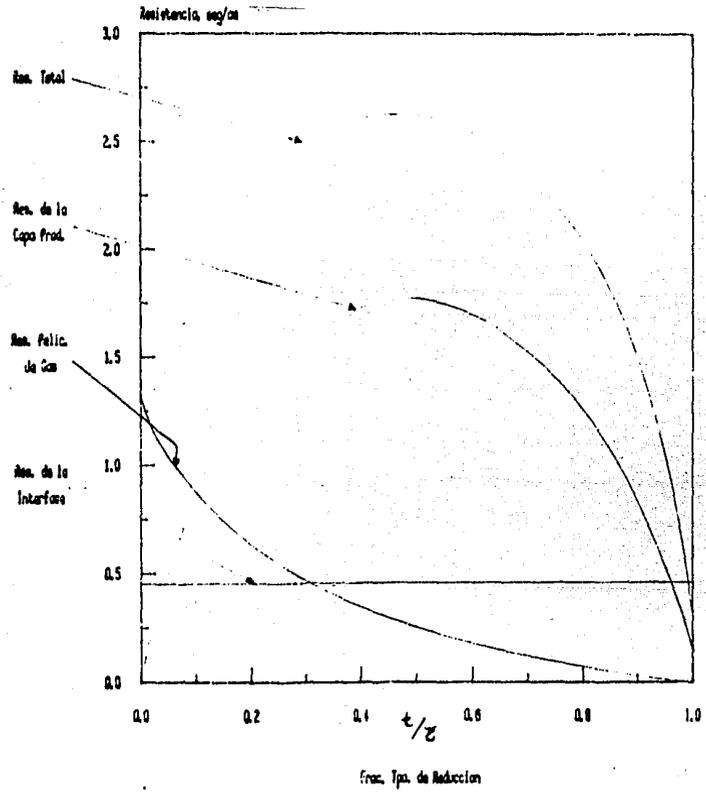
$$K_r = K_{r0} e^{-E/RT}$$

Donde  $K_{r0}$  es la constante de velocidad a una temperatura de referencia  $T_0$  y  $E$  es la energía de activación para la reacción.

En este caso de control por reacción química, si se grafica la razón de los radios de la fase sin reaccionar y del radio de la partícula ( $r_c/r_0$ ), contra la fracción de tiempo de reducción Figura (1.4) se puede observar que en el caso en el que no existen resistencia a la difusión a través de la película o capa de gas envolvente de la partícula y de la capa producto de la reacción, la interfase de reacción avanzará linealmente con respecto al tiempo hacia el centro de la partícula. Esto es fácilmente observable si se ve la forma de la ecuación (19b) para un control por reacción química.

Por otro lado para un control por difusión es claro que el tiempo para una reacción completa es proporcional al cuadrado del radio de partícula como lo muestra la ecuación (17). Esto se muestra también gráficamente en la Figura (1.4).

Fig. 1.6



VARIACION DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACION DE CADA CAPA PARA UNA PARTICULA DENSA

### 1.2.2. Determinación de la Etapa que Controla la Velocidad de Reacción.

Se han propuesto varias teorías para la determinación del paso controlante. Udy y Lorig (7) postulan que la etapa controlante es la difusión interna de vapor de agua desde la zona de reacción hasta la zona de flujo de los gases para la reducción de menas de hierro con hidrógeno. Esto quiere decir que, la etapa lenta de reducción es la contradifusión del gas reactivo y gas producto entre la zona de reacción y la corriente principal de gas.

Mucho del trabajo realizado actualmente en este contexto carece de definiciones adecuadas de las condiciones experimentales (8).

La técnica llamada convencionalmente termogravimetría consiste en medir el cambio en el peso de una partícula, como una función del tiempo a una temperatura y composición para un gas determinado. Esta técnica permite obtener los efectos que tienen la temperatura, el tiempo, el tamaño de partícula y la concentración del gas reactivo (presión parcial) en la velocidad.

Los datos cinéticos pueden ser comparados con las Figuras (1.5) y (1.4) para identificar el paso controlante de la velocidad de reacción.

Experimentos con diferentes tamaños de partículas pueden ser necesarios para la identificación del paso controlante. La técnica utilizada para el estudio de la reducción de los óxidos de hierro consiste en suspender una partícula esférica o cilíndrica en algún instrumento de medición de peso que esté contenido en un pequeño reactor tubular a la temperatura de reacción deseada; el gas reductor es entonces pasado a través del tubo a una determinada velocidad de flujo y así el cambio en peso de la partícula es registrado como una función del tiempo.

Un ejemplo de lo anterior se muestra básicamente en el trabajo hecho por McKewan (9) el cual encontró que para partículas esféricas de óxido la velocidad de reducción por unidad de área puede ser obtenida por medio de mediciones en la pérdidas de peso utilizando la siguiente expresión:

$$R = \frac{d\Delta W/A}{dt} = \frac{0.3 r_0 d_0 \{ (1 - (1 - W/W_0)) \}}{t}$$

$$= \frac{0.3 d_0 (r_0 - r)}{t} \quad (25)$$

En donde:

R = Velocidad de remoción de oxígeno en gr/cm<sup>2</sup>min.

r<sub>0</sub> = Radio inicial de las esferas de óxido, en cm.

d<sub>0</sub> = Densidad inicial del óxido, en gr/cm<sup>3</sup>

W<sub>0</sub> = Cantidad de oxígeno inicial en el óxido.

W = Cantidad de oxígeno en el óxido al tiempo t.

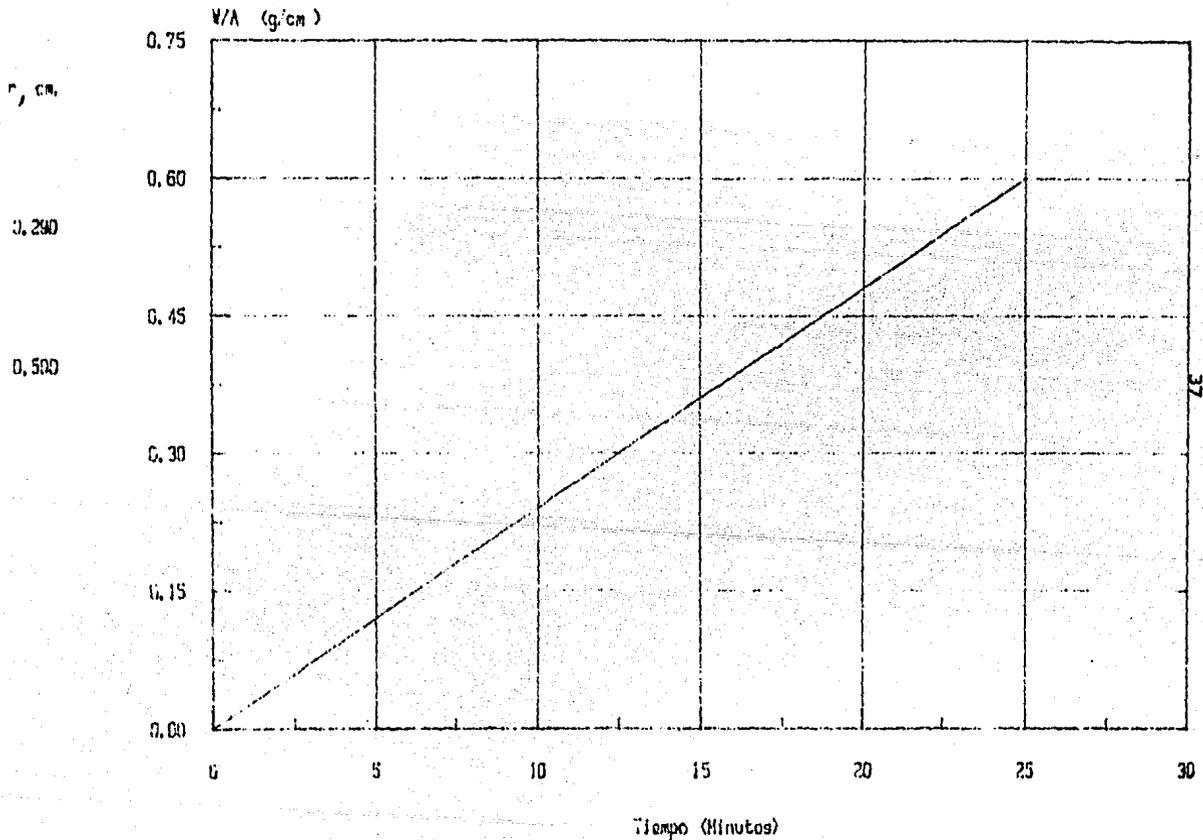
r = Radio del óxido sin reaccionar al tiempo t.

De la ecuación (25) se puede observar que la pérdidas de oxígeno del óxido por unidad de área de la reacción superficial es directamente proporcional al tiempo de reducción y el grosor de la capa de hierro crece linealmente con el tiempo de reducción.

Esta conclusión derivada de las consideraciones teóricas está confirmada por los datos experimentales como se muestra en la Figura (1.7) donde ΔW/A se grafica contra el tiempo para esferas de diferentes tamaños.

# Fig. 1.7 Reduccion de Esferas Sinterizadas

811 °C en H<sub>2</sub> a 0,97 Atm. (McKewan)



### 1.2.3. Aspectos Prácticos de la Reducción de Oxidos de Hierro con Hidrógeno.

Aquí, una vez más, se encuentra que el principal parámetro son las características del sólido; en este caso el espécimen de hierro y las principales variables a considerar son:

- Tamaño de partícula.
- Productos aglomerados (pelletizado y sinterización).
- Finos, (partículas de radio pequeño).

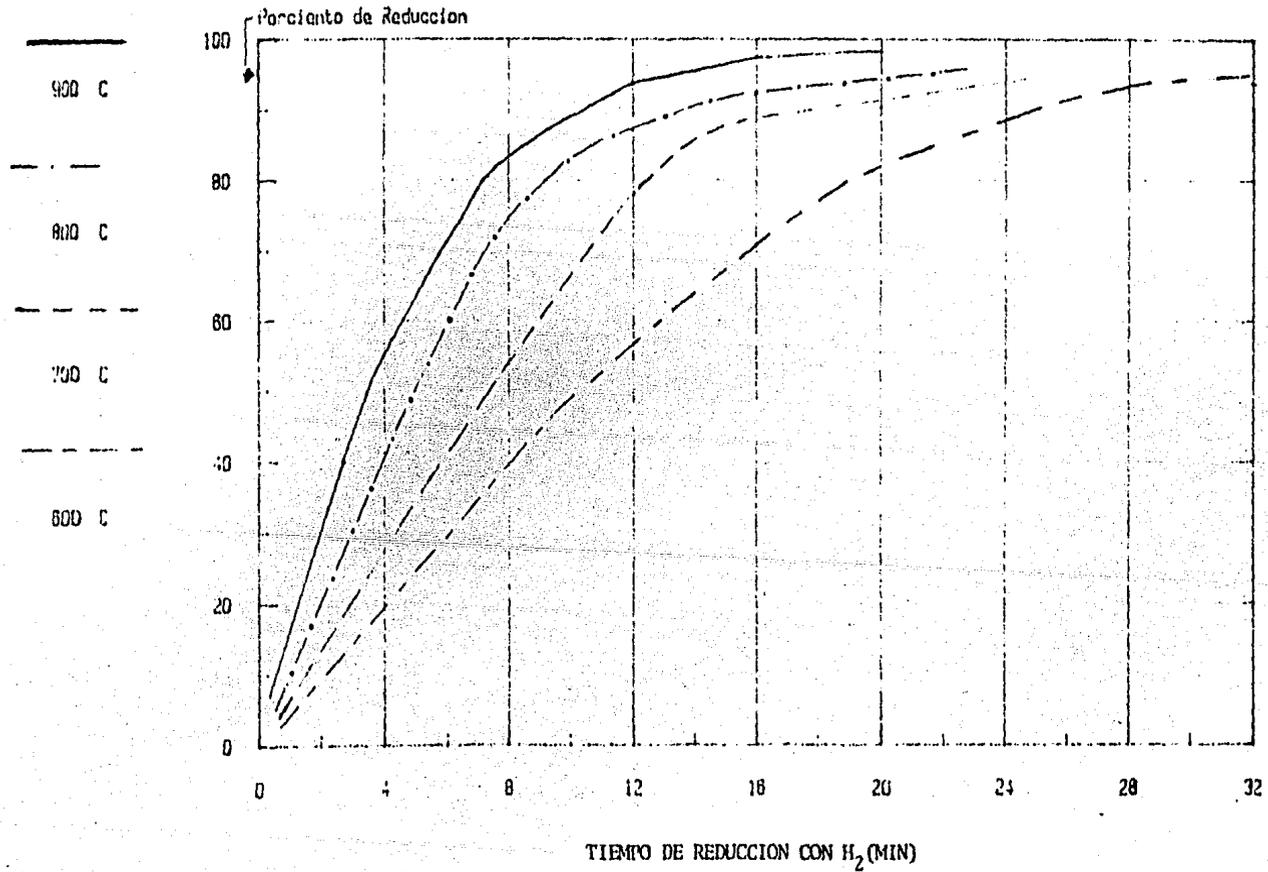
Las diferencias que resultan a este respecto en el comportamiento durante la reducción, que es llamado reducibilidad, pueden ser predichas inmediatamente. La reducibilidad está afectada en partículas por:

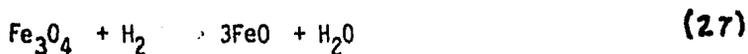
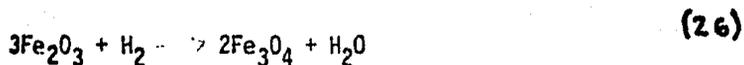
- El rango de tamaño de partícula del óxido.
- La porosidad o el área superficial específica.
- Mineralogía: los diferentes tipos de óxidos no son reducidos en la misma forma.
- Los constituyentes de ganga como la sílica, la alúmina, calcita, etc.

Otro parámetro importante es la temperatura. La Figura (1.8) presenta una curva típica de reducción para diferentes temperaturas. En ésta se puede observar el porqué es benéfico aumentar la temperatura en los procesos industriales de reducción. La búsqueda de nuevos métodos para producir hierro por la reducción directa de óxidos de hierro ha resultado en un gran número de estudios de los varios aspectos de esta reacción.

La forma más alta de oxidación para el hierro es la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la cual es reducida a hierro metálico a través de los óxidos intermedios, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y Wustita ( $\text{FeO}$ ) de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

FIGURA 1.8





Se observa que en todos los casos existe un flujo equimolecular de gas reactivo ( $\text{H}_2$ ) y gas producto ( $\text{H}_2\text{O}$ ) hacia dentro y fuera de la partícula.

#### 1.2.3.1. Datos Termodinámicos Experimentales Sobre la Reducción de Óxidos de Hierro.

De los datos termodinámicos previamente analizados el intervalo de temperaturas en el cual generalmente se efectúa la reducción de óxidos es entre 500 - 1000°C. Como también se observó, la temperatura tiene un efecto significativo en la energía libre como lo muestran las ecuaciones (1,2,3) de aquí, si estas ecuaciones de energía libre son combinadas separadamente con la formación de agua a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  el equilibrio  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  para los sistemas de dos fases Fe-FeO, FeO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron tabulados y los resultados se exponen en la Tabla (A).

TABLA A DE RELACION HIDROGENO-AGUA

<u>FASES</u>	<u>500°C</u>	<u>1000°C</u>
Fe-FeO	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 10/1$	2/1
FeO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	= 10/1	1/10
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 1/10 <sup>5</sup>	3/10 <sup>5</sup>

Con esto se puede demostrar que sobre este rango de temperaturas, el grado de utilización del hidrógeno como agente reductor puede ser virtualmente completado, antes de que se alcance el equilibrio del gas para el sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Para gas estacionario sin movimiento de flujo, la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a magnetita procederá prácticamente hasta la transformación total. Esto es obvio si se observa que la reducción correspondiente de hematita a magnetita no puede proceder topo-químicamente debido a la diferencia en estructura cristalina entre estos dos óxidos, por lo que la capa de magnetita se encuentra que es porosa, conteniendo muchas fisuras. El transporte de gases a través de la capa producto es mucho más fácil para el paso de reducción  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que en el paso  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ .

Por otro lado de la escala expuesta anteriormente, tan pronto como el gas contenga un exceso del 40% de vapor de agua, la reducción de Wustita a hierro no sería posible a  $1000^\circ\text{C}$ .

Con esto se muestra mediante los datos termodinámicos que la reducción parcial va proceder fácilmente, pero la reducción final a hierro va a necesitar de la renovación de la atmósfera gaseosa por medio de un flujo de gas reductor en la interfase gas-sólido.

En esta interfase va a existir una resistencia que afecta la velocidad de reacción, la cual va a ser minimizada incrementando la velocidad del gas.

Esto ha sido estudiado por algunos investigadores que han observado que la velocidad de reacción depende del flujo del gas reductor hasta una velocidad crítica arriba de la cual no tiene un efecto significativo en la velocidad de reducción.

De aquí que cuando se alcanza esta velocidad de flujo crítica el coeficiente de transferencia de masa a través de la zona de interfase de reacción alcanza un valor lo suficientemente grande como para asegurar que la difusión a través de esta interfase de reacción no va a controlar el proceso en sí.

Es ahora universalmente aceptado que, la reducción de óxido de hierro se realiza únicamente en la interfase entre las capas reducidas y sin reducir y de que esta capa es proporcional al área de interfase.

Esta aseveración se deriva básicamente del trabajo realizado por McKewan ( 9 ) quien mostró según la ecuación (25) inciso (1.2.2) que la velocidad de avance del frente o interfase de reacción es lineal con respecto al tiempo de reacción e inversamente proporcional al diámetro de partícula. La forma de la ecuación (25) muestra que la velocidad en la reducción de óxidos de hierro no está controlada por la difusión a través de la capa producto.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- F. D. Richardson and J.H. Jeffes J. Iron and Steel Inst. 1948 vol 160 pp 261-270
- 2.- Ranz W. E. and Marshall, W. R., Chem. Eng. Progress, --- 1952, 48, 141.
- 3.- Szekely, J. Evans, J. W. and Sohn, H. Y., "Gas solid -- reactions", Academic Press, 1976, 73-103.
- 4.- Szekely, J. and Sohn, H.Y., Trans. Inst. Mining. Met., - 1973, 82, C92.
- 5.- Levenspiel, "Chemical Reactions Engeneering" 2<sup>nd</sup> ed., -- John Wiley, 371.
- 6.- Bartlett, R.W. et W., Chem. Eng. Sci., 1973,28, 2179.
- 7.- Udy y C. Loring Trans Am. Inst. Mining Engees 1943, 154-162.
- 8.- Bradshaw A. V., Trans Inst. Min. Met. 1970, 79, C 281.
- 9.- Mckewan, W. M., Trans. Met. Soc. AIME, 1962, 224, 2.

## CAPITULO II COMPACTACION DE POLVOS.

## 2. GENERALIDADES.

La compactación es la técnica mediante la cual se somete una masa de polvo a una presión determinada, dentro de moldes adecuados, de tal manera que al sacarlo del molde posea consistencia y estabilidad dimensional (suficiente para su manipulación durante los procesos subsiguientes necesarios hasta llegar a tener la pieza sinterizada).

Existen varios métodos para lograr la consolidación de metales en polvo, los cuales se llevan a cabo bajo la aplicación de presión o sin ella.

- |                              |   |   |
|------------------------------|---|---|
|                              | 1. Prensado unidireccional.                 | { a) Prensado de acción simple.<br>b) Prensado de doble acción. |
| Métodos aplicando presión.   | 2. Prensado isostático.                     |   |
|                              | 3. Prensado explosivo.                      |   |
|                              | 4. Prensado para rolado, forja y extrusión. |   |
| Métodos sin aplicar presión. | 1. Compactado vibracional.                  | { 2. Sinterizado en moldes con polvo suelto.                    |
|                              | 2. Sinterizado en moldes con polvo suelto.  |   |

Los factores que determinan la selección del método para realizar la compactación son: tipo de polvo, material, forma y tamaño de las partículas, compactabilidad y prensabilidad.

Para lograr dimensiones finales adecuadas es necesario tomar en cuenta el diseño de las cavidades que conforman las matrices, así como los materiales de los que se fabrican para el proceso al cual se destinan, según el intervalo de presión al que se somete el material en polvo y la forma y tamaño de la pieza.

Las tolerancias más aceptadas para objetos producidos mediante técnicas de metalurgia de polvos después de sinterizado se limitan a 0.2% por pulgada de longitud en dirección perpendicular, y de 0.3 al 0.5% en dirección paralela a la dirección de prensado. Estos límites se reducen aún más cuando las piezas se someten a un ciclo de reprensado.

Estas tolerancias son fáciles de alcanzar gracias al equipo y técnicas desarrolladas a lo largo de la experiencia aplicada en este campo. Y es por estas razones que las técnicas aplicadas a la metalurgia de polvos justifica el aparente mayor costo de producción. Además es importante hacer notar que las operaciones de maquinado se reducen o eliminan completamente y no se requiere de técnicos especializados para la operación del equipo. Aunque sí, un ingeniero en el diseño y selección de materiales y formas.

En este capítulo se usarán términos que sintácticamente parecen sinónimos pero a los cuales se les ha diferenciado con un carácter técnico específico, por lo que a continuación se define compactabilidad, prensabilidad y relación de compresión (1).

1. Compactabilidad. Se define para un polvo metálico como la habilidad para retener la estabilidad en forma y aristas de los cuerpos moldeados bajo la menor presión posible. Varía según la forma de la pieza, la técnica de prensado y la fluidez. Se expresa en términos de la densidad y la presión aplicada.

2. Prensabilidad. Se define como la densificación alcanzada por una masa de polvo que ha sido comprimida bajo diferentes presiones y se expresa como un porcentaje de la densidad teórica; depende fundamentalmente de la condición de la partícula.

Se considera como condición de la partícula al resultado en características obtenidas por el proceso de fabricación. Estas son estado de oxidación superficial, dureza, tratamientos térmicos, tamaño y forma.

3. Razón de Compresión. Es una relación adimensional entre la densidad del polvo suelto y la densidad del polvo compacto para una misma presión dada.

### 2.1. Teorías de Compactación.

El proceso más importante en el mecanismo de compactación es la formación de áreas de contacto. Estos puntos son el producto de etapas sucesivas durante la aplicación de presión, las cuales pueden surgir ya sea por fusión, entre lazamiento de partículas o adhesión. Si bien estas teorías se han separado para su estudio, se puede considerar que en los procesos reales se hayan involucradas todas.

Entrelazamiento de partículas. Se consideran partículas de superficie rugosa y forma irregular, como caso ideal, sometidas a una presión y confinadas dentro de un molde. La presión se selecciona entre un intervalo determinado tal que deforme las partículas pero que no exceda el límite plástico del material considerado, evitando así la fractura. Bajo esta fuerza externa las partículas se deslizan entre sí y se acomodan tridimensionalmente hasta ocupar la mayoría del espacio disponible, formando varios puntos de contacto partícula - partícula, de manera que al relevar el esfuerzo aplicado, la pieza posea una alta compactabilidad.

Se considera que una partícula de forma irregular es el caso ideal, porque esta superficie favorece el anclaje entre partículas, lo que confiere a la pieza la razón de compresión deseada.

**Unión por fricción.** Al aplicar un esfuerzo mecánico a una masa de polvos dentro de un molde se generan fuerzas de fricción provocadas por el deslizamiento entre los diferentes materiales involucradas en el proceso, (las cuales se detallan en el inciso (2.3)). Estas fricciones provocan la fusión del borde de grano y son estas zonas calientes donde las partículas se adhieren.

**Adhesión.** Cuando las partículas se acercan a una distancia menor de 50 nanómetros una de otra ocurre adhesión debido a la captura de valencias de superficie libres y fuerzas electrostáticas de Van der Waals. Este efecto es más notorio en partículas que se encuentran finamente divididas y es posible comprobarlo en métodos de molienda, donde ya no es posible una mayor separación de partículas, ya que éstas están fuertemente adheridas por estas fuerzas.

Durante la compactación y por sus diferentes etapas, las tres teorías están presentes, donde los puntos preferenciales de adherencia y unión son las asperezas de pequeño radio de curvatura en la superficie de las partículas.

## 2.2. Etapas de Compactación.

La relación entre la presión aplicada a un polvo dentro de un molde y la densidad del compacto resultante tiene gran importancia en investigaciones prácticas y teóricas en el campo de prensado en frío. La densificación o empaquetamiento es el resultado de varios procesos que para su estudio se separan en las siguientes etapas: ( 2 ).

1a) Se llenan espacios entre partículas grandes por partículas de menor tamaño.

2a) La presión aplicada se usa en vencer las fuerzas de fricción entre las partículas y entre las partículas y las paredes del molde. En esta etapa hay un deslizamiento y rotación mutua de partículas, así como el rompimiento de puentes o bóvedas.

3a) En esta etapa hay un aumento en la superficie de contacto como consecuencia de la deformación del volumen de las partículas en las zonas de contacto. En forma progresiva va disminuyendo el movimiento entre partículas y con posterior aplicación de presión las partículas ya deformadas plásticamente aumentan su resistencia a deformaciones subsiguientes.

Por lo que a una presión dada se ha llegado al máximo en prensabilidad.

Estas etapas representan los diferentes grados de deformaciones mecánicas que endurecen la superficie de la partícula y provoca tensiones en todo el volumen del compacto en verde.

En la Figura (2.1) se muestra un modelo de las etapas de compactación por prensado.

### 2.3. Fuerzas de Fricción Durante Compactación.

El carácter de la superficie determina las fuerzas de fricción que aparecen durante el proceso de compactación entre partícula y partícula. El proceso de fabricación determina la forma y textura de la superficie. Los diferentes tipos de fuerzas de fricción son:

**Fricciones entre partículas.**

**Fricción entre el punzón móvil y las paredes de la matriz.**

**Fricción entre las partículas y las paredes de la matriz.**

**Fricción interna entre las partículas durante la deformación.**

Los factores que afectan las pérdidas por fricción durante compactación son un problema, que en casos extremos representa hasta 3/4 partes de la presión aplicada. Estos factores son:

- Coeficiente de fricción entre el material del polvo y el del molde.
- Cantidad de partículas, que es función del tamaño y forma de las partículas.
- Acabado de la superficie de la matriz y punzones.
- Velocidad y tiempo de aplicación de la presión.

Para reducir las fuerzas de fricción se usan lubricantes que se añaden del 0.2% al 1% del peso total de polvo, el cual aumenta un poco la compactabilidad del polvo, reduce la presión necesaria para expulsar la pieza del molde, ayuda a eliminar grietas y densidad heterogénea en el compacto en verde.

También se puede lubricar la superficie de los punzones y matriz y el efecto es más notorio. Estos lubricantes suelen ser compuestos orgánicos que se queman en las etapas primarias de sinterizado y se condensan en las partes frías del horno.

Sin embargo, los lubricantes penetran parcialmente en la masa de polvo y producen residuos carbonosos, gases contaminantes ya posibles, compuestos oxidados que afectan las propiedades químicas, físicas y mecánicas del compacto.

#### 2.4. Diseño y Materiales para Matrices y Punzones.

Para la fabricación de matrices y punzones se usan aceros al Cr-Ni, al W o al Mn templados y rectificadas Tabla (B) (Ref. 3).

TABLA B

	COMPOSICION (% en peso)								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co	Otros
ACEROS PARA HERRAMIENTA ALTA ALEACION		0.30							
	1.65		0.5	13.0	0.7	0.3			
	2.10			13.0		4.0	1.4		
ACEROS DE ALTA VELOCIDAD.	1.20			4.5		3.8	13.5		
	0.83			4.0	5.0	1.9	6.5		
	0.82			4.8		1.6	20.0	10.5	
	1.20			4.5	3.5	3.0	10.0	10.0	
CARBUROS CEMENTADOS									6-12 balance WC

En el diseño se debe considerar un espacio libre entre el punzón y la pared del molde, el cual debe ser lo suficientemente reducido para evitar la expulsión del polvo al levantar el punzón, pero debe permitir el escape del aire al comprimir. Este espacio generalmente es de una micra. Todas las superficies en contacto con el polvo deberán estar pulidas a espejo con objeto de reducir el frotamiento de las partículas con las paredes.

En el caso de compactación de matriz cerrada la distribución de presión no es homogénea. Las partes que se encuentran más cerca de los punzones quedan mejor prensadas que las restantes.

Para evitar las posibles irregularidades del cuerpo metálico que puedan producirse por esta razón las dimensiones del molde o matriz se elegirán de tal forma que se prensen capas del menor espesor posible. Además Kieffer y Hotop (4) citan que es más difícil llenar cavidades angostas y muy largas.

Para materiales que tienen un tiempo de fluidez muy largo es necesario diseñar cavidades anchas y de poca altura ya que podrían quedar espacios sin llenar y creación de bóvedas.

## 2.5. Influencia de las Características del Polvo Durante la Compactación.

La resistencia de los compactos en verde resulta principalmente de la unión de las irregularidades sobre las superficies de las partículas. Para partículas con superficie específica grande, es decir pequeñas o de superficie rugosa se obtiene buena compactabilidad, sin embargo en el primer caso aumentan las fuerzas de fricción y en el segundo se crean porosidades.

Los polvos que tienen baja densidad aparente requieren un ciclo mayor de compresión y cavidades más profundas para producir un aglomerado de dimensiones y densidad determinadas. La tendencia del comprimido a contraerse durante el sinterizado parece disminuir al aumentar la densidad aparente. El efecto en fluidez es similar.

Una forma efectiva de incrementar la densidad aparente es eliminar los espacios entre las partículas añadiendo partículas más pequeñas originando el efecto de empaquetamiento intersticial. Se ha encontrado que entre un 50% y 70% de mezcla producen mejores resultados Figura ( 2.2). Se hace notar que ni las partículas más pequeñas pueden ocupar todo el espacio disponible y dependiendo de la fluidez del polvo estos pueden acomodarse en forma uniforme o no fluir creando bóvedas y puentes origen de las porosidades.

La densidad aparente y la fluidez de un polvo es en orden decreciente según su forma, para a) partículas esféricas, b) partículas redondeadas, c) irregulares y d) dendríticas, Figura ( 2.3). Esto se debe a que las fuerzas de fricción son menores en partículas esféricas. Las partículas pequeñas fluyen más rápido que las grandes hasta una medida en la cual por fuerzas electrostáticas no fluyen, Figura ( 2.4).

En el proceso de prensado es importante que la presión se aplique en forma ininterrumpida y uniforme. Si la velocidad en la aplicación de presión varía, provoca una estructura con capas de diferentes densidades. Si la velocidad seleccionada es muy alta, impide que el aire que se encuentra entre las partículas pueda escapar originando porosidades. En general, la densidad en verde del compacto aumenta con la aplicación de presión Figura ( 2.5).

Los efectos de las características de un polvo en la transmisión de presión, considerando su dureza, es que los polvos suaves transmiten más presión que los duros y en atención a su tamaño, las partículas pequeñas transmiten más presión que las gruesas, logrando mejor prensabilidad Figura ( 2.6).

La compactabilidad de una masa de polvos depende fuertemente de la plasticidad de las partículas, la cual va aumentando a medida que la aplicación de presión aumenta. Bajo la acción de un esfuerzo, las partículas se deforman y ocurre un endurecimiento, además de la creación de tensiones en el volumen total impidiendo la densificación.

Otro factor importante es la composición química de las partículas, puesto que la deformación de películas o inclusiones de óxidos tienden a disminuir la plasticidad, impidiendo la unión metal-metal y disminuyendo los puntos de contacto.

Estos compactos en verde se someten en una etapa posterior a un ciclo de sinterizado durante el cual se pretende aumentar la densificación de éste. En la Figura ( 2.7 ) se pueden apreciar los cambios más significativos que por obra de la temperatura se generan durante el sinterizado y son: disminución de la porosidad y por lo tanto aumento en la densidad, aumento en la resistencia mecánica y en el tamaño de grano.

Sin embargo se debe considerar la forma de la partícula ya que las partículas esféricas tienen buena compactabilidad, porque las fuerzas de fricción son pequeñas pero los puntos de contacto son menores, lo cual influye al momento de sinterizar, ya que comparando compactos de partículas de forma irregular con otros de partícula esférica en iguales condiciones de densidad en verde, se logran mayores densidades de sinterizado para las partículas irregulares.

Este mismo efecto se aprecia en compactos formados a partir de partículas grandes, que después de lograr una densificación en verde dada, ésta disminuye al sinterizar, Figuras (2.8-2.9).

Los compactos que han sido prensados a muy altas presiones disminuyen su densidad con la temperatura de sinterizado porque se relevan los esfuerzos ocasionados por la deformación y entonces el tamaño de grano crece, Figura (2.7).

Se espera que los polvos correctamente reducidos, recocidos y por tanto blandos de forma de partícula irregular, de tamaños mezclados en una proporción adecuada queden más compactos, Figuras (2.10-2.11-2.12).

Para hacer posible la expulsión de la pieza prensada se aplican presiones considerables en una dirección, la cual en la mayoría de los casos es contraria a la dirección de compactación. Muchas veces en el cuerpo prensado existen zonas de densidad heterogénea, y en el momento en que parte del acuerdo prensado abandona el molde tiende a dilatarse, mientras que el resto aún está retenido dentro del molde; por esta razón en el transcurso de la expulsión se producen grietas. Por esto se recomienda sacar el compacto en un solo paso.

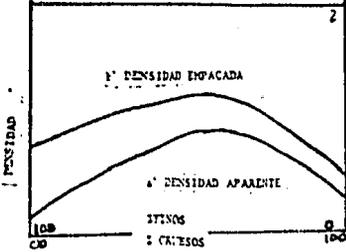


Fig 2.2 Densidad en función del tamaño de partícula

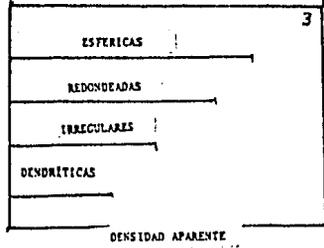


Fig 2.3 Densidad aparente y fluidez en función de la forma de la partícula

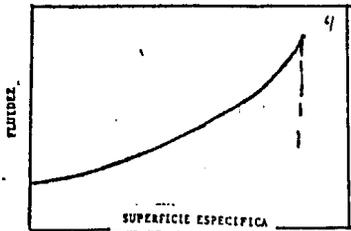


Fig 2.4 Fluidez en función de la superficie específica

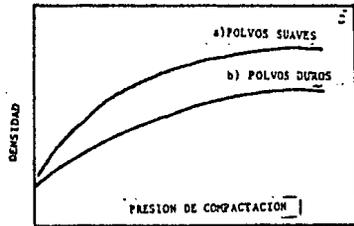


Fig 2.5 Compactación en función de la dureza de las partículas

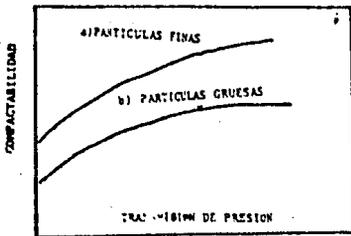


Fig 2.6 Compactabilidad en función del tamaño de la partícula

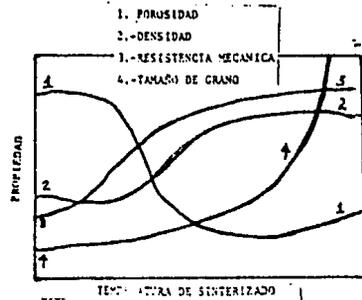


Fig 2.7 Diferentes propiedades en función de la temperatura de sinterizado

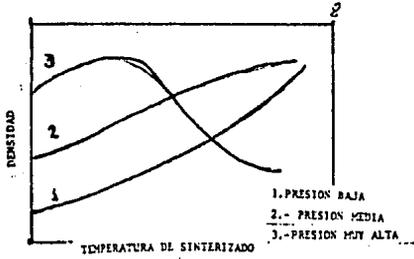


Fig 2.8 Densidad en función de la temperatura de sinterizado a varias presiones

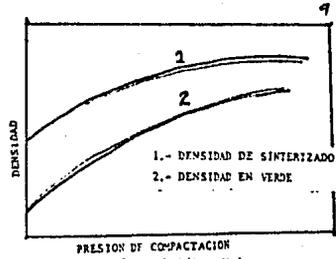


Fig 2.9 Densidad en función de la presión de compactación

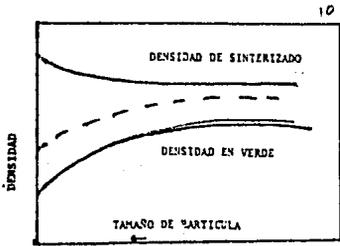
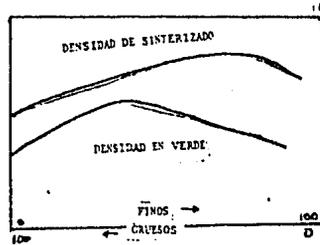


Fig 2.10 Densidad en función del tamaño de partícula



2.11 Densidad en función de la mezcla de tamaños de partículas

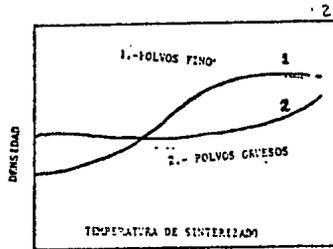


Fig 2.12 Densidad en función de la temperatura de sinterizado

Existe un proceso secundario de densificación que consiste en prensar dos veces el compacto, que puede ser con aplicación subsiguiente de presión o reprensado después de sinterizar. En este caso se deberán tomar en cuenta las dilataciones y contracciones del material en todas las etapas anteriores.

#### 2.5.1. Teoría de Porosidad.

El efecto de la porosidad sobre la densificación del material es muy importante. La creación de poros surge durante la compactación, permanece durante el sinterizado y la que queda después de estos procesos es la llamada residual.

En muchos casos la aparición de porosidades no es del todo despreciables, como en el caso de la fabricación de filtros, por lo que más que eliminarla se desea controlarla, mediante el estudio de los mecanismos por los cuales se generan.

Se distingue entre dos tipos de poros, aquellos que están interconectados mediante canales se llaman poros abiertos y cuando quedan encerrados en el interior de un material son llamados cerrados. Se suponen dos tipos de nucleación de poros que son homogéneos, es decir a partir del mismo material y heterogéneos. En este último caso los poros crecen a partir de impurezas o de estados de tensión creados durante la compactación.

Muchas de las mediciones necesarias en la descripción de porosidades tales como volumen total de poros, cantidad y distribución de poros abiertos y cerrados dentro del grano y en los límites de grano, naturaleza química de la superficie y posición de acuerdo con la geometría del espécimen, son parámetros poco conocidos, los cuales sumados a la complejidad de forma y limitaciones de los métodos experimentales imposibilitan su estudio mediante este camino.

De estudios empíricos se sabe que la formación de las porosidades dependen fuertemente de los procesos de fabricación del polvo de los cuales resulta el tamaño y forma de las partículas.

Se conocen dos mecanismos mediante los cuales se puede alterar el volumen de un compacto que son: primero, flujo de masa tales como viscoso o plástico y segundo, difusión volumétrica con sumideros internos de los defectos difusivos. Existen otros dos mecanismos, los cuales solamente alteran la superficie del sistema, sin contribuir a la densificación de la masa total. Estos son evaporación de las partes convexas del sistema y condensación en las cavidades y segundo difusión superficial.

Para el estudio teórico de las porosidades en compactos se ha recurrido a modelos de forma bien definida, siendo el modelo más simple de un poro una cavidad cilíndrica en un cuerpo infinitamente largo. Este modelo se estudia con tubos capilares de vidrio pyrex.

Si suponemos que el flujo viscoso es el mecanismo predominante en el colapso de poros entonces el radio ( $r$ ) de los poros cilíndricos en función del tiempo ( $t$ ) se representa por la siguiente función.

$$r = r_0 - \frac{\gamma' t}{2 \eta} \quad (1)$$

en donde:

$r_0$  = Radio inicial

$\gamma'$  = Tensión superficial.

$\eta$  = Viscosidad del material que fluye.

En esta ecuación se puede apreciar que si la viscosidad aumenta, el colapso de poros es tan lento que para cualquier proceso práctico se puede considerar como porosidad residual.

Si se impide este aumento en viscosidad los poros se cerrarán completamente al tiempo  $T_c$  según:

$$t_c = \frac{\gamma V C_0}{\gamma^2} \quad (2)$$

Si suponemos que el mecanismo predominante es la difusión volumétrica mediante la cual se rigen casi todos los metales y sistemas oxidados se toma en cuenta que el gradiente de vacancias bajo las superficies curvas de una cavidad las obliga a emigrar hacia el interior del sistema considerado. Estas vacancias se reemplazan por átomos que difunden en dirección opuesta hasta que la cavidad se llena. Ichinose y Kuczynski ( 5 ) han demostrado que solo cuando las vacancias son aniquiladas en los límites de grano o difunden a través de ellos hacia la superficie, ocurre un aumento en la densidad del compacto. De acuerdo con esta teoría la tensión causada por la curvatura de la cavidad es suficiente para promover el movimiento de las dislocaciones y un colapso gradual de los poros.

El modelo teórico desarrollado por Kuczynski se basa en difusión volumétrica como mecanismo en el colapso de poros y en el cual emplea tres tubos de cobre enrollados entre sí, de este modo asegura la presencia de un poro cilíndrico de radio ( $r$ ) y longitud mucho mayor que su diámetro. La concentración de vacancias alrededor de este poro es:

$$\Delta C = \frac{\gamma V C_0}{RT r} \quad (3)$$

$C_0$  = Concentración en equilibrio de vacancias bajo una superficie plana.

$\Delta$  = Tensión superficial.

$V$  = Volumen atómico.

$R$  = Cte de gases.

$T$  = Temperatura absoluta.

En este modelo se considera que los límites de grano que intersectan la cavidad funcionan como sumideros de vacancias, las cuales se mueven por un gradiente de concentración  $\Delta C/r$ . Este movimiento es proporcional a la magnitud en el colapso de poros ya que el flujo de vacancias a través de una superficie cilíndrica por unidad de longitud es:

$$- 2 \pi r D' \frac{\Delta C}{r} \quad (4)$$

donde  $D'$  es el coeficiente difusivo de vacancias.

Como  $C_0 D' = D$  coeficiente de autodifusión, el flujo es:

$$- 2 \pi D \frac{\Delta C}{r}$$

La razón en el colapso de poros es:

$$\frac{d(r^2 \pi)}{dt}$$

Lo cual igualando y después de integrar nos da:

$$r^3 = r_0^3 - \frac{3 \gamma' V D}{RT} t \quad (5)$$

De modo que al tiempo  $t_c$  los poros se cerrarán completamente según:

$$t_c = \frac{r_0^3 RT}{3 \gamma' V D} \quad (6)$$

### 2.5.2. Porosidad Residual.

Como se vió anteriormente si se eliminaran los límites de grano mediante algún proceso como pudiera ser el de recristalización secundaria, siempre existiría una parte de porosidad residual.

Se sabe que el crecimiento de grano es inhibido en materiales normales por

Las inclusiones dispersas, de modo que en los compactos en polvo las inclusiones que anclan a los granos son los poros. En los procesos de sinterización se tienen dos procesos que compiten entre sí, uno es la rapidez en que los poros se cerrarán hasta un valor crítico y el otro es el crecimiento de grano.

Rosi et al ( 6 ) han estudiado el caso de recristalización secundaria y encontraron que el crecimiento del grano se controla por difusión en el límite de grano. En los metales puros los granos gruesos crecen por transferencia de átomos de los granos pequeños a través del límite de grano hacia los grandes. En compactos porosos el límite de grano se encuentra anclado por los poros y este no se mueve hasta que los poros hayan disminuido en tamaño. El problema que se presenta en compactos reales es que los poros son de diferentes tamaños y formas; a medida que el sinterizado progresa los cuellos entre partículas adyacentes crecen. Los límites de grano formados en los cuellos se encuentran anclados ya que su desplazamiento hacia el centro de la partícula aumentaría el área del límite de grano y consecuentemente su energía. Esto demuestra que los granos no pueden crecer hasta que los poros han adquirido una forma esférica, proceso llamado de esferoidización.

La consecuencia más relevante en la desuniformidad de los poros es que los poros grandes funcionan como sumideros de vacancias, que son emanadas de los pequeños; de modo que el flujo de vacancias es inversamente proporcional al radio del poro. Los poros con un radio de curvatura apreciablemente grande puede aumentar en tamaño como resultado de la condensación de vacancias originadas de pequeños poros del medio circundante.

La temperatura a la cual el grano crece en forma desmedida en comparación

del tiempo que se usó para sinterizar es la llamada temperatura Sauerwald  $T_s$ , la cual es de  $2/3$  a  $3/4$  de la temperatura de fusión del metal. Arriba de esta temperatura no se logrará mayor densificación del material.

### 2.5.3. Porosidad Durante Compactación.

La razón principal, por la que se pudieran originar porosidades en un compacto es que al momento de aplicar la presión se quedara aire atrapado entre las partículas, ya que los pistones y caras del molde sellan el compacto antes de que el aire pueda escapar. Este efecto es más marcado para partículas finas.

Para lograr mayor compactabilidad es deseable que las partículas sean de superficies rugosas y de tamaño pequeño.

Porosidad durante sinterizado.

En realidad esta es la etapa más importante del proceso, ya que de ésta dependen las propiedades finales de la pieza. Este proceso se realiza a temperaturas cercanas al punto de fusión donde la movilidad atómica aumenta y los procesos difusivos se vuelven más rápidos. De los modelos establecidos anteriormente se concluye que la densificación ocurre cuando las vacancias que llegan a los límites de grano se acumulan, colapsan y se reemplazan por planos de átomos. La difusión de vacancias hacia las regiones intergranulares se promueve por el gradiente de concentraciones de vacancias ecuación (2.3), debido a que existe una alta densidad de estas en la red cristalina alrededor del poro cerrado.

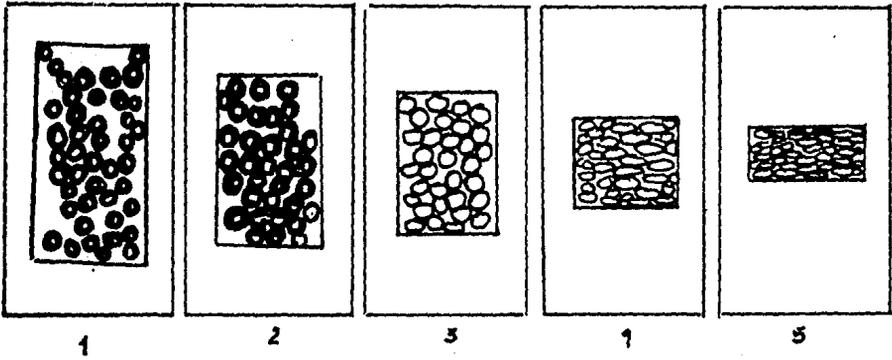
Las características de las partículas de polvo mencionadas en el Capítulo (IV) se toman en cuenta, ya que la velocidad de densificación durante el

sinterizado aumenta al disminuir el tamaño de la partícula, el tamaño promedio de los poros disminuye y la distribución de los poros es más dispersa.

Cuando se usan tiempos cortos de sinterizado en materiales de partículas pequeñas resultan cristales de menor tamaño que los formados por partículas mayores, pero para tiempos de sinterizado largos la esferoidización de poros pequeños en los materiales de partículas finas se realiza más rápido y la efectividad de los poros en llegar al límite de grano disminuye, provocando un crecimiento excesivo en los granos.

Se puede generalizar que los polvos finos tienen densidades menores en el sinterizado, pero con una distribución de porosidades más dispersa que las partículas gruesas, y que las partículas de forma irregular o microporosas como las producidas por reducción de óxidos y variedades electrolíticas recocidas, las cuales sinterizan con mayores densidades que las de forma redondeada y angular fabricadas por los procesos de atomización y fragmentación mecánica.

1. Llenado del molde.
2. Ordenamiento de las partículas.
3. Al 5 densificación bajo presión.



## BIBLIOGRAFIA

1. - Powder Metallurgy-Practices and Applications  
Sands and Shakespeare  
George Newnes LTD London 1966.
2. - Metal Powder Science Metallurgizdat Moscow (1948)  
M. Yu Bal'shin  
pulfer mettalugie  
Kamm R. Steinberg M.A. & Wulffs  
Trans Amer Inst. Min (Metall) Engrs 1947 P 171 - 439
3. - The Production of Powder Metallurgy Parts  
Review 123 P P 56
4. - Some Properties of Reduced Iron Powder Manufactured From  
Mill Scale  
A. Kieffer and L. Hotop  
Poroshkovaya Metallurgia No 3 (135) P 102-106 Marcha 1974.
5. - Theory of Residual Porosity in Powder Compacts  
G.G. Kuczynski  
Powder Metallurgy (12) 1963.
6. - Some Aspects of Residual Porosity in Powder Metallurgy  
Rosi et al  
powder met (12) 1963 P 1 - 200.

### CAPITULO III SINTERIZADO DE COMPACTOS.

#### 3. GENERALIDADES.

A pesar de que se han realizado numerosas investigaciones sobre el mecanismo de sinterizado se debe admitir que su conocimiento no está entendido completamente hasta ahora.

Esto es desde luego entendible considerando el hecho de que los modelos experimentales con alambres y esferas son usualmente demasiado simples para describir toda la fenomenología complicada que ocurre dentro del compacto de polvo durante el sinterizado; por lo tanto no existe por el momento una definición que tome completamente en cuenta todos los aspectos teóricos y prácticos del sinterizado.

Desde la mitad del siglo pasado fue posible la fusión de la mayoría de los metales. Con esto el interés en el sinterizado disminuyó, aunque recientemente se ha incrementado nuevamente, porque es algunas veces más barato sinterizar y prensar como en el caso de la fabricación de piezas sólidas de hierro y platino que no pudieron ser fundidas, o para materiales con alto punto de fusión como el tungsteno y la alúmina.

El sinterizado es un proceso que reduce el área superficial de las partículas de polvo y la fuerza promotora en este caso se realiza a partir del exceso en energía libre en la superficie del polvo sobre la del material sólido. El problema fundamental del sinterizado es explicar por cuales mecanismos ocurre esta reducción en energía.

El sinterizado ocurre cuando los polvos compactados en frío son calentados a una temperatura cercana a su punto de fusión, las partículas de polvo se

sueldan unas con otras y la densidad del compacto cambia con respecto al tiempo. Este cambio en densidad puede ser una disminución o un aumento de ésta.

Hasta ahora se ha llegado a reunir un número de factores esenciales que influyen al sinterizado:

a) La fase líquida está presente de manera que ésta deja una estructura sólida detrás, esto quiere decir que va a permanecer suficiente cantidad de fase sólida mínima para asegurar la estabilidad de forma del compacto.

b) Una disminución en la energía libre del sistema la cual representa la fuerza promotora del proceso de sinterizado, lo cual resulta de:

i) Disminución en el área superficial específica debido a la iniciación y/o crecimiento de las uniones (cuellos), estas uniones o cuellos van a aparecer en los puntos de contacto entre las partículas.

ii) Decremento en el volumen del poro y/o en el área superficial de los poros.

iii) Eliminación de los estados de no equilibrio en la red.

c) Las propiedades se aproximan a aquellas del sólido, material libre de poros.

Sobre esta base se propone la siguiente definición:

Se entiende por sinterizado el tratamiento térmico de un sistema de partículas individuales o de un cuerpo poroso con o sin la aplicación de presión externa en donde algunas o todas las propiedades del sistema cambian con la reducción de la energía libre en la dirección del sistema libre de poros o compacto.

### 3.1. Consideraciones Termodinámicas Durante el Sinterizado.

De acuerdo con la termodinámica, el estado estable a temperaturas por abajo del punto de fusión de un material dado, es la de un cristal con sus defectos en equilibrio. En el cero absoluto se encontraría el cristal perfecto, sin distorsiones. Por lo que en la temperatura de sinterización existirán múltiples vacancias y dislocaciones que constituyen los inevitables defectos en la red. (1)

El compacto se aproxima al estado estable a temperaturas elevadas, con la cooperación de todos los mecanismos de transporte concernientes al sinterizado (Capítulo ~~II, III~~); el exceso de energía libre existe en el compacto en la forma de energía superficial de todas las interfases, ambas con la atmósfera y entre los granos individuales (energía en borde de grano) y como una energía de red en exceso.

La energía de red se debe a la existencia de vacancias y dislocaciones, las cuales junto con las tensiones internas, fueron introducidas en el momento de la fabricación del polvo y durante las etapas de compactación.

La proporción relativa o diferencia entre la energía superficial con la geométricamente dependiente energía de red es muy pequeña, aún con los polvos muy finos; mientras la energía superficial alcanza solo unos cientos de calorías por mol, la energía de red puede ser del orden de varias kcal/mol.

### 3.2. Etapas del Sinterizado.

Se pueden distinguir tres etapas en el curso del sinterizado de un polvo aglomerado a un material denso, que son:

- a) La etapa de crecimiento de cuello. En este paso, las partículas de polvo permanecen como individuales. En este punto todavía no es posible que se lleve a cabo un crecimiento de grano a partir de la partícula original. Los centros de las partículas se acercan aunque en pequeña medida, pero se observa un marcado decremento en la actividad superficial.
- b) Etapa de densificación y crecimiento de grano. La mayor contracción se lleva a cabo en esta etapa donde se forma una red coherente de poros y el crecimiento de grano continúa y cuando aproximadamente el 90% de la densidad teórica es alcanzada, la proporción relativa de espacios porosos cerrados se incrementa rápidamente, conduciéndonos a la etapa final del sinterizado.
- c) Etapa final con espacios de poros cerrados. La densificación posterior a este punto se lleva a cabo lentamente y los poros aislados tienden a formas esféricas. Debido a esta lentitud es imposible decidir si se ha llegado al fin en el proceso.

En el caso en el cual se encuentran gases dentro de los poros cerrados, se puede observar que una densificación posterior se vuelve imposible, tan pronto como la presión de vapor alcanza el valor de la presión debida a la tensión superficial.

### 3.3. Posibles Mecanismos de Transporte de Materia.

Cuando un agregado de polvo es sinterizado, se forma un cuello entre las partículas, y el agregado puede incrementar su densidad. Aún en un sistema puro de solo un componente (plata pura por ejemplo) son distinguibles al menos seis mecanismos de transporte de materia que contribuyen al crecimiento del cuello y a la densificación. La mayoría de ellos involucran el transporte difusivo de materia hacia el cuello que crece.

Los sistemas de dos componentes (aleaciones por ejemplo) son más complicados porque están formadas por dos espacios difusivos que se mueven con diferente velocidad. La aplicación de tensión o presión complica más aún el proceso de sinterizado por la introducción de nuevos mecanismos y por la activación de algunos de los que ya existían.

Los mecanismos involucrados tienen la misma fuerza promotora, que es la reducción en el área superficial, y por lo tanto en la energía libre del sistema. Todos ellos contribuyen simultáneamente en el crecimiento de grano, pero solo algunos de ellos influyen en la densificación.

La Tabla ( C ) enumera todos los mecanismos posibles que ocurren en el proceso de sinterizado, y a continuación se detallan cada uno de los mecanismos principales de transporte de materia.

#### 3.3.1. Recristalización.

El término recristalización ha sido utilizado en dos diferentes sentidos. El primero ha sido atribuido a la reorganización de la red después de haber deformación en frío; esto procede por la difusión de átomos individuales desde la red deformada hacia el punto de nucleación, si éste es suficientemente

**TABLA C**

**POSIBLES PROCESOS ELEMENTALES (MECANISMOS DE TRANSPORTE)**

**DURANTE EL SINTERIZADO**

<p><b>A Sin Transporte de Materia</b></p>	<p><b>Adhesión</b></p>	
<p><b>B Con Transporte de Materia (movimiento de átomos sobre mayores distancias).</b></p>	<p>Difusión superficial Difusión de red vía vacancias.</p> <p>Difusión de red vía intersticiales.</p> <p>Difusión en borde de grano.</p> <p>Vaporización y recondensación.</p> <p>Flujo Plástico Deslizamiento en bordes de grano.</p>	<p>Movimiento de componentes estructurales de red individuales</p> <p>Movimiento de regiones de red.</p>
<p><b>C Con Transporte de Materia (movimiento de átomos sobre pequeñas distancias).</b></p>	<p>Recuperación o Recristalización.</p>	

grande va a crecer como un nuevo cristal, alcanzando (debido a su geometría más perfecta) una energía libre más baja.

El segundo sentido del término recristalización significa cualquier cambio en la forma cristalina llevada a cabo por el movimiento de átomos individuales. Balshin (2) ha presentado la hipótesis de que la recristalización, tomando en cuenta el primero de los sentidos del término recristalización, empieza en los puntos de contacto entre las partículas en donde ha sido introducido el mayor grado de deformación en frío durante el prensado. Pero masas en polvo no necesariamente tendrán que ser comprimidas para que con esto se densifique durante el calentamiento, o sea que un aglomerado de polvo podrá aumentar su densidad aunque sea a partir de polvo suelto con la sola condición de que exista contacto entre las partículas, siendo necesaria la aplicación de una fuerza externa.

Varios trabajos publicados han demostrado que la recristalización no influye en la contracción del impacto, aún así no todos los resultados están en concordancia acerca de la influencia que tiene en los metales una deformación inducida.

Según Torkar y Perlhelfter (3) los esfuerzos son eliminados a temperaturas mucho más bajas a las cuales la densificación empieza y por lo tanto no adquieren una importancia práctica en cuanto al proceso de sinterizado se refiere.

### 3.3.2. Difusión Superficial y Evaporación.

Si todos los espacios o huecos que existen en el compacto están conectados mediante canales hacia el exterior del compacto es obvio que metal de capas

exteriores puede dirigirse vía fase gaseosa o por difusión superficial hacia el interior. Pero este movimiento cesa tan pronto como los huecos son aislados del exterior.

Por otro lado, el transporte de materia por difusión superficial o por la fase vapor sí tiene una función en el sinterizado, pero no es tal que cambie la densidad del compacto. A. J. Shaler (4) muestra que metal en polvo hecho de partículas con tamaño de micras tienen tanta superficie que su energía libre es del orden de 1000 calorías por mol más grande que la del metal sólido.

Durante la etapa final del sinterizado (Cap. 3.2) los poros entre las partículas tienden a formas esféricas. Esto puede llevarse a cabo por la difusión superficial o por evaporación y recondensación, por lo cual esto sólo involucra una redistribución del metal en la superficie de los poros.

Un cálculo (5) ha mostrado que en poros casi esféricos (100 de radio) dentro de un compacto de cobre a 850°C, el proceso de flujo es más rápido que el proceso de evaporación y probablemente que el de difusión superficial.

En resumen, el transporte por difusión superficial y la fase vapor tienen una función en el sinterizado, y con ella asisten al proceso de flujo para llevar a cabo la esferoidización de los poros, pero estos mecanismos no pueden efectuar un cambio en la densidad del compacto, un cambio que requiere un flujo del metal dentro de las partículas mismas.

### 3.3.3. Difusión de Red.

La difusión de red por el movimiento de vacancias es un importante mecanismo que debe ser mencionado. Gradientes de vacancias existen entre las redes sin torsión y entre ambas superficies curvas y poros angulados en forma

de pico; también entre superficies con diferentes curvaturas y entre redes con y sin torsión.

De acuerdo con Johnson y Clarke (6), se ha encontrado difusión entre los centros de partícula y el centro de contacto con la partícula adyacente, esto también debido a gradiente de vacancias.

La difusión en borde de grano es frecuentemente deducida a partir del cálculo de la energía de activación en la contracción.

Existen teorías acerca de que los bordes de grano actúan como "canales" para la difusión de vacancias. Aunque también han sido reportados experimentos (7) en donde el crecimiento de cuello entre las partículas en contacto se lleva a cabo con o sin la presencia de los bordes de grano entre las partículas. De cualquier manera, la difusión en borde de grano por sí sola no puede realizar una contracción.

La difusión intersticial ha sido muy poco estudiada en relación con el proceso de sinterizado, y ésta puede ser considerada esencialmente a las soluciones sólidas, debido a que las energías de la activación para la difusión intersticial son usualmente muy bajas.

### 3.4. Flujo Plástico y El Proceso Difusional.

El transporte de materia durante el sinterizado de un compacto puede ocurrir por varios procesos, como se mostró en (3.3). Gran cantidad de investigaciones teóricas y experimentales se han realizado para identificar el mecanismo del sinterizado (8). De estos estudios se prueba que los mecanismos o el mecanismo operativo es dependiente de las propiedades físicas del material, particularmente: reológicas, difusionales y de vaporización. Por lo tanto el proceso dominante de transporte de materia puede variar para algunas sustancias con la temperatura, tamaño de partícula así como, también por el grado de sinterización.

Cuando se trata de un sólido cristalino de baja volatilidad, una cuestión muy debatida ha sido la predominancia del flujo plástico sobre la difusión con el sinterizado.

Lenel (9) ha concluido recientemente que polvos de cobre sinterizan por lo menos en su primer etapa por medio de flujo plástico antes que por un proceso difusional.

En 1954 fue sugerido por Siegle (7) que el transporte de materias por flujo plástico puede ser distinguido del difusional por medio del estudio del movimiento de partículas inerte en la zona de transporte. Siendo esto una interpretación del efecto Kirkendall para estudios difusionales. Las partículas inertes permanecen estáticas cuando se lleva a cabo un flujo difusivo de átomos, estas son removidas si el transporte de materia ocurre por flujo plástico.

Los resultados experimentales reportados por Siegle y Brett (12) se basaron

en un modelo experimental en el cual fueron sujetos tres cables de níquel, conteniendo finas dispersiones de partículas inertes de óxido de aluminio. Aquí las partículas de óxido son utilizadas para delinear el modo operativo de transporte de materia durante el sinterizado. Al sinterizar el arreglo de cables se esperaría que las marcas inertes permanecieran sin movimiento, si el transporte de materia durante el sinterizado se realizara mediante un flujo difusivo (movimiento de átomos y variaciones).

En este caso el material formado en la región del cuello que es formado durante el sinterizado debe contener tan solo níquel, libre de partículas de óxido de aluminio. Si el transporte de materia durante el sinterizado involucra un flujo plástico por movimiento de dislocaciones, el material en la región del cuello, debe contener partículas de óxido de aluminio.

Siegle y Brett encontraron que para el arreglo de cables sinterizado a altas temperaturas por largo tiempo, el poro central formado entre los cables está compuesto por níquel puro libre de partículas de óxido, indicando que el flujo difusivo es el mecanismo dominante de transporte de materia; esto en las últimas etapas del sinterizado. Desafortunadamente, la resolución de sus microfotografías no fue suficiente para determinar si durante la etapa inicial del sinterizado, las partículas de óxido se mueven hacia el cuello o si este es formado inmediatamente sin la presencia de las partículas de óxido. Con el fin de determinar si la deformación plástica por deslizamiento es un modo importante de transporte de materia en la etapa inicial del sinterizado, se realizó un experimento (10) similar al de Siegel y Brett utilizando cables de plata electrolítica conteniendo uno por ciento de finas dispersiones de aluminio como marcas inertes.

El movimiento de las marcas hacia los cuellos formados entre los cables fue observado metalográficamente. En el reporte del experimento se concluye que la presencia de partículas en la región del cuello debe ser un resultado del movimiento de dislocaciones (deslizamiento) como el mecanismo operativo de transporte de materia durante las primeras etapas del sinterizado. En esta primera etapa el deslizamiento desaparece después de aproximadamente una hora de sinterizado, produciendo un ancho de cuello de aproximadamente 15 m., para un diámetro de cable de 100 m ó 18 m, para cables de 180 m de diámetro. Conforme el crecimiento de cuello progresa sobre este punto, el esfuerzo debido a la tensión superficial disminuye y el mecanismo de transporte cambia a flujo difusional.

Ha sido también observado, que en metales conteniendo dispersiones de inclusiones, la velocidad de sinterizado es substancialmente disminuida. Mtikkamen (II) ha sugerido que este fenómeno es evidencia de que el sinterizado es controlado por el movimiento de dislocaciones, actuando las dispersiones como barreras para el deslizamiento.

Por lo tanto las inclusiones van a tender a reducir la velocidad de sinterizado, esto si no están en posibilidad de moverse, debido principalmente a su interacción con las dislocaciones o por su interacción con los bordes de grano. Con esto se concluye que en un metal que contiene inclusiones de óxido como es el caso del material utilizado en esta tesis, se va disminuir la velocidad en el sinterizado mientras las inclusiones puedan moverse. Si una inclusión es impedida en su movimiento la partícula sufrirá un anclamiento, se disminuirá el movimiento de vacancias y con esto el transporte de material y la velocidad de sinterizado.

### 3.5. Posibles Factores de Influencia en el Sinterizado.

La naturaleza complicada del proceso de sinterizado no ha sido cubierta adecuadamente por esta representación de los posibles mecanismos de transporte, ya que existen muchos factores que influyen el patrón de transporte de material. Por lo tanto es adecuado sumarizar todos los factores reconocibles y clasificarlos apropiadamente.

Thummler ( 8 ) ha publicado un sistema de clasificación en donde toma en cuenta factores que son efectivos en todas las condiciones experimentales (factores primarios) y aquellos que podrían o no influir de acuerdo con las propiedades del polvo y a las condiciones experimentales (factores secundarios). Esta clasificación se presenta en la Tabla ( B ).

## T A B L A ■

## POSIBLES FACTORES DE INFLUENCIA EN EL PROCESO DE SINTERIZADO

- 
- A Propiedades dependientes de la temperatura (incluyendo estructura y estado de mezcla).
1. Superficie libre y energía interfacial, incluyendo las superficies de poro.
  2. Coeficientes de difusión (red, bordes de grano, superficies).
  3. Coeficientes de viscosidad (con sustancias amorfas).
  4. Tensión cortante crítica (combinada con la acción de flujo plástico).
  5. Presión del vapor y velocidad de vaporización (combinada con la acción de vaporización y condensación).
  6. Estructura cristalina y estado de mezcla.
- 
- B Propiedades de polvo, pre-tratamiento, y condiciones de sinterizado.
1. Area efectiva integral de contacto.
  2. Actividad superficial (estructura real superficial).
  3. Actividad de red (trabajado en frío, esfuerzos de tensión y compresión, defectos de red gobernada por condiciones de manufactura, tamaño del cristal).
- 
- C Constituyentes exteriores (incluyendo los introducidos por las condiciones de sinterizado).
1. Soluble (homogénea o heterogéneamente).
  2. Insoluble.
  3. Como capas superficiales (ejemplo: película de óxido, solubles o insolubles, reducidas y no reducidas, disociadas y no disociadas bajo condiciones de sinterizado).
  4. Gases (absorbidos, ocluidos, y disueltos y efectos de la atmósfera de sinterizado).
-

## BIBLIOGRAFIA

1. F. Sauerwald Z. Physical Chem. 1958 P 209
2. A CONTRIBUTION TO THE THEORY OF METALCERMAIC PROCESS  
M. Yu Balshin  
Vestnick Matalloporm (136) P 16 91
3. K. Torkar and N. Perlhefter Ref (46) P 155
4. A.J. Shaler and J. Wulff Mekanism of Sintering  
Ing. and Eng Chem (1948) 40 838
5. A.J. Shaler  
The Kinetics of the Sintering Process Sci) Dept. of Metallurgy
6. D.L. Johnson and T.M. Clarke Acta Met  
Acta Met 1964 (12) 1173
7. KINETICS OF HIGH TEMPERATURE PROCESS  
L. Siegle  
New York and London (John Wiley and Sons)  
1959 P 172
8. FORTSCHRITTE DER PULVER METALLURGIE  
F. Thumler  
Ed F. Eisenkolb Vol 1 P 329 1963  
Berlin Akademie Verlag
9. F.V. Lenel, G.S. Ansell and D.D. Barron.  
Metallurgical Transactions  
Vol I, Junio 1970 P 1772

10. DENSIFICATION OF GRAIN GROWTH IN THE LATER STAGES OF SINTERIN ALPHA IRON.  
H.F. Fischmeister  
Chalmers Tekniska Hogskoh  
Goeteborg, Sweden
11. Mtikkamer Acta Metalurgica (8)  
1964, P 210
12. The Role of Diffusion versus plastic flow in the sintering of model compacts.  
J. Brett and L. Siegle  
Acta Metalúrgica, Vol. 14 May 1966.

## CAPITULO IV CARACTERIZACION DE PARTICULAS.

### 4. GENERALIDADES.

Para la aplicación de las técnicas de metalurgia de polvos se requiere de una exacta descripción del material usado. Para lo cual se efectua una caracterización de las propiedades de los polvos.

La caracterización del metal en polvo presenta ciertas dificultades debido al gran número de variables involucradas, la complejidad de las propiedades y la correlación entre ellas. Se analizan tres tipos de propiedades, las que se refieren a la partícula individual, las que se refieren a la masa total que forma el polvo y tercero las porosidades.

De la exacta clasificación de estas variables dependen los métodos y tratamientos posteriores, así como las condiciones experimentales óptimas para obtener los compactos con las propiedades finales deseadas.

Las propiedades de los polvos están determinadas por el tipo de proceso del cual fueron obtenidos.

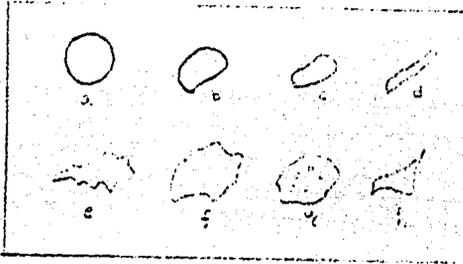
Para las pruebas de fluidez, densidad empacada, y densidad suelta las normas ASTM (1) especifican tanto el equipo como los materiales usados, además de la forma en que han de ser reportados los resultados. La muestra no necesita preparación previa especial, pero si ha de manejarse exactitud en las medidas para asegurar la confiabilidad y reproducibilidad(2).

Las características del material son:

- a) Estructura, b) Densidad teórica, c) Punto de fusión, d) Plasticidad y elasticidad, e) Pureza.

Las características dadas por el método de fabricación son:

a) Porosidad, b) Tamaño de partícula, c) Forma de partícula, d) Área superficial, e) Condición química de la superficie, f) Microestructura, g) Contenido gaseoso dentro de las partículas, h) Capa de adsorción de gases, i) Actividad.



DIFERENTES FORMAS DE PARTICULAS

FIG 4.1 a) ESFERICA b) REDONDEADA c) ANGULADA d) ACICULAR e) DENDRITICA  
f) IRREGULAR g) POROSA h) FRAGMENTADA

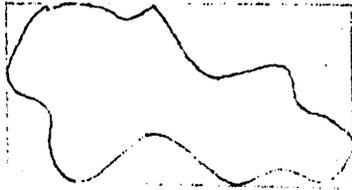


FIG 4.2 RECTANGULO DE MINIMA AREA DIBUJADO ARREDEDOR DE UNA PARTICULA DE FORMA IRREGULAR PARA OBTENER UN PROMEDIO DE AREA TOMANDO LARGO ANCHO Y GRUESO.

#### 4.1. Muestreo.

Se debe planear el método de muestreo para obtener una muestra promedio representativa.

Existen dos métodos de muestreo, al azar y ordenado. En el muestreo al azar se considera que todas las porciones del lote poseen iguales propiedades. En el muestreo ordenado se sigue una metodología sistemática de manera que cada fracción de la muestra represente una porción específica del lote original. Este método se usa cuando se sabe que existen variaciones entre las diferentes porciones del lote o cuando se toman muestras igualmente espacia<sup>l</sup>das a través del lote.

#### 4.2. Tamaño de Partícula.

La determinación del tamaño de partícula, generalmente reportado como diámetro, solo se puede determinar para partículas esféricas. Para otro tipo de partículas se representa como un diámetro estadístico promedio y el valor depende de la forma de determinarlo. Estos diámetros son:

PROMEDIO ARITMETICO

$$d_{av} = \frac{\sum d_i}{n}$$

DIAMETRO MEDIO (LONGITUD)

$$d_l = \frac{\sum d_i}{\sum w_i}$$

DIAMETRO PROMEDIO (VOLUMEN)

$$d_v = \left( \frac{\sum d_i^3 w_i}{\sum w_i} \right)^{1/3}$$

DIAMETRO PROMEDIO PESADO

$$d_w = \frac{\sum d_i w_i}{\sum w_i}$$

$n$  = Número de partículas en la masa de polvo.

$d$  = Diámetro de las  $n$  partículas.

En metalurgia de polvos se distinguen entre partículas mayores de 0.037 mm y "finos" que son menores. Este límite corresponde a la malla menor usada por las normas ASTM que es + 400 mesh, Tabla ( A ). Para medir de partículas se usan los siguientes métodos, Tabla ( B ).

T A B L A A

METODO	LIMITE EN MICRAS
Tamizado	45
Microscopía (luz blanca)	100 -0.25
Microscopía (ultravioleta)	1 -0.11
Microscopía (electrónica)	1 -0.004
Ultramicroscopía	2 -0.01
Adsorción de gases	20 -0.002
Sedimentación gravimétrica	50 -1.0
Sedimentación centrífuga	10 -0.05
Elutreaición	100 -1
Permeabilidad	100 -0.5
Rayos X	0.01 -0.00001
Turbidimetría	50 -0.05

NÚMERO DE MALLA (mesh)

NÚMERO DE MALLA (mesh)	ABERTURA PROMEDIO		DIAMETRO DEL ALAÑORE (mm)		DIAMETRO DEL ALAÑORE (mm)	
	ABERTURA MINIMA (mm)	ABERTURA MAXIMA	ABERTURA MINIMA	ABERTURA MAXIMA	ABERTURA MINIMA	ABERTURA MAXIMA
3½	5.66	3	10	1.28-1.90	5.613	1.65
4	4.76	3	10	1.14-1.68	4.699	1.65
5	4.00	3	10	1.00-1.47	3.962	1.12
6	3.36	3	10	0.87-1.32	3.327	0.914
7	2.83	3	10	0.80-1.20	2.794	0.833
8	2.38	3	10	0.74-1.10	2.362	0.813
10	2.00	3	10	0.68-1.00	1.981	0.836
12	1.68	3	10	0.62-0.90	1.651	0.880
14	1.41	3	10	0.56-0.80	1.397	0.711
16	1.19	3	10	0.50-0.70	1.168	0.635
18	1.00	5	15	0.43-0.62	0.991	0.597
20	0.840	5	15	0.38-0.55	0.833	0.437
25	0.710	5	15	0.33-0.48	0.701	0.358
30	0.590	5	15	0.29-0.42	0.589	0.318
35	0.500	5	15	0.26-0.37	0.495	0.302
40	0.420	5	25	0.23-0.33	0.417	0.310
45	0.350	5	25	0.20-0.29	0.351	0.254
50	0.297	5	25	0.170-0.253	0.295	0.234
60	0.250	5	25	0.149-0.220	0.246	0.179
70	0.210	5	25	0.130-0.187	0.208	0.183
80	0.177	6	40	0.114-0.154	0.175	0.142
100	0.149	6	40	0.096-0.125	0.147	0.107
120	0.125	6	40	0.79-0.103	0.124	0.097
140	0.105	6	40	0.063-0.087	0.104	0.066
170	0.088	6	40	0.054-0.073	0.088	0.061
200	0.074	7	60	0.045-0.061	0.074	0.053
230	0.062	7	90	0.039-0.052	0.061	0.041
270	0.053	7	90	0.035-0.046	0.053	0.041
325	0.044	7	90	0.031-0.040	0.043	0.036
400	0.037	7	90	0.023-0.035	0.038	0.025

TABLA B

Estándares TYLER y ASTM para medir tamaño de partícula

#### 4.3. Distribución del Tamaño de Partícula.

A esta prueba también se le llama análisis por tamizado y consiste en separar por medio de mallas con abertura estandarizada tamaños de partículas diferentes de una masa de polvos. Se colocan en la tamizadora cierto número de tamices escogidos cuidadosamente, y se coloca el de abertura mayor en la parte superior. La tamizadora funciona con movimientos verticales y horizontales provocando la caída de polvos de menor diámetro por gravedad. La cantidad que queda en cada malla da el resultado del análisis en porcentaje de las diferentes fracciones retenidas.

#### 4.4. Superficie Específica.

El área total de un gramo de polvo es llamado superficie específica y se expresa en  $\text{cm}^2/\text{g}$  o  $\text{M}^2/\text{g}$ , la cantidad de área superficial comparada con el volumen de las partículas es un factor importante en la tecnología de metalurgia de polvos. La configuración de la superficie, si es regular o angulada depende del tipo de fabricación. Si el proceso es por reducción de óxidos la partícula será esponjosa, e irregular y si es por molienda ésta será angulada. Por lo que en el primer caso el área superficial es mayor.

T A B L A C

PROCESO DE PRODUCCION	FORMA DE PARTICULA
Atomización.	Esferas irregulares redondas.
Reducción de óxidos.	Esponjosas irregulares.
Procesos electrolíticos.	Dendríticas.
Molienda.	Angulares.
Molino de bolas.	Hojuelas aciculares.

La superficie específica se relaciona con el tamaño promedio de partícula y es un indicador sobre las condiciones bajo las cuales empieza la reacción. Las cuales se detallan en el capítulo de sinterizado.

El tipo de textura influye en las fuerzas de fricción entre las partículas, que es importante cuando el polvo fluye o se deposita durante la compactación. En la tabla siguiente se menciona el área superficial de polvo de hierro a partir de varios métodos de obtención ( 2 ).

T A B L A ( D )

POLVO	AREA SUPERFICIAL cm <sup>2</sup> /g.
Fierro reducido	
Fino malla - 325	5 160
Mezcla de finos y gruesos	1 500
Grueso malla - 325	516
Fierro esponja mezcla normal	800
Fierro atomizado	525
Fierro electrolítico	400

El método más usual de determinación es por adsorción de gases B.E.T.

T A B L A ( E )      METODOS

METODOS DE DETERMINACION	DETERMINA	ALCANCE
Adsorción de gases B.E.T. (Brunauer, Emmet y Teller)	Superficie específica.	Estructura de la superficie y actividad química.
Permeabilidad en aire, línea de flujo a presión constante.	Superficie específica.	Poros y pequeñas partículas no son detectables.
Microscopía electrónica. Método réplica de carbón.	Distribución de tamaño de partícula. Se calcula el diámetro promedio de superficie y $\overline{v_0}$ lumen.	Observación directa morfológica. No se detectan asperezas menores de 100 Å

#### 4.5. Forma de la Partícula.

Las partículas metálicas son producidas en gran variedad de formas Figura ( 4.1.). Esta forma depende del método de fabricación del polvo Tabla ( C ) y para tratar de caracterizarlas se puede expresar como una desviación de la forma esférica de volumen idéntico o como un promedio entre largo ancho y grueso de cada partícula.

#### 4.6. Microestructura.

Una partícula de polvo consta de muchos granos cristalinos de varios tamaños. La microestructura, tamaños de grano y orientación de los granos dependen del método de fabricación. Es importante determinar la estructura de los granos porque afecta la actividad de la partícula y en cierta medida determina la cantidad de material transportado por difusión a través de los límites de grano. Se determina por técnicas de metalografía y ataque químico.

#### 4.7. Plasticidad.

La plasticidad se define como la habilidad que posee un metal para deformarse plásticamente sin que ocurra fractura.

Cuando se desean preparar cuerpos metálicos a partir de materiales en polvo es importante tomar en cuenta la plasticidad de las partículas, ya que la dureza relativa de estas, provocará compactos densos o porosos. En el caso de oxidación superficial o pequeñas deformaciones en frío previas a la compactación endurecen las partículas. Lo que se debe evitar si se desea obtener cuerpos altamente densificados y se debe operar con polvos muy duros cuando se requiera una elevada porosidad. Por esto es evidente que los polvos con máxima ductilidad en iguales circunstancias permiten máxima densidad.

#### 4.8. Actividad.

El término actividad se refiere a la propiedad de una partícula en polvo de reaccionar con el medio circundante. La actividad total del polvo consiste en la actividad de la masa y de la actividad de la superficie de la partícula. De manera que la actividad es función directa de la superficie específica.

#### 4.9. Densidad Aparente o Suelta.

Este término se refiere al volumen que ocupa una cierta masa de polvo, el cual se deja caer dentro de una probeta graduada (1), se expresa en  $\text{g/cm}^3$  con una precisión de  $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ . Esta medición depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas.

La densidad aparente es función de las condiciones de fricción entre las partículas, que a su vez es función del área superficial y de la textura de las mismas. También influye la forma de empaquetamiento de las partículas y se hacen notar los siguientes efectos:

- a) Si el tamaño de partícula disminuye, el área superficial aumenta, lo mismo que la fricción entre ellas y la densidad aparente disminuye. Esto es válido para partículas con formas diferentes a las esféricas, ya que en estas la fricción es muy pequeña.
- b) Los polvos que posean formas muy irregulares están caracterizados por densidades aparentes muy bajas.
- c) En mezclas de partículas finas y gruesas existe una que posee la característica de un máximo en densidad aparente.

Este máximo corresponde al hecho de que las partículas finas llenen los huecos formados por las partículas gruesas.

d) La forma de la partícula es uno de los factores decisivos que determinan la densidad aparente.

#### 4.10. Densidad Empacada.

Esta medición se refiere al volumen que ocupa una cantidad determinada de polvo dentro de una probeta graduada, después de aplicar vibraciones en el espécimen que contiene al polvo. Se toma como medida final cuando la medida de volumen se repite tres veces (presición  $\pm 1$  ml). (3)

La aplicación de vibraciones sobre un volumen dado de polvo separa las partículas por un momento y luego aparecen fuerzas de fricción entre ellas.

Después de este momento resulta un aumento en el empaquetamiento entre las partículas y un aumento en la densidad aparente de la masa total de polvo.

El valor de la densidad empacada es mayor que el de la densidad aparente.

Ambas dependen de la forma y tamaño de las partículas. La relación de compactación y la porosidad resultante de una pieza dependen de esta prueba.

Además es un factor determinante para la determinación del diseño de herramientas y caivdades que deberán llenarse para prensar polvos metálicos. Así como de la presión teórica requerida para la compactación.

#### 4.11. Fluidez.

Esta prueba se refiere al tiempo en el cual fluye una masa de 50 g de polvo a través del orificio del embudo de fluidez (4), se reporta con una exactitud de  $\pm 0.2$  seg.

Existen fricciones tanto entre partícula - partícula como entre partícula-pared del embudo y son las que determinan que el material fluya o no. Se puede decir que partículas gruesas de forma esférica fluyen más rápido que partículas de igual tamaño de forma irregular. Partículas más finas de 20 no fluyen o se necesita de mecanismos vibratorios. Si se mezclan partículas finas con gruesas que aumentan la densidad aparente, hacen disminuir la fluidez del polvo. Los metales en polvo que tengan una capa de óxido fluyen a una rapidez diferente que cuando han sido reducidos, ya que se modifica la fricción entre partículas, generalmente aumentándola.

Por lo tanto las características que determinan que un polvo fluya o no, son:

- a) Tamaño y distribución de partículas.
- b) Forma de partícula.
- c) Condición de la superficie textura, oxidación superficial, gases adsorbidos.
- d) Temperatura de la prueba.
- e) Atmósfera durante la prueba.

## BIBLIOGRAFIA

## 1.- Standard Methods for

Apparent Density of Metal Powders 1970	Designation B 212 - 48
Flow Rate of Metal Powders	Designation B 213 - 48
Tap Density of Metal Powders	Designation B 527 - 48
Sieve Analysis	Designation B 214 - 48

## 2.- Particle Size Measurement

T. Allen

Chapman and Hull Ltd London 1968 P 17.

## 3.- An Introduction to Powder Metallurgy

J.S. Hirschorn

American Powder Metallurgy Inst. N.Y. 1969 P 71

## 4.- Treatise on Powder Metallurgy

C.G. Goetzel

Interscience Publishers Vol 12 N.Y. 1949.

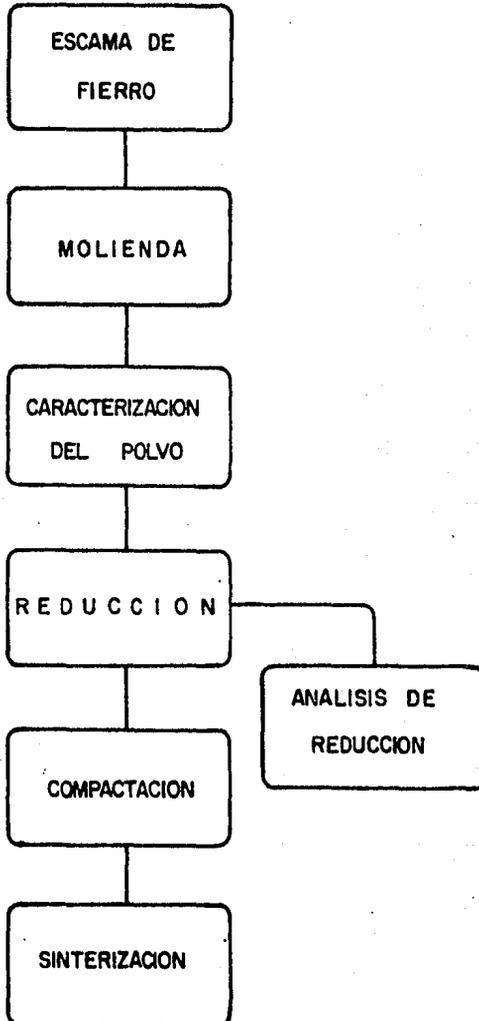
## CAPITULO V EXPERIMENTACION

### 5. INTRODUCCION.

El material usado en este estudio proviene de la Compañía Campos Hermanos, empresa que produce aceros especiales destinados a la fabricación de herramientas. En un paso anterior a la transformación de los diferentes tipos de herramientas, los lingotes se sacan a enfriar a patios desde temperaturas de 1000°C hasta temperatura ambiente. Este enfriamiento tiene como resultado la oxidación superficial de los lingotes y dependiendo de la profundidad de la reacción oxidante se produce una mezcla de óxidos de fierro. Principalmente se tienen tres tipos de óxidos donde la de menor contenido en oxígeno es la más profunda, llamada wüstita ( $\text{FeO}$ ) la intermedia es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la externa es la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Prácticamente se considera una temperatura de formación de esta capa alrededor de los 900°C y los espesores de estos óxidos mantienen una relación de 95: 4: 1 con los elementos Fe y O, únicamente.

La capa de óxidos formados se presenta en forma de una escama, alrededor del lingote de unos 3 cm de espesor aproximadamente y de consistencia dura y esponjosa. Esta escama representa una pérdida del 3 al 5% del material procesado.



### 5.1. Muestreo y Molienda.

Para obtener una muestra representativa de este material, se extrajeron 10 kg., del material apilado por el método de cuarteo. Esta escama se procesó por molienda, resultando un material pulverizado de diferente granulometría en forma de hojuelas frágiles. El límite de moltruración fue cuando se observó que un tiempo mayor de molienda solo provocaba laminación de las partículas.

A este material se le hicieron las diferentes pruebas de análisis químico y caracterización que se describen a continuación:

#### Análisis Químico.

El análisis químico se efectuó como medio aproximativo de la condición de pureza del material, ya que el análisis más detallado de cristalografía y fases presentes se hizo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica.

El análisis químico efectuado mediante la técnica de absorción atómica arrojó la siguiente composición:

Mn	0.590 %	V	.004%	Fe	resto	98.808%
Cr	0.390 %	Mo	.030%			
Ni	0.100 %	C	.080%			

## 5.2. Caracterización.

### 5.2.1. Determinación de la Distribución del Tamaño de Partícula.

A) La técnica seguida para la determinación de la distribución del tamaño de partícula se establece por la norma ASTM B 214 - 48 que se establece para metales en polvo cuyo diámetro sea mayor de 0.037 mm y se separan mediante tamices también estandarizados (ASTM mesh U.S. Standard).

a) Se pesa una muestra de 50 g del material.

b) Se seleccionan los tamices de 100, 200, 270, 325 y -325 mesh Taylor.

c) Se vacía la muestra en la pila de tamices seleccionados que se encuentra sobre un vibrador mecánico, siendo el de abertura menor el que se coloca en la parte inferior. Las vibraciones provocan que las partículas de igual tamaño se agrupen en los tamices cuya abertura impida el paso al siguiente.

d) El tiempo empleado fue de 30 minutos en el vibrador de dos direcciones Ro - Tap.

El análisis que arroja este procedimiento que se presenta como porcentaje del material total retenido en cada malla:

100 malla	44.653%
200 malla	29.145%
270 malla	6.094%
325 malla	6.114%
-325 malla	13.995%

### 5.2.2. Tamaño Promedio de Partícula.

Para la determinación del tamaño promedio de partículas se usó el microscopio electrónico de barrido MEB y el montaje de las muestras se efectuó según las técnicas de garantía de calidad del ININ.

- a) Se tomó una pequeña parte del material total y se depositó en el porta-objetos del MEB.
- b) Se localizaron varias zonas de la muestra y se fotografiaron con película Kodak 120 profesional PX.
- c) Después de revelar las fotografías se mide el ancho de todas las partículas y se saca el diámetro estadístico de éstas, el cual se aplica a la fórmula siguiente:

$$Am = \frac{1.97 (TP.P.)}{400 X}$$

Donde Am = Tamaño promedio de partícula en Micras

1.97 factor de corrección óptico.

400X aumento del microscopio.

El tamaño promedio de partícula fue de 0.8120 micras.

La forma de la partícula es poco porosa de aristas anguladas, que corresponde a una partícula frágil.

### 5.2.3. Fluidez.

Para la determinación de la prueba de fluidez se utilizó el material que para este propósito diseñó la ASTM el cual normaliza tanto el material, así como el procedimiento a seguir en la norma B 213 - 48.

- a) Se pesa una muestra de 50 g  $\pm$  1g de material pulverizado.

- b) Se deposita dentro del embudo de acero inoxidable.
- c) Se cronometra el tiempo que tarda en fluir completamente.
- d) Se toman 10 lecturas repitiendo el procedimiento.
- e) Se aplica la fórmula:

$$F = \frac{\sum_{n=1}^{n=10} t_n}{n}$$

Donde: F = Fluidez.

$t_n$  = Tiempo de cada lectura.

n = Número de lectura.

La cual es el promedio estadístico de las lecturas, el resultado se da en segundos.

#### 5.2.4. Densidad Suelta.

En la determinación de densidad suelta se aplica el material y procedimiento designado por la norma ASTM B 212 - 48.

- a) Se pesan aproximadamente y se anota la lectura exacta.
- b) Se pesa el vaso estandarizado del cual conocemos su volumen exacto.
- c) Se aplica la fórmula:

$$\text{Densidad suelta} = \frac{w_2 - w_1}{V}$$

Donde:  $w_1$  = Peso del vaso.

$w_2$  = Peso del vaso más el de la muestra

V = Volumen del vaso en c.c. (24.905 c.c.).

El valor de la densidad obtenida en este caso fue de: 2.4228 g/c.c.

### 5.2.5. Densidad Empacada.

Para la determinación de densidad empacada se usó el material y procedimiento designado por la norma ASTM B 527 - 48.

- a) Se pesa la muestra y se anota la lectura exacta.
- b) Se deposita el material en polvo dentro de la probeta graduada.
- c) Se golpea la probeta contra una superficie plana y se toma la lectura.
- d) Se repite el paso "c" hasta que al tomar la lectura el valor coincida ocho veces.
- e) Se aplica la fórmula:

$$D_e = \frac{W}{V}$$

Donde:  $w$  es el peso de la muestra en gramos.

$v$  es el volumen en centímetros cúbicos.

$D_e$  es la densidad empacada en gramos/centímetro cúbico que en este caso fue de 3.16456 g/c.c.

Según el análisis por difracción de rayos x se detectó que el material que existe en mayor porcentaje dentro del material pulverizado es la maghemita. Este es un óxido que cristaliza en el sistema cúbico y es un óxido no estequiométrico.

### 5.3. Descripción del Equipo Usado Durante Reducción y Sinterizado.

#### 5.3.1. Gases.

Se dispuso de dos tanques, uno de gas argón y otro de gas hidrógeno. El gas argón se usó para eliminar cualquier indicio de aire que pudiera existir dentro de la cámara de reacción, y el gas hidrógeno para efectuar la reacción de reducción del material pulverizado.

#### 5.3.2. Equipo Experimental.

El equipo experimental usado tanto en reducción como durante el sinterizado es el mismo.

El equipo experimental usado consta de tres partes según se ilustra en la Figura ( 5.1 ) mismas que se describen a continuación:

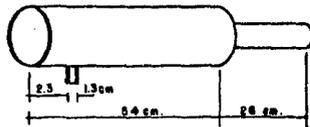
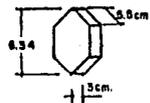
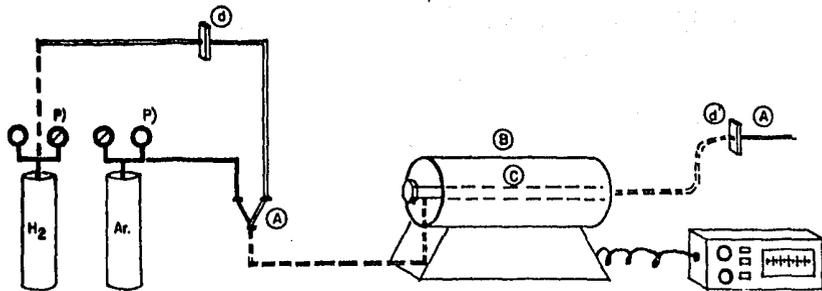
a) Línea de suministro de hidrógeno y argón.

b) Horno y controlador de temperatura.

c) Cámara de reacción y cucharilla.

a) Línea de suministro de hidrógeno y argón. Los gases hidrógeno y argón se suministran a la cámara por efecto de la presión de almacenamiento de los tanques, cada tanque tiene una línea de salida y ambas se unen en una llave de vidrio de dos vías de 5 mm de diámetro, la cual limita el paso a un gas solamente. Las líneas de suministro de gases son de plástico duro transparente de 5 mm de diámetro, tanto a la entrada de la cámara como a la salida, a excepción de una sección colocada inmediatamente a la salida de ésta, que es de cobre y mide 1.5 metros de longitud. El uso de esta tubería se debe a que la temperatura de salida de los gases oscila dentro del intervalo de

- a- LINEA DE SUMINISTRO DE HIDROGENO Y ARGON.
- b- HORNO Y CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- c- CAMARA DE REACCION Y CUCHARILLA
- d- TRAMPA DE COBRE
- e- REGISTRO DE SALIDA



temperaturas usado durante las diferentes corridas el cual es de 600°C a 1000°C y la tubería de plástico resulta inadecuada.

Para conocer el gasto de gas hidrógeno que se introduce al reactor se instaló a la salida del tanque un rotámetro marca Union Carbide y un manómetro con escala máxima de 4000 lb/in<sup>2</sup>. El tanque de gas argón tiene un manómetro marca AGA que mide presión de almacén hasta 300 kg/cm<sup>2</sup> y salida hasta 30 kg/cm<sup>2</sup>.

Como equipo de seguridad se instaló una trampa de vidrio con granalla de cobre con el objeto de retener aún rastros de oxígeno que pudieran existir disueltos en el gas hidrógeno. Esta trampa se encuentra localizada de la llave de vidrio. Se instaló otro dispositivo a la salida de los gases el cual es una trampa de agua para gases con el objeto de obtener un registro constante de los gases que salen de la cámara de reacción y son expulsados a la atmósfera.

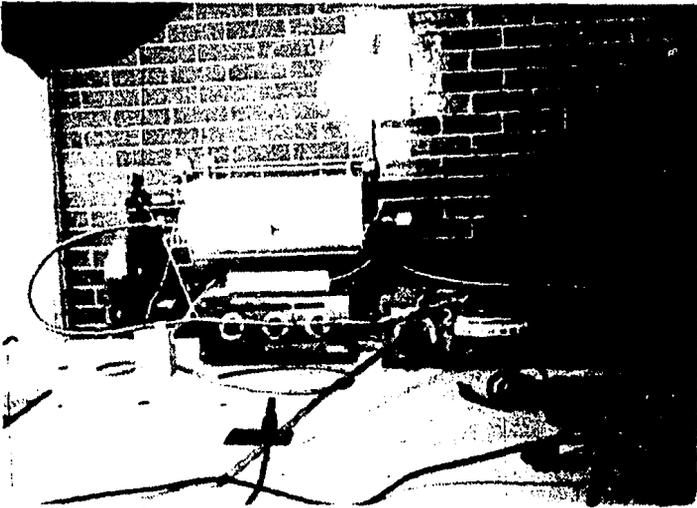
En esta experimentación es de suma importancia que no exista ninguna fuga de gases por lo que todas las conexiones están selladas con cinta de teflón y grasa de vacío y se encuentran aseguradas con juegos de abrasaderas y tornillos.

b) Horno y controlador de temperatura. Para calentar la cámara de reacción se usó un horno tubular cuyas características se detallan a continuación:

Resistencia Níquel - Cromo, calibre 16 la cual alcanza una temperatura máxima de 1200°C en operación.

Aislante de lana de vidrio.

Recubrimiento interior de material cerámico refractario.



Configuración del equipo utilizado para la reducción. Tanques de hidrógeno y argón, controlador y horno tubular.

Zona caliente de 15 cm de diámetro y 50 cm de longitud.

Termopares tipo "S".

El horno se calibró en correspondencia con un controlador de temperatura marca Honeywell PYR-O-VANE con escala máxima de 2000°C y un multímetro Hewlett-Packard como testigo de medición.

El controlador mide la temperatura del horno, por lo que fue necesario efectuar mediciones de la diferencia que existe entre la temperatura de éste y de la cámara donde la reacción de reducción se lleva a cabo. En estas mediciones se observó que existe un gradiente de temperatura, el cual es más acentuado de 25°C a 200°C y se hace mínimo de 700°C a 1100°C. El horno posee una sección central de 30 cm de longitud donde la temperatura es homogénea.

c) Cámara de reacción y cucharilla. Esta cámara es una pieza muy importante ya que en función de sus características se obtienen los grados de reducción y de sinterización. Después de varias opciones se llegó al diseño final el cual consiste en las siguientes piezas:

La cámara de reacción consiste de dos secciones de acero inoxidable; la primera tiene 6 cm de diámetro y 54 cm de longitud y la segunda 1.5 cm de diámetro y 26 cm de longitud. Ambas secciones se encuentran unidas mediante soldadura probada contra porosidades. El objeto del cambio de sección es facilitar el flujo turbulento de los gases dentro de la primera parte de la cámara. La cámara principal tiene soldado en la parte inferior un pequeño tubo de forma exterior escalonada para unirla con la línea de suministro de gases.

Dentro de las condiciones experimentales de operación, la temperatura leída en el controlador corresponde a la de la cámara, con una precisión de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ .

En el diseño de la cámara se tuvo especial cuidado en evitar cualquier fuga de gases ya sea por conexiones o por sellado.

La cucharilla es un recipiente de sección cuadrangular de lámina de fierro de 2 mm de espesor, 5.5 cm de ancho y 30 cm de largo, usada para introducir según el caso el material pulverizado para reducción o las pastillas compactadas para sinterización. La medida de longitud de las cucharillas coincide con la longitud medida del horno en la cual la temperatura es homogénea.

### 5.3.3. Operaciones de Reducción.

Una vez asegurado que el equipo y conexiones no tiene fugas de gases, se procede a aplicar las condiciones elegidas según los valores deseados de tiempo y temperatura de permanencia dentro de la cámara de reacción.

- a) Se colocan 20 gramos aproximadamente de polvo de todos los tamaños de partícula mezclados, siendo el mayor de 60 mallas y finos el menor.
- b) Se cierra la cámara de reacción y se verifica nuevamente que no existan fugas de gases.
- c) Se deja pasar gas argón para limpiar la cámara de cualquier residuo de aire que pueda existir dentro de ésta y así poder crear las condiciones de atmósfera inerte.
- d) Se calienta la cámara de reacción hasta la temperatura elegida dentro del intervalo de  $600^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- e) Cuando la cámara ha alcanzado la temperatura elegida se cierra el gasto de gas argón y se deja pasar gas hidrógeno.

- f) Se deja transcurrir el tiempo elegido que oscila de 5 a 30 minutos (ver Tabla ( A )).
- g) Al término del tiempo se cierra el gasto de gas hidrógeno y se deja pasar gas argón.
- h) Se apaga la fuente suministradora de corriente al horno y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
- i) Una vez cerrado el flujo de gas argón se abre la cámara y se extrae el polvo, el cual se vacía dentro de tubos de ensayo de plástico a los cuales se les ha añadido en el fondo carbonato de calcio para proteger al polvo contra la humedad.

El material obtenido durante las diferentes corridas de reducción se resumen en la Tabla ( A ). Todas las muestras fueron tratadas bajo el mismo flujo de gas hidrógeno.

Todas las muestras fueron analizadas por técnicas de difracción de rayos x para obtener mediante cristalografía el porcentaje de reducción alcanzado medante las diferentes condiciones. Con el mismo propósito se aplicaron las técnicas de espectroscopía de masas y espectroscopía Mossbauer. Obteniéndose en cada caso diferente información la cual es presentada y discutida en el capítulo siguiente.

TABLA A RESUMEN DE DATOS EXPERIMENTALES DE REDUCCION

CORRIDA	TEMPERATURA °C	TIEMPO DE PERMANENCIA min.
R-0	---	---
R-1	600	4
R-2	600	10
R-3	600	20
R-4	600	30
R-5	800	4
R-6	800	10
R-7	800	20
R-8	800	30
R-9	1000	4
R-10	1000	10
R-11	1000	20
R-12	1000	30

En estas muestras se encontraron todos los tamaños de partícula mezclados.

#### 5.4. Descripción del Equipo Usado Durante Compactación.

##### 5.4.1. Equipo Experimental.

El equipo experimental usado durante la compactación es una prensa marca AMSLER universal con capacidad máxima de 20 toneladas tipos 20SZ BDA 599.

El material usado es el obtenido de las diferentes pruebas de reducción y se estudia su comportamiento bajo una presión de 4, 10 y 20 toneladas por centímetro cuadrado.

Las partes importantes de la máquina y material utilizado es:

a) La máquina está provista de dos pistones coaxiales hidráulicos, donde el más pequeño opera dentro del mayor. Cuando los dos pistones operan juntos la carga máxima aplicada es de 20 Ton/cm<sup>2</sup>. La velocidad de máximo avance de los pistones es de 90 mm/min (35 pulgadas/ min).

b) Se usó una matriz y dos punzones como moldes de compactación. La matriz es de acero T1 con un recubrimiento interior de 3.5 cm de diámetro externo y 1.26 cm de diámetro interno de carburo de tungsteno. El acabado interior de este es a espejo.

c) Los punzones se hicieron de acero O 1 templados en aceite y rectificadas con acabado exterior a espejo.

Según la clasificación SISA, los materiales denominados T1 (Super Rapid Extra) y O 1 (Amutit T-S) son los aceros adecuados para la elaboración de tales piezas.

El interior de la matriz es ligeramente cónico y en uno de los lados tiene una sección cóncava con objeto de prevenir derrames del material en el momento de llenarlo.

Las figuras y dimensiones de la matriz y punzones se encuentra en la Figura (5.2).

#### 5.4.2. Condiciones Experimentales de Compactación.

Una vez sometido el polvo a la reducción, las muestras se trataron para estudiar su comportamiento durante la compactación.

En esta sección se estudió el efecto de la presión sobre la densidad en verde y el efecto del tamaño de la partícula sobre la densidad en verde.

Para observar el efecto de la presión sobre la densidad en verde se efectuó el siguiente procedimiento:

- a) Se pesan con exactitud alrededor de 4 g de polvo con el objeto de tener homogeneidad dimensional en todas las probetas y para poder registrar la densidad de cada probeta.
- b) Se añade grasa a las superficies en contacto con el polvo de la matriz y los punzones para efectos lubricantes.
- c) Se vierte el polvo dentro de la matriz.
- d) Se pone el punzón superior y se deposita en la plancha de la prensa.
- e) Se activa el mecanismo de la prensa habiendo elegido la presión en cada caso, la cual puede ser de 4, 10 ó 20  $\text{ton/cm}^2$  con una velocidad de 90 mm/min.
- f) Una vez terminado el ciclo de compactación se libera la carga y se extrae la pastilla compactada. Accionando la prensa en dirección contraria.
- g) Se mide y se calcula la densidad alcanzada geométricamente.

En la Tabla ( 5 ) se encuentran resumidos los datos de las diferentes corridas efectuadas.

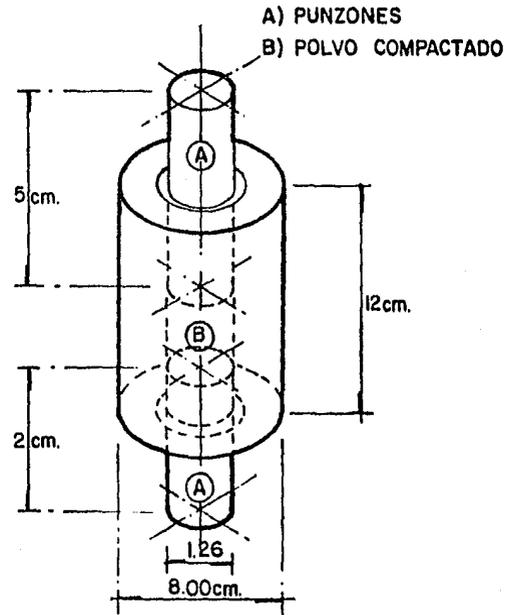
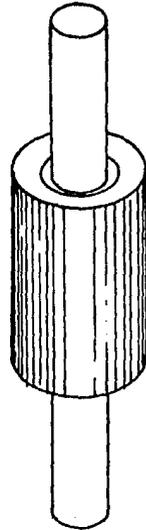


fig. 5.2 MATRIZ Y PUNZONES UTILIZADOS EN COMPACTACION

TABLA B RESUMEN DE DATOS EXPERIMENTALES EN COMPACTACION

CORRIDA	TEMPERATURA	TIEMPO	PRESION Ton/cm <sup>2</sup>	MALLA
C-1	25	3	4	--
C-2	25	3	10	--
C-3	25	3	20	--
C-4	25	3	20	--
				+100
				+200
				+270
				+300
				+325
				-325

A partir de los datos del experimento anterior se observó que las probetas compactadas bajo 20 toneladas de presión presentaron mejores características de compactabilidad, por lo que fue ésta la presión elegida para analizar el comportamiento del efecto de tamaño de partícula sobre la densidad en verde según el siguiente procedimiento experimental.

- a) Mediante la técnica establecida por ASTM B 214 - 48 para distribución de tamaño de partícula se separó suficiente material pulverizado en las mallas de 100, 200, 270, 325 y finos para elaborar las pastillas compactadas.
- b) Una vez separadas se repiten los pasos desde la "a" a la "g" del experimento anterior.

Todas las probetas obtenidas en estos experimentos se manejan con pinzas, sin estropear las aristas para obtener resultados con la mayor precisión posible, ya que la densidad que se obtiene pesando y midiendo cada probeta, y después efectuando los cálculos pertinentes.

## 5.5. Sinterizado.

### 5.5.1. Condiciones Experimentales de Sinterizado.

Después de someter el material en polvo a las etapas de reducción y compactación se procedió al estudio del comportamiento de las pastillas durante el sinterizado.

Los parámetros estudiados fueron el efecto del tamaño de partícula y el efecto del tiempo de permanencia, la textura y la porosidad al interior de las pastillas después del sinterizado.

1) Efecto del tamaño de partícula sobre la densidad de sinterizado. Para este experimento se compactaron 36 probetas y se sinterizaron según la siguiente metodología:

a) Se separó una cantidad suficiente de material en polvo en diferentes tamaños de partícula con los tamaños de 100, 200, 270, 300 + 325 y -325 mesh.

b) De cada malla se prensaron seis probetas a una presión de 20 ton/cm<sup>2</sup> y tres minutos de permanencia de la carga.

c) De estas seis probetas se sinterizaron dos pastillas a cada una de las diferentes temperaturas elegidas que fueron de 800, 900 y 1100°C. De estas se presenta el valor promedio por lo que solo se muestra en la Tabla ( C ) la mitad de éstas.

d) Se introduce la pastilla dentro de la cámara y se eleva la temperatura hasta el valor seleccionado. Se hace pasar gas argón durante 30 minutos con el objeto de crear condiciones de atmósfera inerte, evitando así la oxidación.

e) Una vez terminado este tiempo se deja enfriar la cámara hasta temperatura ambiente aún en presencia de argón.

f) Se mide la densidad geométrica de las pastillas y se presentan estos valores en curvas a temperatura constante en función del tamaño de partícula contra densidad de sinterizado.

2) Efecto del tiempo de permanencia sobre la densidad de sinterizado.

a) Se prensaron cuatro probetas de tamaño de partículas de 100 mallas

b) Se eligieron temperaturas de 1100°C y 900°C (a las cuales se favorecen los mecanismos involucrados en el sinterizado, Capítulo III) para tiempos de una y dos horas. Se sometió una pastilla a cada combinación de estos parámetros.

c) Tanto el calentamiento como el enfriamiento de la cámara a las condiciones elegidas se lleva a cabo en atmósfera inerte.

d) Una vez terminado el ciclo se sacan las pastillas y se mide la densidad geométrica alcanzada.

3) Mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) se observó la textura y porosidad de las muestras 1, 7 y 13 de las corridas de sinterizado.

a) Se eligieron las pastillas sinterizadas a partir de la malla 325 para analizar el cambio en densidad por efecto de la temperatura y tiempo de permanencia.

b) El montaje de la muestra en el MEB se hizo según las técnicas establecidas por el Departamento de Garantía de Calidad del ININ.

**Esta muestra se montó sin preparación previa ya que presentó características de ser buen conductor.**

**c) De las probetas elegidas se hicieron cortes transversales para observar la porosidad residual a diferentes profundidades, probetas 6.19 a 6.22.**

TABLA C RESUMEN DE DATOS EXPERIMENTALES DE SINTERIZACION.

CORRIDA	TEMPERATURA	TIEMPO DE PERMANENCIA min.	MALLA
S-1	800	30	+100
S-2	800	30	+200
S-3	800	30	+270
S-4	800	30	+300
S-5	800	30	+325
S-6	800	30	-325
S-7	900	30	+100
S-8	900	30	+200
S-9	900	30	+270
S-10	900	30	+300
S-11	900	30	+325
S-12	900	30	-325
S-13	1100	35	+100
S-14	1100	35	+200
S-15	1100	35	+270
S-16	1100	35	+300
S-17	1100	35	+325
S-18	1100	35	-325
S-19	1100	60	+325
S-20	1100	120	+325
S-21	900	60	+325
S-22	900	120	+325

## 5.6. Descripción de Aparatos y Técnicas Espectrométricas.

### 5.6.1. Difracción de Rayos-X.

Difracción de rayos x es una técnica que permite efectuar un análisis químico cualitativo y cuantitativo basado en la detección de rayos reflejados de un haz monocromático incidente sobre un conjunto ordenado de átomos dentro de un cristal.

Dado que los cristales son formaciones simétricas de átomos conteniendo filas y planos de elevada densidad atómica es posible que difracten un rayo de luz incidente. Para hacer posible la detección es necesario que este rayo reúna ciertas condiciones que se detallan a continuación y ciertas características físicas como son ser monocromático y poseer una longitud de onda aproximadamente igual a la separación interplanar. Estas características las poseen los rayos x producidos por tubos operados en el intervalo entre 20 000 y 50 000 volts.

Cuando los rayos x de una determinada frecuencia golpean a un átomo interactúan con sus electrones haciendo que vibren con la frecuencia del haz de los Rx, como los electrones se vuelven cargas eléctricas vibratorias retransmiten los Rx sin cambio en la frecuencia. Una parte de este rayo pasa a través del cristal hasta una profundidad considerable en el cristal y la otra es reflejada alejándose de los átomos dispersándose en todas direcciones.

Esta radiación dispersada sufre interferencias las cuales son constructivas en unas direcciones y destructivas en otras. La interferencia será constructiva cuando el ángulo de incidencia iguale al ángulo de reflexión. Considerando planos paralelos dentro de un cristal, ésta interferencia solo ocurre en las condiciones descritas en la Ley de Bragg.

La Figura ( 5.4) muestra un haz de Rx que está siendo reflejado simultáneamente desde dos planos paralelos. En un cristal real son varios los planos que reflejan el rayo. Para que se cumpla la ley de Bragg se deberá tomar un haz de Rx paralelo donde todos los rayos están en fase tanto en el incidente como en el reflejado y que el ángulo de incidencia sea el mismo que el de reflexión. En la Figura ( 5.3) la línea  $oA_i$  es perpendicular al rayo incidente y la frecuencia de estos se encuentra en fase en los puntos o y m.

De igual modo la línea  $oA_r$  representa una onda frontal al ser perpendicular al rayo reflejado y la frecuencia de ésta se encuentra en fase en los puntos o y n. Esta condición se cumple solamente cuando la distancia  $mpn$  iguala a un múltiplo positivo de una longitud de onda completa. En esta figura se muestra que tanto las distancias  $mp$  y  $pn$  son iguales a  $d \text{ sen } \theta$  por lo tanto la distancia total  $mpn$  es igual a  $2 d \text{ sen } \theta$  haciendo una igualdad resulta que:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde:  $n = 1, 2, 3$  Número entero positivo.

$d =$  distancia interplanar.

$\lambda =$  longitud de onda.

$\theta =$  ángulo de incidencia y reflexión.

Las reflexiones obtenidas se detectan ya sea en una placa fotográfica o se amplifican y transmiten a un graficador x, t, que corresponden a ángulo  $\theta$  de Bragg contra intensidad. Mediante un espectrómetro de Rx.

El espectrómetro de Rx mide la intensidad de las reflexiones de Rx desde un cristal con un dispositivo electrónico tal como un contador Geiger cámara de ionización o película fotográfica.

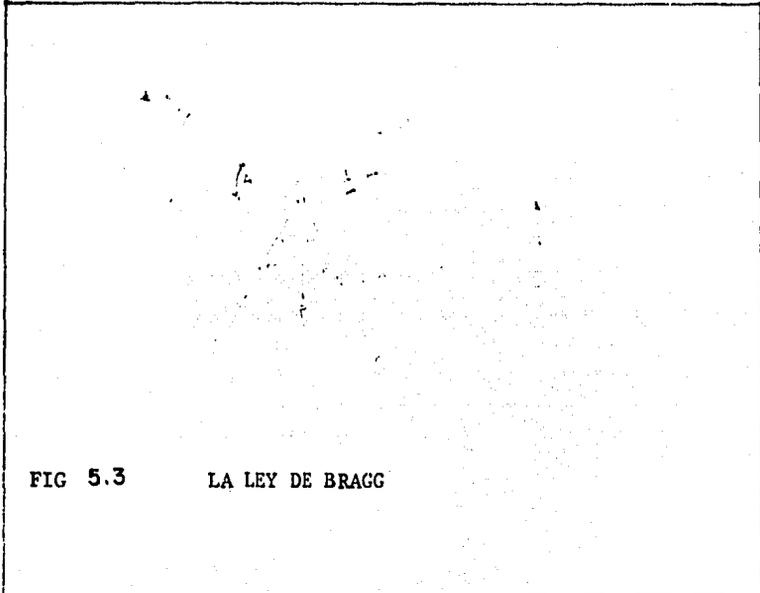


FIG 5.3 LA LEY DE BRAGG

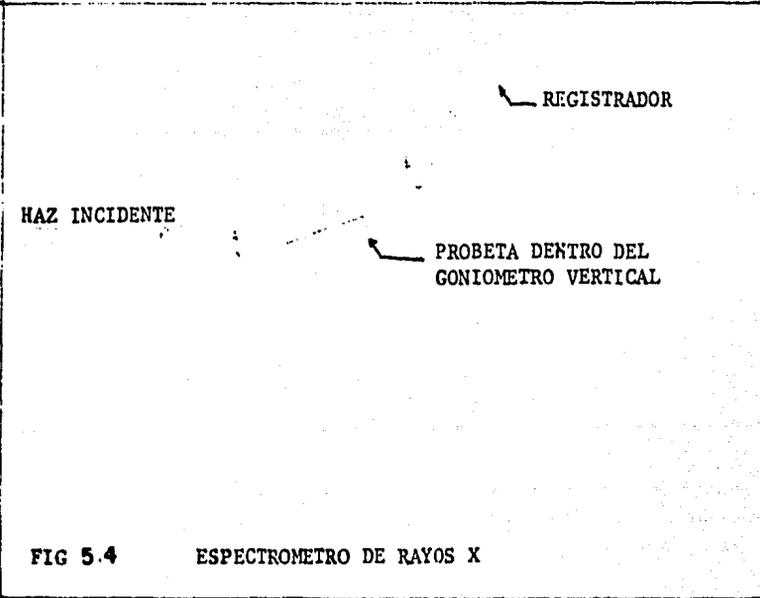


FIG 5.4 ESPECTROMETRO DE RAYOS X

Existen varias técnicas de aplicación de RX como las de Laue, cristal rotatorio y la de Debye-Scherrer o del polvo, siendo esta última la más importante de todos los métodos utilizados para la determinación de estructuras cristalinas. Una de las cualidades de esta técnica se basa en el hecho de que cada material cristalino tiene sus propias características de espaciamiento interplanar aún cuando cristalicen dentro del mismo sistema se diferencian en el tamaño de la constante de la celda unitaria y como resultado los espaciamientos interplanares y los ángulos de Bragg son diferentes en cada caso.

#### Descripción del Aparato.

El equipo de difracción de Rx modelo PW 1049/10 PHILLIPS se usó para identificar la muestra de polvos metálicos a partir de su estructura cristalina. El difractómetro de Rx está equipado con un goniómetro vertical PW 1050/25 y un panel con graficador x, t con ajuste de velocidad de barrido, elección en el rango c.p.s., constante de tiempo y atenuación para seleccionar las condiciones óptimas. La calibración se efectúa con pastillas de silicio y se verifica un doblete que para el caso del Cu debe ser para la familia

$$311 \quad 20 \text{ CuK}_{\alpha 1} = 56^{\circ}122 \text{ y } 20 \text{ CuK}_{\alpha 2} = 56^{\circ} 274.$$

Para aplicar la técnica de Debye - Scherrer se pulveriza la muestra y se exhiben todos los planos cristalinos estadísticamente posibles durante una trayectoria expuesta al haz monocromático de Rx durante los  $180^{\circ}$  de recorrido del goniómetro vertical, Figura ( 5.4).

La muestra en polvo se deposita sobre un porta objetos con dimensiones de 25 mm de largo, 13 mm de ancho y 0.5 mm de espesor.

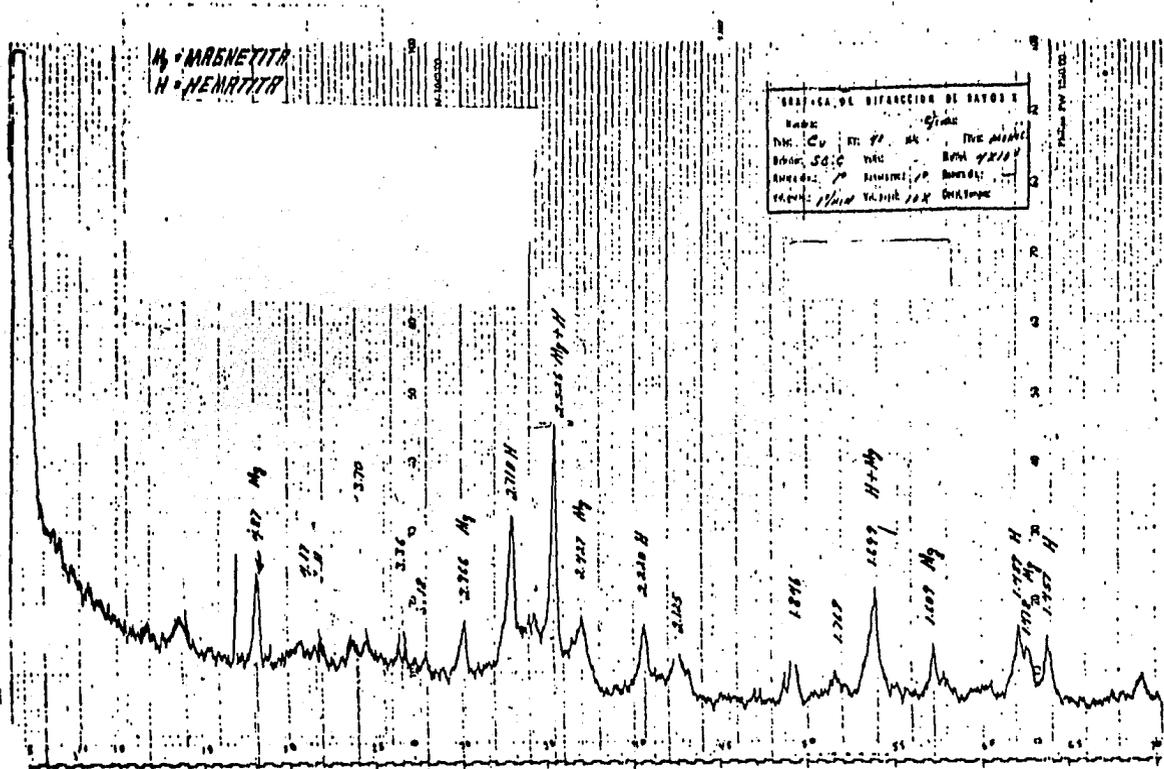
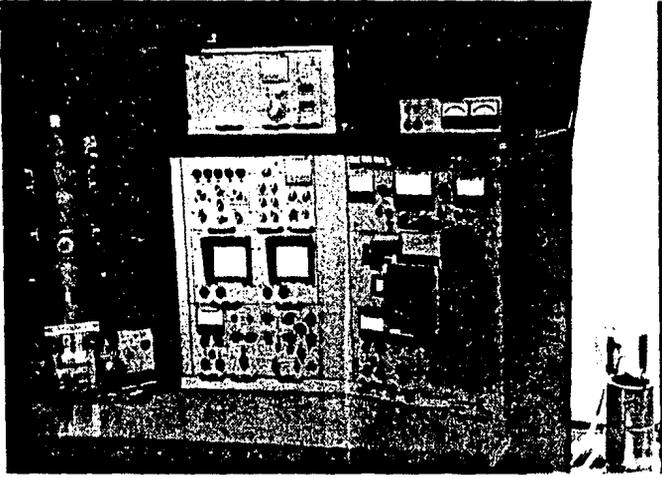
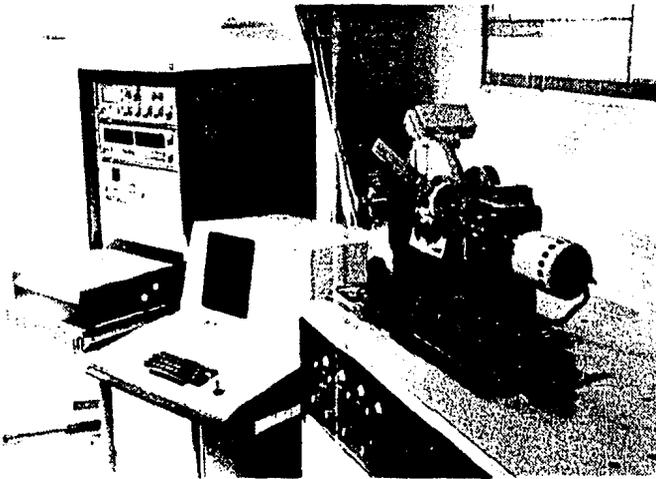


FIG 5.5 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA MAGNETITA Y HEMATITA



(a)



En (a) se observa el microscopio electrónico de barrido (MEB). En (b) se observa el equipo de rayos X utilizado.

Para poder interpretar el difractograma es necesario recurrir a un sistema de tarjetas que contienen clasificados aproximadamente a un millar de compuestos en sus diferentes fases donde se registran el ángulo de cada línea de difracción y la intensidad de ésta.

Existen dos sistemas de tarjetas de registro la x-ray Diffraction Data Index y los manuales JCPDS (International Centre for Diffraction Data) las cuales se comparan con las lecturas del difractograma y de este modo se identifica la estructura cristalina del material analizado.

Las Condiciones en que se Operó son las Siguietes.

Antes de iniciar el barrido del goniómetro (Figura 5.4) vertical se elige la velocidad de barrido, que es de  $1/2^\circ/\text{min}$  y se elige la frecuencia en un intervalo entre 1000 y 2000 c.p.s., se indica el ángulo inicial en el goniómetro, tal como  $2\theta = 10^\circ$ . Se usó un filtro de Ni y condiciones de trabajo de 35 Kv y 25 mA. La velocidad del graficador fue de 10 mm/min. Al terminar se extrae el difractograma del graficador y se identifica según valores reportados en la literatura.

#### 5.6.2. Microscopio Electrónico de Barrido. (MEB)

Descripción del Aparato.

Si bien el MEB no permite un análisis de la composición se incluye su descripción con las otras técnicas experimentales.

El MEB usado es de marca Cambridge Scientific Instruments Limited modelo TL-1070 - OM - 96118.

El MEB se usó para la determinación del tamaño de partícula, porosidad interior de las pastillas compactadas y la textura de sinterizado final de los polvos reducidos.

El MEB tiene la propiedad de producir una imagen tridimensional y dada su profundidad de campo (300 veces mayor que la del microscopio óptico) se pueden considerar un gran número de partículas.

El MEB consiste al igual que un microscopio electrónico de transmisión (MET), de una columna de microscopio con un cañón de electrones, dos lentes condensadoras y una última lente condensadora de gran potencia a la que se adicionan unas bobinas para producir el barrido del haz a lo largo de la muestra, las cuales están conectadas directamente a un tubo de rayos catódicos en cuya pantalla se obtiene la imagen de interés. En la base de la columna se coloca la muestra y directamente arriba de ella el detector de electrones, el cual trabaja con electrones primarios y secundarios, la combinación de ambos haces es lo que produce la imagen tridimensional.

Se toman fotografías de la imagen seleccionada con una película KODAK 120 PX profesional.

**MEB Método Empleado.**

Las muestras son observadas en directo y sin preparación previa, ya que presentan características de ser buenos conductores eléctricos.

Una vez obtenida la imagen deseada, se fotografía y al tener la impresión se mide en centímetros el ancho de cada partícula. Después en relación con la fórmula  $A_m = \frac{1.97 (T.p.p.)}{400} = T.p.p.$  se obtiene el tamaño promedio de partículas en micras.

(1)



En la fotografía obtenida del microscopio electrónico se pueden observar los diferentes tamaños de partícula.

También fue posible observar la forma y distribución de las partículas al fotografiar secciones transversales de las pastillas compactadas para observar su porosidad, además de la textura superficial de las pastillas sinterizadas.

### 5.6.3. Espectrometría de Masas. (1)

#### a) Descripción del Principio en que se Basa el Método.

La espectrometría de masas de iones secundarios, generalmente abreviado SIMS (Secondary in mass spectrometry), es un método de análisis de superficies que da información acerca de la composición química de la superficie externa de un sólido.

El análisis mediante SIMS se lleva a cabo cuando se bombardea la superficie del sólido con iones primarios, con energías del orden de kiloelectronvolts (Kev). Se usan gases nobles tales como  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ .

SIMS es una técnica un tanto destructiva ya que durante el análisis se remueven capas superficiales y quedan expuestas capas atómicas más profundas. Este efecto permite hacer un análisis de la masa total de un sólido. De acuerdo con la forma en que se consume la capa superficial se pueden distinguir dos tipos de análisis :

A) Método dinámico SIMS, el cual se caracteriza por la emisión de un haz de iones primarios de modo que el tiempo promedio de vida media de la monocapa es pequeño comparado con el tiempo total del análisis. De manera que esta técnica permite analizar cada monocapa y progresivamente hacer un perfil de profundidades.

B) Método estático SIMS, el cual se caracteriza por un haz de iones primarios muy reducido que permite analizar únicamente la primera capa superficial.

Debido al bombardeo se llevan a cabo procesos complejos en transferencia de energía e interacciones electrónicas en el material usado como blanco. Uno de los resultados de estos diferentes procesos es la emisión de partículas y átomos superficiales cargados o en estado basal.

Las partículas con las que se bombardea la superficie pueden quedar implantadas en la superficie en los intersticios, e imperfecciones de la red, o si la energía es muy alta empujar en forma progresiva varios átomos aplicados o en el caso de baja energía los átomos se reflejan. Generalmente se conoce la especie de los iones incidentes y su cantidad puede ser estimada de modo que no interfieran con el análisis.

Las partículas emitidas (iones secundarios) se separan y detectan por un espectrómetro de masas de sensibilidad adecuada de acuerdo con la relación  $m/e$ . El aparato se enfoca con un cierto campo magnético para que solo sean emitidas partículas con una energía y velocidad determinada, separando así diferentes masas. Si se aplica un filtro electrostático adicional o un campo eléctrico radial que pueda enfocar diferentes direcciones y energías, se puede aplicar el poder de resolución del aparato para iones secundarios con energías de 1 a 10 eV. Lo cual permite la separación de diferentes tipos de iones con el mismo número de masa.

Para preparar la muestra se debe cuidar que los alrededores de ésta permanezcan en condiciones de extrema limpieza y la superficie debe estar libre de átomos y moléculas externas. Por esta razón las mediciones con SIMS se realizan a un alto vacío (UHV). La presión del gas residual debe ser menor a  $10^{-7}$  Torr.

### Condiciones de Operación.

Las condiciones a las cuales se analizaron las muestras son las siguientes:

- Presión de argón (para obtener el haz primario)  $5 \times 10^{-6}$  mbar.
- Presión de la cámara de análisis con Ar  $4.5 \times 10^{-7}$ .
- Corriente de emisión cañón de iones 1 mA.
- Resolución = 50.
- PMV Voltaje multiplicador 2.2 Kv.
- B auto escala logarítmica.
- 3s/una velocidad de barrido.
- Tiempo de respuesta un segundo.
- Voltaje de enfoque 3550 v.
- Energía de iones primarios 4100 ev.

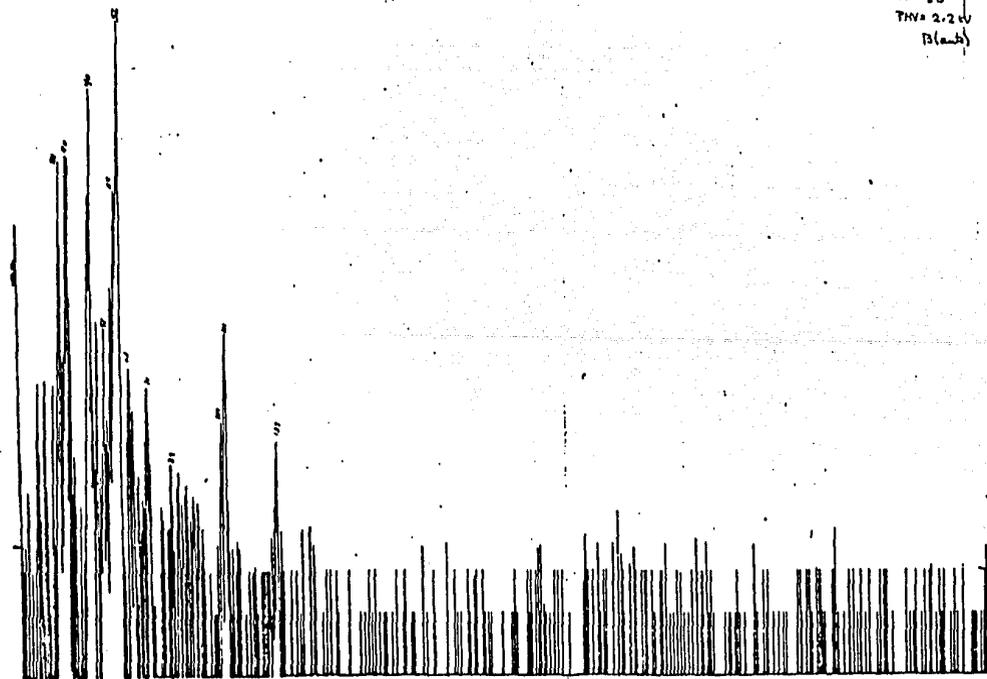
Se obtiene una gráfica en donde los picos indican la relación m/e para cada especie atómica o molecular. Figura (5.6).

Este es un método adecuado para identificar diferentes óxidos de un mismo metal, en particular del hierro dado la gran variedad de óxidos que existen en diferentes relaciones estequiométricas, y es precisamente esta relación la que nos permite detectar la masa de cada especie diferenciándola de las demás.

La información que es posible obtener mediante SIMS es la identificación de las distintas especies que existen a diferentes profundidades de las partículas del material analizado mediante la reacción m/e de estas especies.

El material pulverizado debe introducirse en la cámara de bombardeo en forma de una pastilla compactada sin aglomerante de dimensiones 1.5 de diámetro y 2 mm de espesor.

FIGURA 5.6 ESPECTRO OBTENIDO MEDIANTE ESPECTROMETRIA DE MASAS EN LAS QUE SE MUESTRA LA RELACION  $m/e$  PARA CADA ESPECIE .



17. Octubre de 1972 (1)  
 muestra 400C 10m  
 Tipo Gas: metano 24u/12a EIC.  
 Pres. 1.5x10<sup>-7</sup> 2550/4100 Eu  
 Em. 1mA 4.71  
 R= 50 7.56  
 THT= 2.2V 7A=50  
 Blank 4.57  
 120

Mediante esta técnica se analizó el material para identificar el grado de reducción que se hubiera alcanzado según las diferentes condiciones reductoras utilizadas, seleccionándose dos probetas las marcadas A y B (Ver Tabla E VI) por ser representativas de las condiciones extremas experimentales utilizadas.

#### 5.6.4. El Efecto Mössbauer.

El físico alemán Rudolf Mössbauer fue laureado con el premio Nobel de 1981, por el descubrimiento que hoy lleva su apellido, el cual consiste en la absorción sin rechazo de los rayos gamma por los núcleos.

El efecto Mössbauer se presenta cuando el núcleo de un átomo en estado base se excita con la energía de rayos gamma emitidos por una fuente y regresa a su estado energético original emitiendo un electrón y un rayo gamma. Emisiones que compiten en la cantidad de energía que pueden llevar y varían principalmente con la temperatura a la que se encuentra el núcleo. Si la temperatura es muy alta la emisión de rayos gamma es muy pequeña.

La excitación de un nivel atómico presenta una absorción máxima cuando un rayo gamma incidente posee la energía  $E_0$  que es la que existe entre el estado excitado y el estado de equilibrio de un átomo, lo cual implica un estado de resonancia.

En la Figura (57) se ilustra el equipo elemental Mössbauer. Se tiene una fuente radioactiva que emite fotones los cuales son absorbidos por un resonador. Si los núcleos de éste son idénticos a los núcleos de la fuente, se espera que los fotones se absorban a la misma frecuencia resonante y existen a los núcleos de la fuente del resonador al nivel B, el cual es un nivel energético superior.

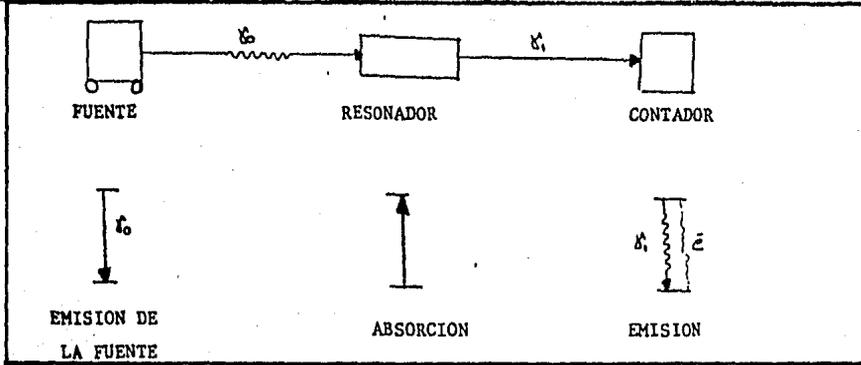
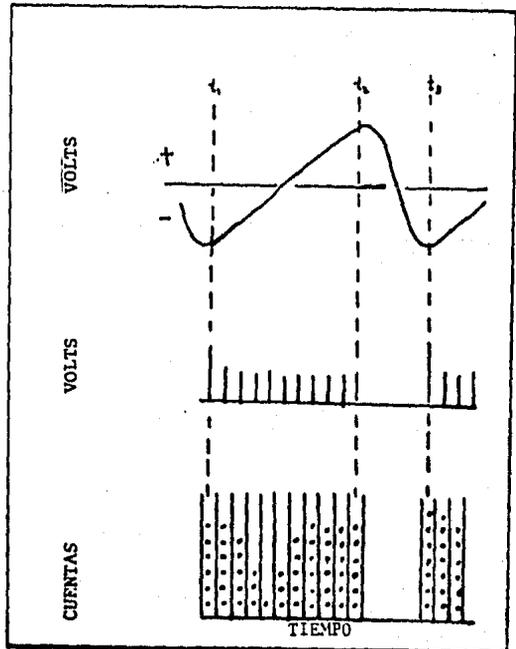


FIGURA 5.7 EQUIPO ELEMENTAL MOSSBAUER

FORMA DE ONDA VOLTAICA

SERIACION DE PULSOS

ANALIZADOR MULTICANAL



Una vez excitado, el núcleo decaerá con la reemisión de rayos gamma de energía  $E_0$  y ésta se detecta con un contador geiger. Este proceso se conoce con el nombre de fluorescencia resonante nuclear. (NFR).

En este efecto se debe considerar que los átomos tanto de la fuente como del resonador se encuentran en movimiento y que tales velocidades provocan un efecto Doppler indeseable. Además la energía en un sólido se encuentra cuantizada, de modo que para encontrar la energía  $E_e$  que es la energía entre niveles basal y excitado dentro de un sólido, también llamado energía de Einstein está dado por:

$$E_e = \frac{\pi h \nu}{a}$$

donde  $E_e$  = energía entre niveles en un sólido de Einstein.

$h$  = constante de Planck.

$\nu$  = velocidad de propagación del sonido dentro de un material.

$a$  = constante de red.

Y la energía de rechazo:

$$R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

donde  $E_0$  = energía del fotón.

$M$  = masa del núcleo.

$c$  = velocidad de la luz.

Mediante estas relaciones tenemos dos posibilidades a saber: que  $R$  sea mayor que  $E_e$  o que  $E_e$  sea mayor que  $R$ . En el primer caso la energía de rechazo del fotón es grande y el rayo gamma se escapa con pérdidas de energía de modo que el factor  $F$  muestra que la probabilidad de emisión sin pérdida de energía de rechazo está dada por  $F = e^{-R/E_e}$ .

Esta es la relación fundamental para que el efecto Mössbauer se presente, es decir para relaciones  $R/E_e$  pequeñas se emite una gran cantidad de Rayos  $\gamma$  sin efecto Doppler y sin pérdidas de energía por rechazo.

Esto es explicable por medio de la teoría clásica de la mecánica cuántica en la que se muestra que la mínima cantidad de energía que un sólido puede aceptar es  $E_e$  y si  $R$  es menor que  $E_e$  el sólido no toma esta parte y el rayo escapa con toda la energía  $E_0$  disponible.

En el caso de núcleos de  $Co^{57}$  y  $Co^{58}$  embebidos en una matriz de hierro se obtienen los siguientes datos:

	$Fe^{57}$	$Fe^{58}$
energía de decaimiento	14 Kev	800 Kev
R	0.002 ev	6 ev
$E_e$	0.04	0.04

Se aprecia que las condiciones para  $Fe^{57}$  son las adecuadas para que el efecto Mössbauer se presente naturalmente.

#### 5.6.5. Instrumentación.

##### Espectrómetro Multicanal.

El espectrómetro para detección del efecto Mössbauer nos permite preparar fuentes de rayos gamma ( $R \gamma$ ) que tengan precisamente una energía definida determinada solamente por la emisión del núcleo y sus alrededores. Si los rayos gamma de esta fuente pasan a través de un absorbedor que contenga núcleos idénticos con alrededores idénticos, algunos de estos rayos gamma pueden absorberse, debido a la excitación del núcleo que absorbe (absorción resonante).

La fuente emisora se mueve a una velocidad constante respecto al absorbedor y el haz de rayos gamma sufre un corrimiento Doppler y solo a una condición especial de la velocidad, que permite que la fuente y el absorbedor entren en resonancia. La medición del espectro de absorción Mössbauer es por tanto cuestión de mover la fuente dentro de un intervalo de velocidades relativas al absorbedor y observar las velocidades a las cuales ocurre la absorción.

Cuando la fuente se mueve la velocidad de ésta varía de manera cíclica según una función de tiempo conocida. El flujo de  $R \gamma$  que emerge del absorbedor también se mide como una función del tiempo, lo que se efectúa alimentando la salida del sistema detector a un analizador multicanal que funcione en el modo de tiempo y sincronizado con la forma de la onda de la velocidad.

Para explicar como funciona el multicanal que se encuentra acoplado al sistema total se tiene el siguiente ejemplo.

Al tiempo  $t = t_1$  la fuente se mueve con velocidad negativa  $-v$  (alejándose del absorbedor). El generador de onda produce un voltaje que varía linealmente de un valor negativo  $-V$  al tiempo  $t = t_1$  a un valor igual positivo  $+V$  al tiempo  $t = t_2$ . Durante este tiempo la fuente se hace funcionar por una fuerza constante y se mueve con aceleración constante, su velocidad varía linealmente de  $-v$  a  $+v$  usando incrementos iguales de tiempo en cada incremento en las velocidades intermedias.

Al tiempo  $t = t_1$  el generador de onda envía al mismo tiempo un pulso inicial al analizador multicanal el cual empieza a registrar la señal del contador en el canal 1. Al tiempo  $t = (t_1 + \Delta t)$  el generador de onda transmite un pulso y el analizador acumula información en el canal número dos y así sucesivamente.

Estos pulsos se envían cada intervalo de  $dt$  segundos hasta que todos los canales del analizador han sido usados, cuando esto ocurre el multicanal deja de registrar información y el voltaje de la onda efectúa una transición lenta del valor de la velocidad  $+V$  a  $-V$  entre  $t = t_2$  y  $t = t_3$ .

El ciclo se repite nuevamente. Cada canal del analizador corresponde a un valor determinado de la velocidad de la fuente por lo que se obtiene un dato de transmisión de  $R\gamma$  contra velocidad de la fuente.

Fuente.

Las consideraciones que se toman en cuenta para seleccionar la fuente dependen de las características de los átomos de los isótopos usados. El decaimiento radioactivo que procede inmediatamente a la emisión de  $R\gamma$  puede abandonar el átomo en cualquiera de los estados iónicos cargados de alta energía los cuales tienen diferentes emisiones de energía debido a los efectos hiperfinos. Estos estados energéticos deben ser neutralizados entre la población del nivel y la emisión de rayos  $\gamma$ . Esto implica usar matrices altamente conductoras usualmente metales. Las matrices deben tener estructura cristalina cúbica y no ser magnéticas y deberán tener una temperatura de Debye alta para poder aportar una alta fracción de emisiones Mössbauer.

El estudio del efecto Mössbauer se encuentra más difundido en áreas de investigación donde es posible efectuar un rastreo del fierro, dada su abundancia en la corteza terrestre, está presente en casi todos los materiales, aún en pequeñas cantidades. El isótopo  $Fe^{57}$  presenta el efecto naturalmente y es posible detectarlo sin necesidad de preparar la muestra previamente o mantener muy bajas temperaturas, condiciones que requieren los demás elementos.

La técnica se aplica con grandes ventajas en áreas como mineralogía, metalurgia física y estado sólido de la materia, donde el interés principal se dirige a detección del sistema cristalino de los materiales, transformación de fases y evidenciar la presencia de impurezas.

Esta técnica es una arma muy poderosa ya que analiza las redes y medio circundante y caracter del enlace, valiéndose de las características energéticas de los átomos. Es posible distinguir entre los diferentes estados de oxidación de un mismo elemento colocados en distintos sitios de coordinación, análisis con el cual se obtiene una relación de la existencia del fierro y sus diferentes óxidos y su cristalografía exacta.

Por ejemplo, la oxidación del fierro a partir de su estado metálico al estado ferroso involucra la remoción de dos electrones de su nivel "5" y una posterior oxidación al estado férrico, elimina un electrón de la capa "d". La coraza de electrones del núcleo se reduce y los electrones "s" se mueven hacia el centro aumentando el efecto en la densidad de carga en el núcleo. El espectro de absorción Mössbauer se mueve a un valor menor en energía, y así se determina la valencia en sólidos y es especialmente útil cuando varias valencias se presentan.

Para interpretar la forma de un espectro Mössbauer definimos los siguientes elementos:

Mínima Amplitud de Línea.

Es la amplitud de la línea natural dada por el tiempo en el cual la energía del núcleo decae.

### Magnitud de la Absorción.

Está dada por el producto de la componente transversal de la absorción nuclear resonante y el factor  $F$ . En general el área bajo la línea es proporcional al número de núcleos barridos, y ya que los parámetros nucleares que los determinan son conocidos, se puede obtener información acerca de las propiedades de vibración de las redes cristalográficas de los átomos, midiendo la dependencia con la temperatura del factor  $F$ .

### Corrimiento Isomérico.

Caracteriza el estado de oxidación y el tamaño de enlace covalente de los átomos mediante la detección de la interacción coulombica entre la carga nuclear y la densidad efectiva de los electrones. Donde intervienen las interacciones entre los niveles  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ .

### Desdoblamiento Cuadrupolar.

Representa la interacción electrostática entre el núcleo no esférico y la distribución electrónica asimétrica y cargas en la red cristalográfica de los materiales. Por lo que contiene información acerca de la estructura de los materiales y la distribución de la nube de electrones.

### Desdoblamiento Hiperfino Magnético.

Es el resultado de la interacción entre el momento magnético nuclear y el campo efectivo magnético en la posición del núcleo (efecto Zeeman). El estudio de este efecto nos da información acerca del spin del electrón, la distribución del spin de los átomos y de los enlaces químicos.

### Estructura Hiperfina.

Es la estructura típica del material que en el caso del hierro presenta seis picos que corresponden con lugares energéticos dados.

TABLA D ANALISIS ESPECTROMETRICOS UTILIZADOS

M E T O D O	MUESTRAS	APLICACION
Difracción de Rayos X	R.0 a R.12	Se analizaron todas las muestras de las obtenidas en las diferentes corridas de reducción.
Microscopía Electrónica MEB	R.0	Análisis del tamaño promedio de partícula en el polvo suelto.  Textura y porosidad interna en pastillas sinterizadas.
Espectroscopía de Masas SIMS	2.1 con polvo de la corrida R.12.	Análisis de la estructura superficial de las partículas.
Espectroscopía Mossbauer	R.0, R.4, R.6, R.8, R.12.	Análisis del grado de reducción del material pulverizado para identificar los diferentes grados de reducción durante las diferentes corridas.  Este material se separó en diferentes tamaños de malla según Tabla

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Secondary Ion Mass Spectrometry  
A. Benninghoven and H. Bispinck  
Physikalishes Institut Der Universitat Munster  
4400 M'ünster Scholssplatz 7 FRG
  
- 2.- Interpretation of the Fe<sup>57</sup> Isomer Shift  
L.R. Walker G.K. Wertheim V.J. Jaccarino  
Bell Telephone Laboratories  
Murray Hill New Jersey

## CAPITULO VI      Resultados Y Conclusiones

Las muestras analizadas con espectroscopía Mössbauer son las que se obtienen a partir del material de llegada y posterior tratamiento de reducción bajo atmósfera de hidrógeno. Se tomaron diferentes tamaños de partículas pero las muestras que presentaban mejores espectros fueron las de + 325 mesh. En la Tabla ( E ) se presenta el resumen de las muestras experimentales.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con la fuente y absorbedor a temperatura ambiente utilizando una fuente estandar de  $\text{Co}^{57}$  en una matriz de paladio (AMESHAM). Solo la muestra de material de llegada se midió, además a baja temperatura (77°K temperatura del nitrógeno líquido) muestras F y F'.

Todos los espectros experimentales se han ajustado por el método de mínimos cuadrados utilizando el programa de computación del Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

Los espectros de las muestras se analizaron como se acostumbra en esta técnica, dividiéndolos en dos partes: la parte central que presenta un pico ancho de mayor intensidad, Parte I, y la parte formada por los picos extremos de ambos lados, Parte II. (Figura 6.1).

En la Figura 6.2 el espectro F del material de llegada tiene en la Parte II picos que pueden ser asociados con cierta seguridad a los picos en la misma zona de la magnetita. Se pueden apreciar la coincidencia de seis picos entre ambos espectros. Cabe señalar que ambas muestras se sometieron a la misma energía y a temperatura ambiente.

TABLA E EXPERIMENTACION MOSSBAUER

MUESTRAS	TEMPERATURA °C	TIEMPO min.	MALLA
A = R - 4	600	30	+325
B = R - 6	800	10	+325
C = R - 8	800	30	+325
D = R - 8	800	30	-325
E = R - 12	1000	30	+325
F = R - 0	Material de llegada, analizado a temperatura ambiente.		
F' = R - 0	Material de llegada, analizado a temperatura 77°K.		
G Muestra patrón	Lámina de fierro natural estandar analizado a temperatura ambiente.		
H Muestra patrón	Hematita $Fe_2O_3$ analizado a temperatura ambiente.		
I Muestra patrón	Magemita $Fe_2O_3$ analizado a temperatura ambiente.		
J Muestra patrón	Magnetita $Fe_3O_4$ analizado a temperatura ambiente.		

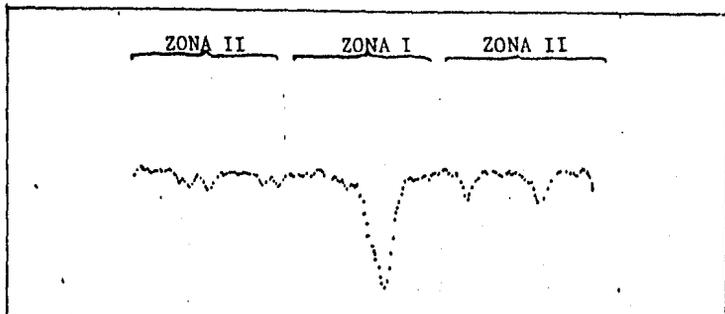


FIG 6.1\_ ZONAS EN LAS QUE SE DIVIDE UN ESPECTRO PARA SU ANALISIS

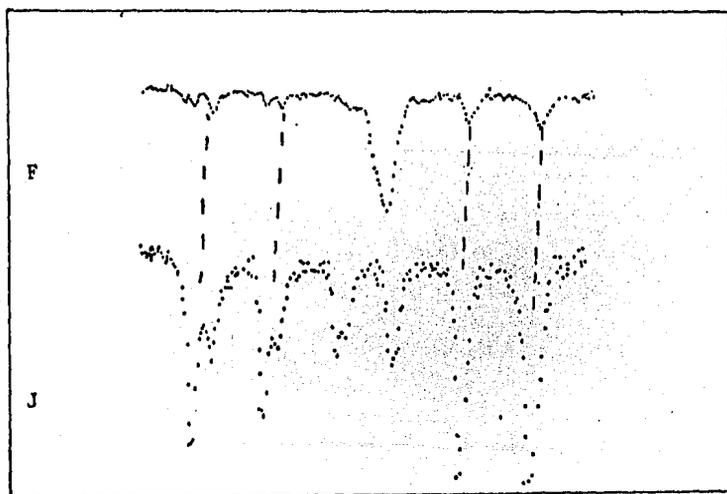


FIG 6.2\_ COMPARACION ENTRE LA MUESTRA DE LLEGADA F Y LA  
MAGNETITA MUESTRA J.

La interpretación de la Parte I, es más compleja debido a que en la muestra F aparece un solo pico central y en la muestra J, aparecen dos picos. Esta discrepancia podría atribuirse a un efecto superparamagnético el cual se presenta en partículas muy finas del orden de 100 Å. Para comprobar esta hipótesis se sometió la muestra de llegada al efecto Mössbauer a una temperatura de 77°K, temperatura a la cual se anula el efecto superparamagnético apareciendo en el espectro los picos coincidentes con el espectro J. En la Figura 6.3 se aprecia el desdoblamiento del pico central F'.

En el trabajo de Kundik, Collins et al Ref. ( 1 ) se aprecia la influencia de la restauración de la estructura hiperfina a medida que el tamaño de la partícula aumenta (de I a IV) el mismo efecto parece al disminuir la temperatura tal como se observa en las Figuras (6.4-6.5)

En las muestras A, C y E, se puede buscar una correlación del grado, ya que estos fueron tratados durante el mismo tiempo, 30 minutos, con un mismo tamaño de partícula + 325 y a tres diferentes temperaturas. Los espectros de estas muestras presentan los mismos picos característicos que el espectro de la muestra F, sin embargo, en todos ellos aparecen otros picos adicionales. Con el objeto de dar una explicación a estos nuevos picos, se señalan en la Figura (6.6) el espectro correspondiente al Fe muestra patrón que se utiliza como referencia para hierro de alta pureza, espectro G.

Esta serie de espectros pone en evidencia que a medida que se efectuó la reducción a mayor temperatura, los picos 1 y 2 de los espectros de las muestras A, C y E correspondientes disminuyen.

Disminución que se puede interpretar como la transformación de magnetita a Fe ya que para este óxido se tienen los picos más grandes y para Fe estos no aparecen.

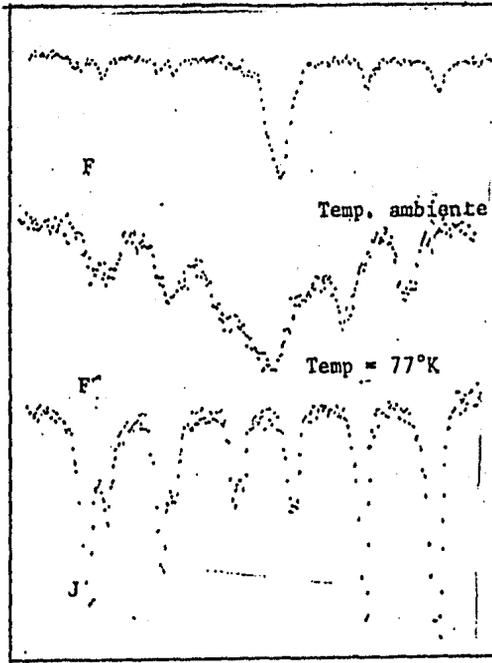
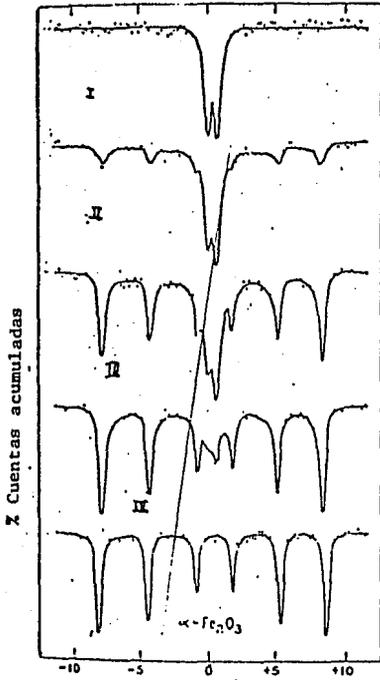
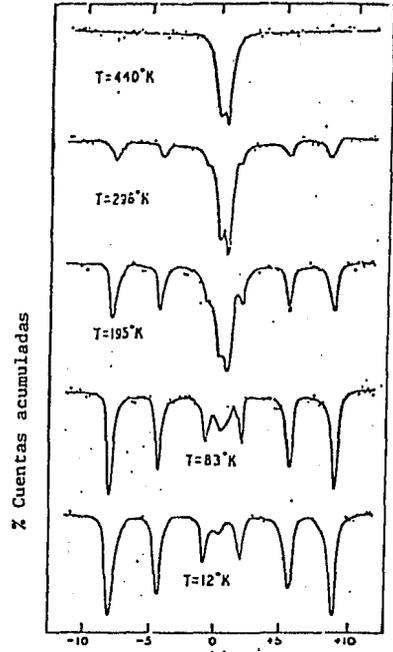


Fig 6.3 .- Muestras F, F' y J en las que se aprecia que la estructura hiperfina se va recuperando

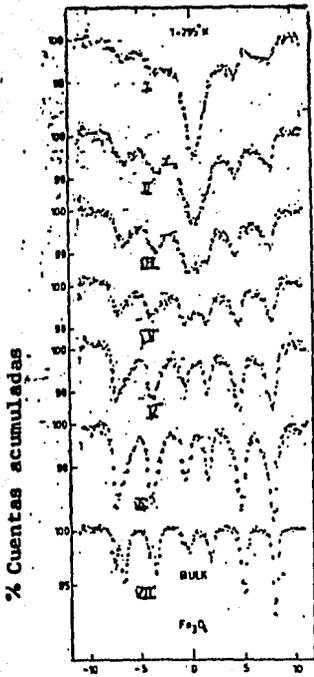


Velocidad en mm/seg



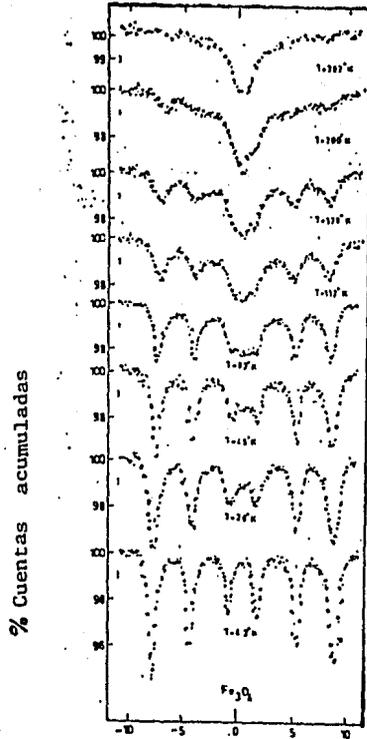
velocidad en mm / seg

FIG 6A- Espectros Mossbauer para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como función del tamaño de partícula. El tamaño aumenta de I a IV. b).- Espectros Mossbauer para el tamaño de partícula II a temperaturas decreciente.



velocidad en mm/ seg

velocidad en mm/ seg



Velocidad en mm/ seg

FIG6.5- Espectros Mössbauer para  $Fe_3O_4$  como función en el tamaño de partícula el tamaño de partícula aumenta de I a VII b).- Espectros Mossbauer para el tamaño de partícula I a temperaturas decrecientes.

Es necesario advertir también que en los espectros de las muestras A, C y E aparece un pico tres, al cual no se le encontró explicación. Este pico podría atribuirse a otro óxido intermedio, como sería el caso de  $\text{FeO}$ .

Sacando una proporción de las áreas de los picos 1 y 2 de las muestras A, C, D y E con respecto a J y G, se puede calcular los grados de reducción los cuales son:

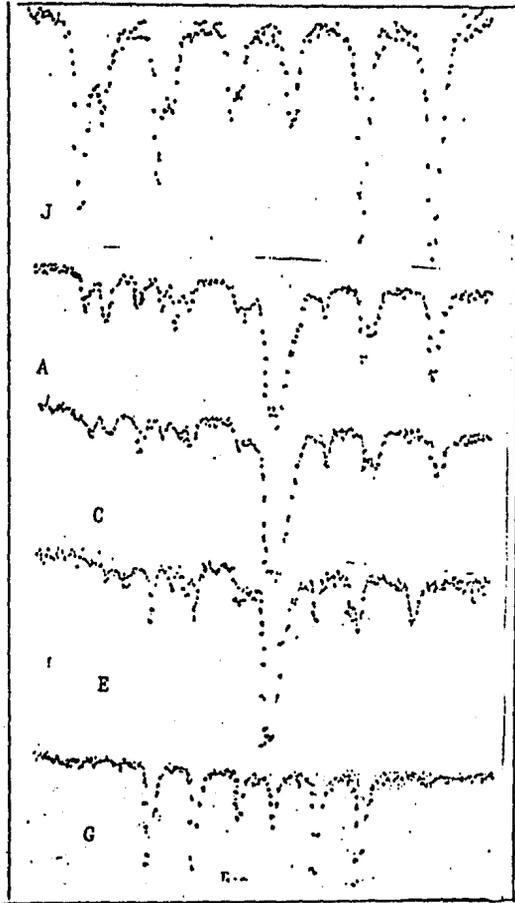


Fig 6.6.- Muestras J,A,C,E,G en las que se aprecia el grado de reducción

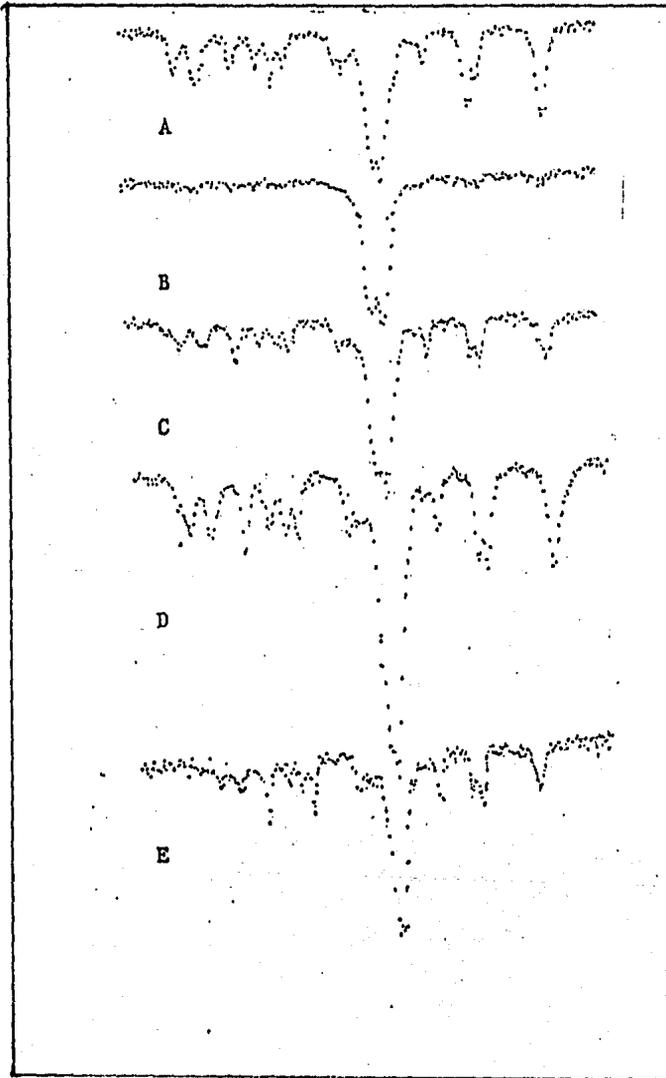


FIG. 6.7- ESPECTROS DE LAS DIFERENTES CORRIDAS EXPERIMENTALES

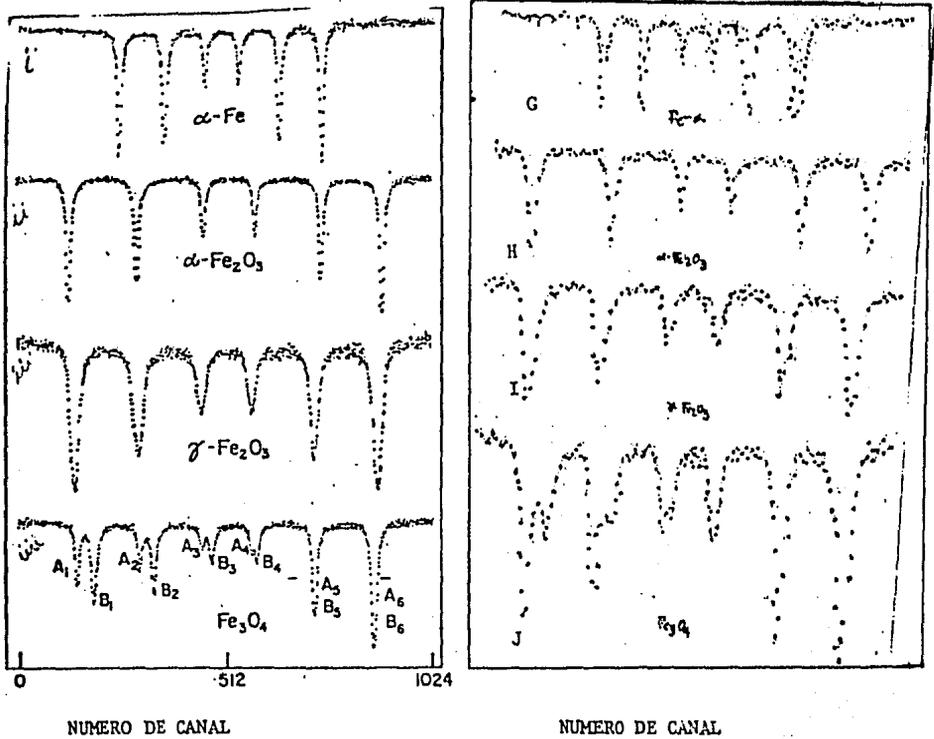


FIG 6.8 Espectros Mossbauer de las muestras usadas como patrón  
 G.-  $\alpha$ -Fe, H.-  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I.-  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> J.- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 Se comparan los trabajos de a) M.J. Graham y b) Datos experimentales  
 obtenidos en el laboratorio de Fisica Atómica y Molecular U.N.A.M.

Después de someter el polvo a la secuencia de tratamientos desde molienda hasta sinterización se han reunido los siguientes resultados y conclusiones: Obteniendo un perfil de sus propiedades y posibles aplicaciones, la caracterización de las partículas sirve para definir las propiedades del polvo y de alguna forma son la guía para los tratamientos posteriores. Durante esta etapa obtuvo una curva de distribución de partículas cap. 5.2 Siendo el mayor porcentaje para las partículas retenidas en la malla 100.

En la fotografía 1 se puede apreciar que las partículas son de forma laminar fragmentada, las cuales tienen en promedio un tamaño de 0.0812 mm. Esto es confirmado mediante un promedio ponderado que fue de 0.09919 para los porcentajes retenidos. A partir de los análisis de difracción de Rx se identificó una estructura de maghemita en el material de llegada el cual resultó ser  $Fe_2O_3$  cristalizado en un sistema no estequiométrico.

Los resultados de la difusión de Rx no permitieron efectuar una evaluación del grado de reducción ya que la diferencia en la intensidad de los picos característicos de los compuestos a identificar fue mínima, aún de las muestras sometidas a las condiciones extremas de 600°C cinco minutos y 1000°C 30 minutos. A partir de estas características se esperaban propiedades muy pobres durante el proceso de compactación, lo cual es apoyado por los trabajos de A.G. Dowson ref. (1) quien afirma que el hierro en sí mismo, no es un material que posea altas propiedades mecánicas, ya que estas son conferidas por los elementos aleantes y principalmente por el carbón contenido. Por lo anterior se sabe que las partículas frágiles y porosas, características que se reflejan en una muy baja comprensibilidad. A partir de la composición química sabemos que el material contiene elementos aleantes que forman óxidos

Según los datos obtenidos por SIMS se detectó un alto contenido de hierro reducido según graf. 5.6 capítulo V, sin embargo comparando este resultado con los obtenidos por otros métodos, éste resulta ser significativamente mayor, esta diferencia se debe a que el análisis mediante SIMS solamente analiza la superficie de las partículas en donde ha habido mayor interacción con el hidrógeno. Aun cuando los mecanismos de reducción hayan sido de la superficie al centro de la partícula esto no implica que se haya completado una reducción total ya que ésta en sí misma es heterogénea.

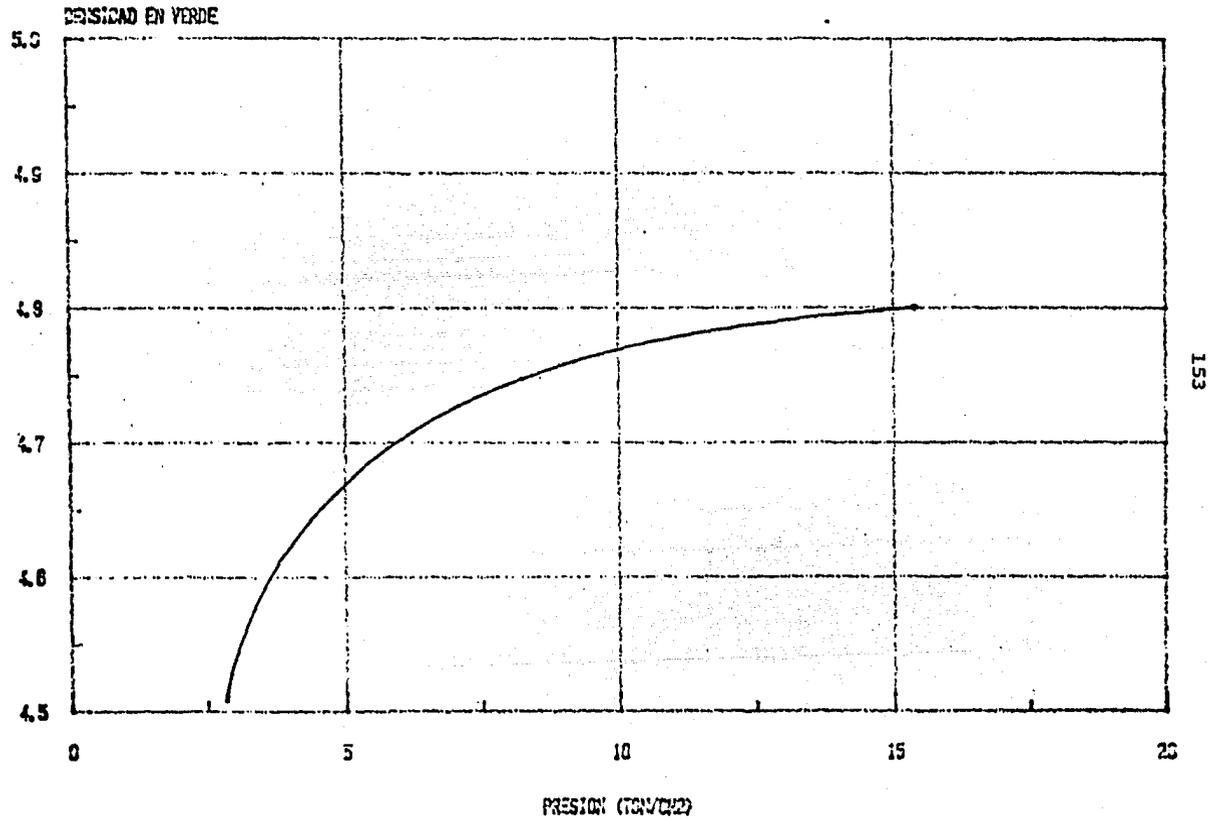
Durante la etapa de la compactación se prensaron polvos sin previa reducción, encontrándose una gran dificultad para darles forma aun a la presión máxima de 20 ton. nominal.

El polvo reducido fue compactado en la forma descrita en el capítulo III y los resultados se muestran en la figura ( I ). Como se puede observar a medida que aumenta la presión se observa un incremento en la densidad, hasta un valor de carga de 10 ton/cm<sup>2</sup>, arriba de ésta la variación en densidad respecto a la carga es muy poco significativa. Asumiendo la densidad del hierro que es 7.83 g/cm<sup>3</sup>, y la del óxido de hierro entre es posible calcular la densidad teórica para un 75% de fierro y el 25% para la mezcla de óxidos.

Una vez conocido el efecto de la carga sobre la densidad en verde se eligió la carga de 20 ton., para conocer el efecto del tamaño de partícula sobre la densidad en verde. La figura II muestra que la máxima densidad en verde obtenida para esta carga es 4.87 gr/cm<sup>3</sup>, y corresponde a un tamaño de partícula de 100 mallas. En esta misma gráfica, se aprecia que al aumentar el tamaño de partícula, aumenta la densidad en verde, esto se debe a que las fuerzas de fricción son mayores en el caso de partículas pequeñas, que impiden alcanzar una buena densidad.

FIGURA I

# DENSIDAD EN VERDE VS PRESION APLICADA



153

muy estables difíciles de reducir aún en atmósferas protectoras y en caso de que el material contenga carbón se presenta un problema adicional ya que el material pulverizado expone una gran superficie susceptible de reaccionar con el hidrógeno gaseoso y con el aumento de temperatura formarse  $\text{CH}_4$  metano, durante las operaciones de reducción y aún después durante el sinterizado.

Durante la etapa de reducción se obtuvo para las condiciones de  $1000^\circ\text{C}$  y 30 minutos de permanencia un mayor grado de reducción según datos de espectroscopia Mossbauer.

De acuerdo con este método de análisis se reportó un valor, en grado de reducción no mayor del 75% figura 6.6 y esto se puede atribuir a la presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  contenido en los gases utilizados, estas sustancias son perjudiciales al proceso de reducción, ya que en la literatura se reporta que aproximadamente a  $900^\circ\text{C}$  y 20 minutos se alcanza un 98% en grado de reducción (Ref. 2). Se debe mencionar que otras de las limitantes fue que se usó un sistema estático, además del diseño y capacidad del equipo, que dificultan el contacto gas-partícula.

Uno de los procesos industriales que utilizan mezclas de Hidrógeno y Monóxido de carbono es el proceso HYL de producción de hierro esponja.

Si se observa la figura 1.8 del capítulo I, se puede notar que las isotermas se vuelven asintóticas hacia porcentajes y tiempos altos (Ref. 2).

Mediante los análisis efectuados para detectar el porcentaje de material reducido se reportan contenidos en diferentes proporciones de magnetita, hematita, óxido de hierro y hierro metálico (f. 6.6). La cantidad de cada especie de óxido es proporcional a las condiciones de temperatura y tiempo de permanencia.

FIGURA II

# Densidad en Verde vs. Tamano de Particula

Para dos Ilustras

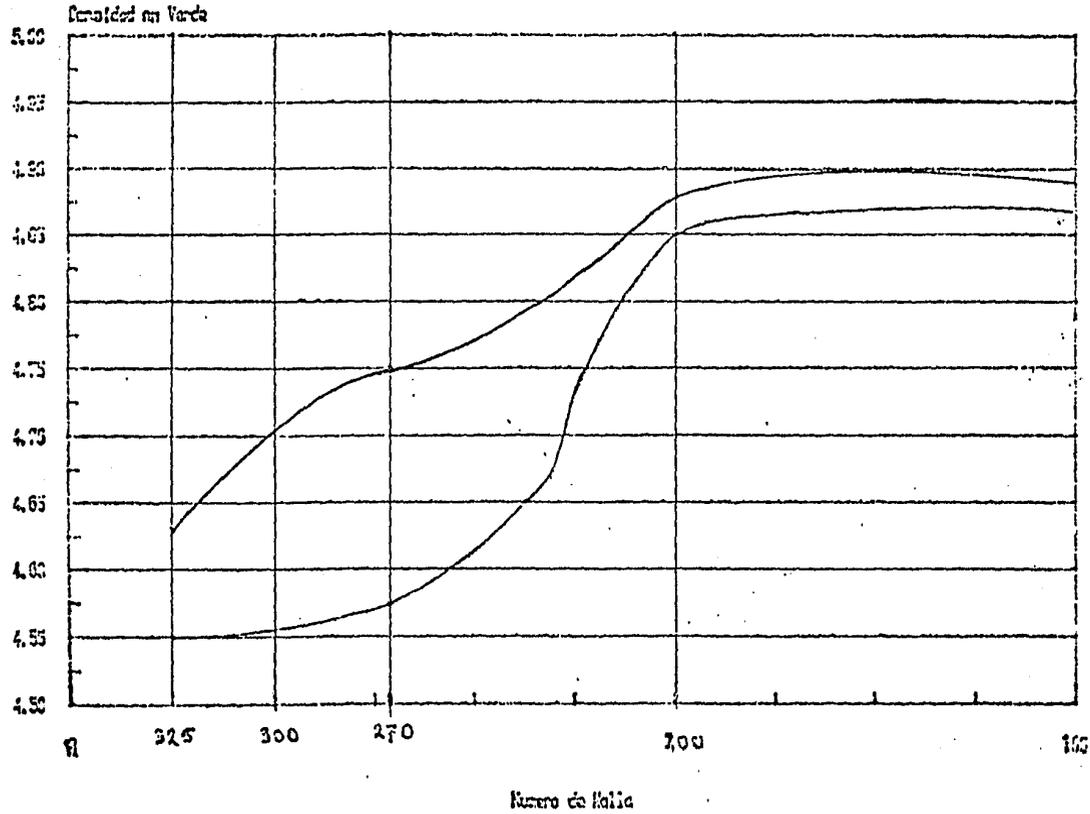


FIGURA III

# TIEMPO SINTERIZADO PARTICULA 100 MALLAS

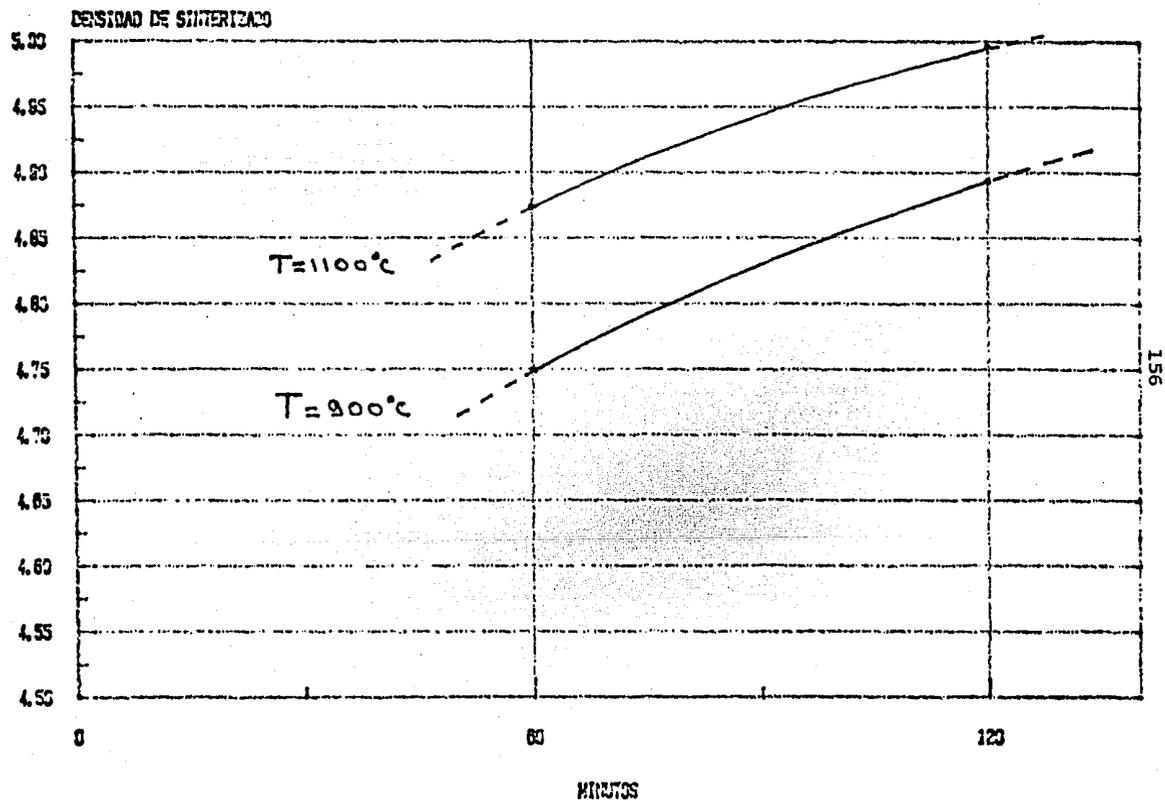
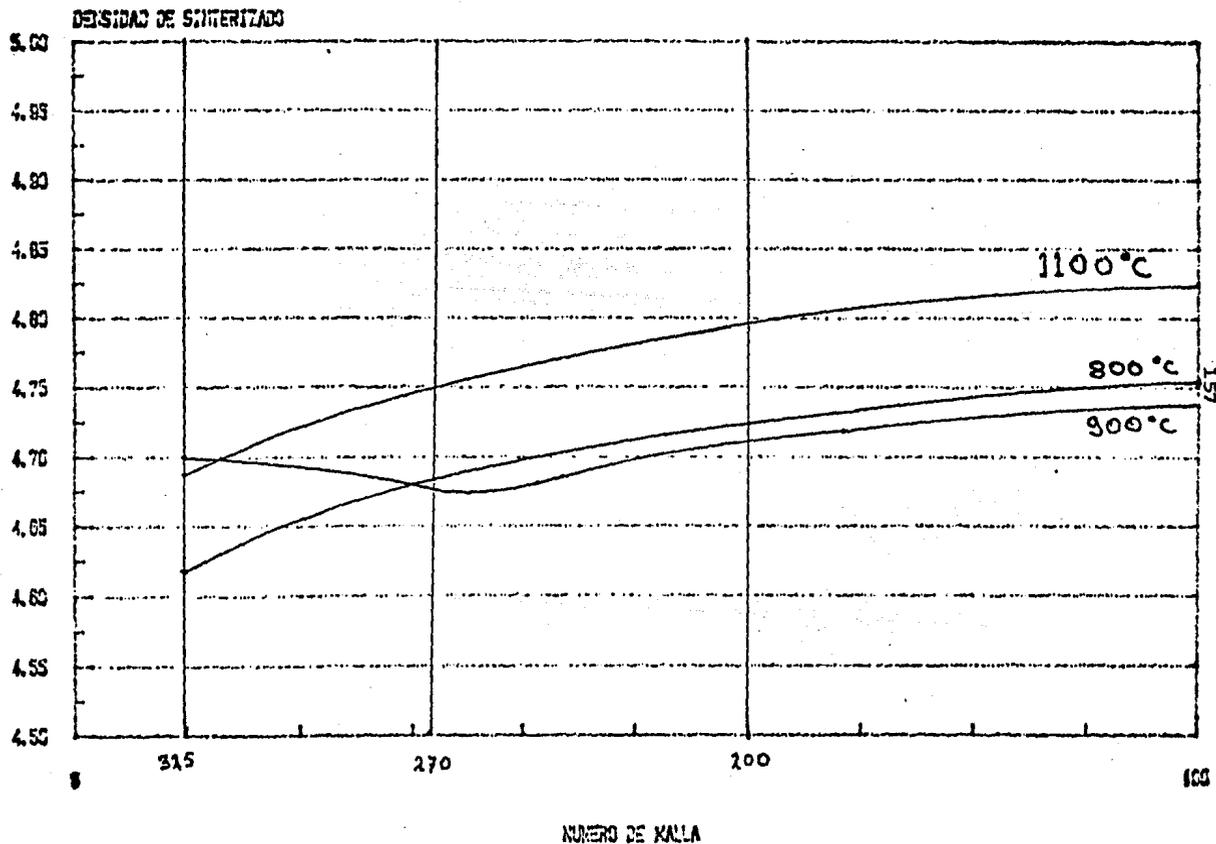


FIGURA IV

# TAMANO PARTICULA VS DENS. SINTERIZADO

A TEMPERATURA CONSTANTE



En las fotografías 2, 3 , se puede apreciar la disminución de porosidad entre las partículas al aumentar la presión.

La figura III, ilustra el efecto que tiene el tiempo de sinterización sobre la densidad del sinterizado, como era de esperarse a medida que se incrementa el tiempo se aumenta la densidad, la misma tendencia se observa con el incremento en la temperatura.

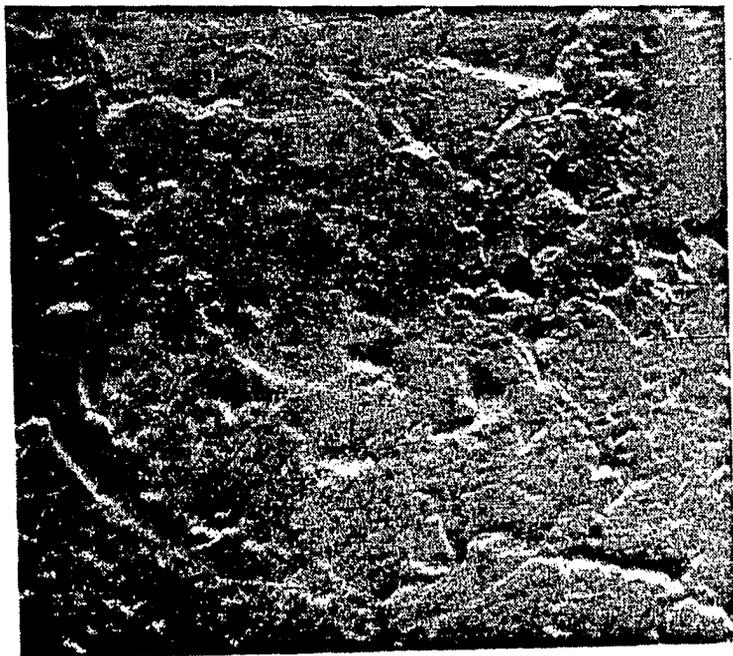
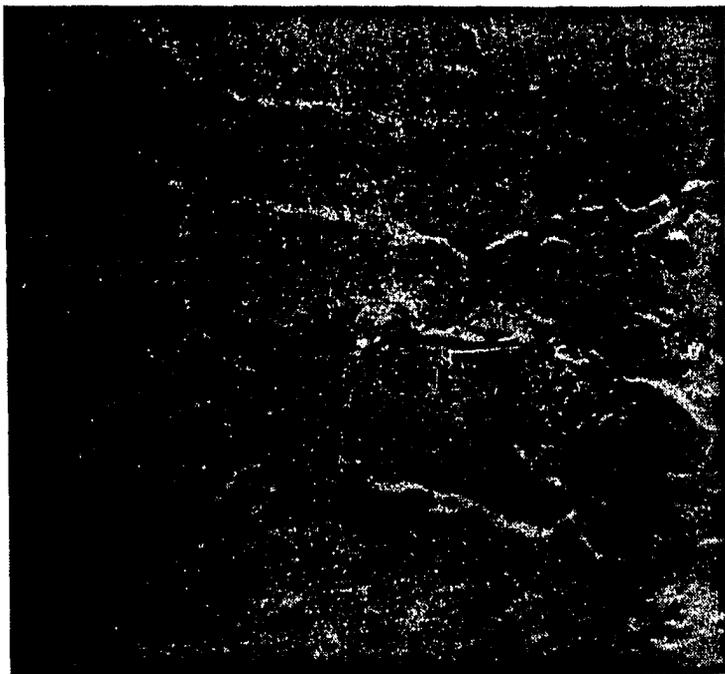
En los estudios realizados para determinar el efecto del tamaño de partícula sobre la densidad del sinterizado se observó como en el experimento anterior un aumento en la densidad al incrementar el tamaño de partícula. El experimento se efectuó para diferentes temperaturas. A 800°C y 900°C el comportamiento fue muy semejante pero a 1100°C el efecto sobre la densidad fue mayor para el mismo tamaño de partícula.

El grado de sinterización fue bajo porque el % de reducción obtenido fue pobre por lo tanto están presente gran cantidad de óxidos los cuales evitan que exista un contacto perfecto metal-metal. Esto indica que los óxidos son una barrera para la difusión de vacancias y formación de mellos que es uno de los mecanismos propuestos para explicar el mecanismo de sinterización.

En atención a la composición química del material, éste contenía impurezas de cromo y vanadio las cuales forman óxidos estables a las temperaturas experimentadas, impidiendo altos porcentajes de reducción y en consecuencia de compactación y sinterizado.

#### CONCLUSIONES.

- Se caracterizó el polvo producto de la oxidación de acero y sus resultados mostraron que sus propiedades de fluidez, densidad en verde y densidad empacada son muy bajas.



Fotografías 2 y 3, en donde se muestran diferentes grados de compactación.

- Bajos las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas para la reducción el grado obtenido de ésta, fue relativamente bajo.

Acerca de las técnicas empleadas para la detección de reducción se observó que el análisis por medio de rayos-x no permite llegar a una conclusión cuantitativa y que tanto SIMS como Mossbauer deben ser utilizados en forma complementaria para este respecto.

- Según los datos de compactación logrados este material podría utilizarse en piezas en las que se requiera porosidad y densidad medias tales como filtros autolubricantes y jenitas.

- El cambio en la densidad de sinterización es mayor para partículas pequeñas.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1.- B.W. Kundik Collins et al  
Contemporary physics 1975 V 16 N2 P 127-146.
  
- 2.- Les bases scientifiques de la prérédution des mineraïs de fer  
L Astier y de lassat de Pressigny, CH Roederel.  
Revue de Metallurgie Octobre 1975.

## APENDICE

Explicación del Programa de Computación para Procesamiento de Mössbauer.

El programa tiene diferentes rutinas mediante las cuales dobla los datos obtenidos en el multicanal y ajusta a lorenzianas los datos de los espectros de absorción Mössbauer.

### Rutina MOESBA.

Programa principal que dobla los datos de un espectro Mössbauer. El procedimiento que se sigue es el siguiente:

Se identifica el intervalo donde se encuentra el punto de doblado (PD) al comparar la simetría del espectro con respecto a un punto de doblado inicial. Después se obtiene (PD) mediante interpolación. Posteriormente se reacomoda el espectro desde el primer canal con respecto a PD y por último se realiza el doblado sumando las cuentas de los canales correspondientes.

El número máximo de datos que acepta MOESBA para doblar un espectro es de 256 y 37 parámetros, son suficientes para ajustar 12 lorenzianas.

Se debe indicar VMAX que es la velocidad máxima del transductor, la cual depende del emisor. Esta velocidad puede ser lineal o triangular.

### Rutina MORE.

El paquete MORE es una colección de subrutinas que con el criterio de mínimos cuadrados ajusta una función que depende de varios parámetros,  $X_1, X_2, \dots, X_n$  a un conjunto de  $m$  datos  $(t_i, y_i)$ . El paquete utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt versión Jorge J. Moré (1).

El algoritmo se basa en un proceso iterativo durante el cual se refinan las estimaciones iniciales de  $X_1, X_2, \dots, X_n$  proporcionadas inicialmente. Estas determinan los parámetros que determinan la función a ajustar en este caso lorenzianas, por lo que es necesario que el método cuente con unas estimaciones iniciales adecuadas del vector solución para asegurar una convergencia segura del algoritmo.

En estas estimaciones iniciales se toma en cuenta la línea base que es el promedio de los valores más grandes, los anchos de cada lorenziana que se obtienen al contar los canales existentes a 2/3 o a la mitad de la altura de cada lorenziana. Los centros de cada lorenziana se determinan mediante el canal donde se encuentra el pico.

Este programa requiere de dos subrutinas FUNCTIONCHEVAL y SUBROUTINESS las cuales dependen de las características de la función a ajustar.

La primera evalúa las lorenzianas a ajustar en un punto dado y la segunda calcula el Jacobiano de dichas lorenzianas.

Rutina LMPLOT.

Este programa imprime mediante el graficado los espectros Mössbauer una gráfica de los datos experimentales y la función ajustada.

Rutina CIVAL.

Toma en cuenta que las lorenzianas son funciones de la forma:

$$Y_x = b - \sum_{i=1}^n \frac{Y_i(x)}{1 + \left[ \frac{x - x_i(x)}{\Gamma_{0x}/2} \right]^2}$$

$$b = \frac{Y(0)}{1 + \left[ \frac{x - x_1(0)}{\Gamma_{ex}/z} \right]}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_2}{1 + \alpha_3 (x - \alpha_1)^2}$$

- n = Número de Lorentzianas a ajustar.
- $y_i(0)$  = Intensidad de los niveles de energía del absorbedor.
- $\Gamma_{ex}$  = Ancho de la Lorentziana.
- b = Intensidad de la base.
- $\alpha$  = Parámetro de Marquardt para estimación inicial

#### BIBLIOGRAFIA

1. Implementation and Theory in Numerical Analysis  
Moré J.J. Levenberg Marquardt Algorithm
2. Grupo de Matemáticas Aplicadas  
Paquete Moré y LMPLOT  
Comunicaciones Técnicas y Procesamiento de Datos.  
Gerencia de Ciencias Básicas Físico Atómica y Molecular (ININ)