

11

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA E INDUSTRIAL

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE SINTERIZADO PARA UNA ALEACIÓN Cu - 20% Pb

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO MECÁNICO
(ÁREA MECÁNICA)

PRESENTA:

EDUARDO JORGE MALPICA ORTEGA

DIRECTOR:

M. en I. ARMANDO ORTIZ PRADO



2000

298756



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE SINTERIZADO
PARA UNA ALEACIÓN Cu – 20% Pb

EDUARDO JORGE MALPICA ORTEGA

TESIS

PRESENTADA A LA DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA E
INDUSTRIAL

DE LA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO MECÁNICO

(ÁREA MECÁNICA)

Director: M. en I. Armando Ortiz Prado

2000

Padres:

Hoy culmino un largo camino que empezó hace ya varios años. Ha sido un andar lleno de obstáculos y de ilusiones que he podido sortear y disfrutar gracias al incansable esfuerzo de dos seres humanos maravillosos, que pusieron todo lo que estaba de su parte para asegurar que este momento se cumpliera. Mucho me hubiera gustado poder disfrutar este momento estando aquí todos físicamente, pero se que tú, padre, te unes hoy a nosotros en esta celebración, desde donde te encuentres.

Por todo esto he de decir que el presente trabajo no es más que uno más de sus logros. Mil gracias por hacerlo posible.

Su hijo que los ama, Eduardo.

Agradecimientos:

A mis padres, por ser una guía y un ejemplo de superación y esfuerzo constante. Por entregar siempre todo sin esperar recompensa a cambio.

A Liz, mi cómplice y compañera de infancia, mi ejemplo y confidente de adolescente pero sobre todo mi amiga y hermana por siempre. Sin duda alguna el disfrutar tu compañía ha hecho de esta vida algo mucho más agradable.

A mi abuelo, fuente incansable de conocimiento y dulzura pues desde chico sembraste en mí el deseo de algún día poder llegar a ser como tú. Has sido y serás por siempre un gran ejemplo para mí.

A Marilú, esperando que esto sea simplemente un paso más en nuestro camino hacia los sueños que juntos hemos construido. Tu apoyo en momentos difíciles y tu gran amor han sido un importante motor para que este trabajo esté por fin concluido.

A Hiram, por compartir conmigo un largo camino y siempre estar ahí cuando necesito a un hermano.

A Laura, Tere, Juan Pablo, Pablito, Toño, Germán, Farah, Vivi, Mumu, Mauricio, Skid, Huichol, Primo, Oscarín, Jaime, Tair, y toda la banda ingenieril. Mi más sincero agradecimiento por haber hecho de mi estancia en esas aulas momentos de verdadero gozo y por ser partícipes de mi formación como ser humano.

A mis profesores de la Facultad de Ingeniería, por dotarme de los conocimientos necesarios para desempeñarme en el terreno profesional.

A la UNAM, alma mater a la que espero poder devolver en algún momento de mi vida parte de lo que me ha entregado.

PRÓLOGO

En este trabajo se presenta un estudio de la línea de sinterizado de la empresa Clevite de México, S. A., para la fabricación de cojinetes para motores de combustión interna en base a una aleación cobre-plomo. La finalidad de dicho estudio es determinar las condiciones óptimas para realizar dicho sinterizado, de tal forma que se pueda mejorar la adherencia de la aleación con la cinta de acero y al mismo tiempo se garantice un tamaño de grano pequeño en el cobre.

La técnica de sinterizado se utiliza sobre todo en metales compuestos cuando tenemos aleaciones que son inmiscibles en su fase líquida (como en el caso del cobre-plomo) y que por lo tanto son imposibles de obtener por métodos convencionales. Así mismo, se utiliza cuando se trabajan metales refractarios, en los cuales los altos puntos de fusión hacen imposible utilizar la fusión y colado del material; en materiales porosos, dado que esta técnica permite llevar a cabo un control preciso de esta propiedad en el producto final; o bien en combinaciones de metales con no metales.

Para entender la cinética del proceso se describirán los distintos mecanismos que se presentan durante un sinterizado, entre los que destacan los fenómenos difusivos, de recristalización y de crecimiento de grano, así como los efectos que tienen la temperatura y el tiempo en ellos. Esto tiene como objeto entender los cambios que se presentan durante la experimentación al variar alguna de estas magnitudes físicas.

Además, con el fin de poder entender los resultados, se explicarán los mecanismos que suceden durante el proceso de sinterizado y la manera en que éste se va llevando a cabo. Igualmente se describirán los cambios en las propiedades del material conforme se va desarrollando el proceso.

Finalmente, se establecerá un método experimental que servirá para encontrar las mejores condiciones de sinterizado, que lleven a la empresa a mejorar la calidad de sus cojinetes. Para lograr esto, se describirá el proceso que se realiza en la planta y se pondrá énfasis en los puntos críticos del mismo, de tal forma que los experimentos propuestos se aproximen lo más posible a la manera de trabajar en la empresa.

ÍNDICE

1. Introducción: metalurgia de polvos.	1
2. Fenómenos de difusión y recristalización.	10
2.1. Calor específico de cristales metálicos.	10
2.2. Contenido de calor, entropía y energía libre.	11
2.3. La naturaleza estadística de la entropía.	14
2.4. Difusión.	16
2.5. Leyes de difusión.	17
2.6. El mecanismo de la difusión.	18
2.7. Factores que afectan la difusión.	21
2.8. Recristalización.	21
2.9. Relación de los fenómenos descritos con el proceso estudiado.	23
3. Sinterizado.	25
3.1. Los modelos de dos partículas.	27
3.2. Otros modelos.	28
3.3. Dependencia de las propiedades con el tiempo y la temperatura.	29
3.4. Sinterizado de polvos de varios componentes sin fase líquida.	32
3.5. Interdifusión simultánea y crecimiento de los cuellos.	33
3.6. Sinterizado en fase líquida.	33
4. Experimentación.	36
4.1. Polvo.	36
4.2. Sinterizado.	38
4.3. Adherencia.	45
5. Análisis de resultados.	47
5.1. Caracterización del polvo.	47
5.2. Pruebas de sinterizado.	55
5.3. Pruebas de adherencia.	68
6. Conclusiones.	70
7. Bibliografía.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Introducción: Metalurgia de polvos.
 - 1.1. Forma de polvos producidos por atomización, reducción y electrodeposición.
 - 1.2. Piezas producidas por técnicas de metalurgia de polvos.

2. Fenómenos de difusión y recristalización.
 - 2.1. Variación de la energía potencial con la distancia interatómica.
 - 2.2. Variación de la entropía con la concentración.
 - 2.3. Difusión atómica a lo largo de un gradiente de concentración.
 - 2.4. Recristalización frente a tiempo de sinterizado para dos casos típicos.

3. Sinterizado.
 - 3.1. Modelos utilizados para la investigación de la sinterización.
 - 3.2. Cambio de ángulo entre partículas. Destrucción de cuellos y creación de nuevos poros
 - 3.3. Dependencia de la densificación en el tiempo a diferentes temperaturas de sinterización.
 - 3.4. Dependencia del cambio de densidad en la temperatura durante el sinterizado para distintas densidades en verde.
 - 3.5. Dependencia del tamaño promedio de grano en la densidad del sinterizado; sin inhibidor de crecimiento; inhibido parcialmente y altamente inhibido.
 - 3.6. Desarrollo de distintas propiedades dependiendo de la temperatura de sinterizado.
 - 3.7. Contracción lineal durante la sinterización en fase líquida.

4. Experimentación.
 - 4.1. Muestra de polvo utilizada para la caracterización de partículas “pequeñas”.¹
 - 4.2. Muestra de polvo utilizada para la caracterización de partículas “grandes”.¹
 - 4.3. Diagrama de fase cobre-hierro.
 - 4.4. Función de error.
 - 4.5. Probeta utilizada para las pruebas de sinterizado.
 - 4.6. Ejemplificación de la prueba de adherencia que se realiza en Clevite.
 - 4.7. Ejemplificación de la prueba de adherencia propuesta en este trabajo.

5. Análisis de resultados.

- 5.1. Distribución de diámetros mayor y menor para las partículas pequeñas.
- 5.2. Distribución de diámetros mayor y menor para las partículas grandes.
- 5.3. Muestras de polvo antes de pasar por la etapa de secado.¹
- 5.4. Partículas finas con forma esférica.¹
- 5.5. Partículas con formas laminares y angulares.¹
- 5.6. Muestra del polvo hindú conseguido en el mercado.¹
- 5.7. Muestras del polvo australiano conseguido en el mercado.¹
- 5.8. Muestras del polvo norteamericano conseguido en el mercado.¹
- 5.9. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 820°C a 6 y 30 minutos.¹
- 5.10. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 860°C a 6 y 30 minutos.¹
- 5.11. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 900°C a 6 y 30 minutos.¹
- 5.12. Estructura laminar formada en la capa superficial de plomo. Muestra a 820°C y 6 minutos.¹
- 5.13. Energía libre relativa de la superficie contra la fracción de sitios ocupados en ella.
- 5.14. Estructura laminar rodeando una partícula de cobre. Muestra obtenida a 820°C y 18 minutos.¹
- 5.15. Partículas de polvo conglomeradas entre sí. Muestra obtenida a 820°C y 6 minutos.²
- 5.16. Desarrollo de una nueva red en las muestras sinterizadas para condiciones de 820°C a 6 y 30 minutos.²
- 5.17. Desarrollo de una nueva red en las muestras sinterizadas para condiciones de 900°C a 6 y 30 minutos.²
- 5.18. Puentes establecidos entre las partículas. Muestras obtenidas a 660°C a 18 y 30 minutos.¹
- 5.19. Puentes establecidos entre las partículas. Muestras obtenidas a 740°C a 18 y 30 minutos.¹
- 5.20. Capa de óxido y sus efectos en la adherencia entre el sinterizado y la lámina de acero. Pruebas a 860°C y 30 minutos.²

¹ Imágenes obtenidas por Rafael Schouwenaars.

² Imágenes obtenidas por Yuridia Cerrud.

1 INTRODUCCIÓN: METALURGIA DE POLVOS

La metalurgia de polvos, si bien es una técnica muy antigua, no comenzó a utilizarse de manera frecuente hasta el siglo XVIII en Europa.

Muchos polvos metálicos tales como oro, cobre y bronce se utilizaban con propósitos decorativos en cerámicas, como base para pinturas o tintas, y en adornos desde el principio de la historia, e incluso se sabe que el polvo de oro se utilizaba para ilustrar algunos de los primeros manuscritos. Sin embargo, no se sabe con certeza cómo producían estos polvos, pero se cree que es posible que los hayan obtenido por granulación después de fundir el metal. Estos procedimientos se veían favorecidos por el bajo punto de fusión de los metales y por su resistencia a la oxidación, sobre todo en el caso del polvo de oro. El uso de estos polvos para los propósitos antes mencionados no constituye en sí la metalurgia de polvos, pues el propósito esencial de ésta es producir el polvo y después consolidarlo en un sólido con forma por medio de la aplicación de presión y calor a una temperatura menor a la de fusión del constituyente presente en mayor proporción.

Las principales operaciones del proceso de polvo metálico son el *compactado* y el *sinterizado*. El compactado consiste en someter las mezclas de polvos adecuadamente preparadas, a temperatura ambiente o elevada, a una presión considerable. El comprimido de polvo resultante se conoce como *aglomerado* y se dice que en esta forma es "verde". Las piezas después de este proceso pueden manipularse pero son relativamente frágiles pues sólo se les ha dado adherencia mecánica. El sinterizado es una operación en la que los aglomerados verdes son sometidos a calor, generalmente en una atmósfera inerte, a una temperatura inferior al punto de fusión del metal sólido. El sinterizado dará la resistencia mecánica requerida, así como algunas otras propiedades deseadas.

En cuanto a producción de polvos, hay una relación definitiva entre un método específico de producción de polvo y las propiedades deseadas de los productos. Se utilizan muchos métodos mecánicos y químicos con el fin de producir polvos para aplicaciones específicas, pero los más importantes son la atomización, la reducción de óxidos y los *depósitos electrolíticos*.

La atomización es el método más utilizado para metales que tienen bajos puntos de fusión, como estaño, plomo, zinc, cadmio y aluminio. Conforme el metal líquido se cuele a través de un pequeño orificio, una corriente, que puede ser de aire comprimido o de agua a presión, hace que el metal se desintegre y solidifique en pequeñas partículas finamente divididas. Los productos atomizados suelen estar en la forma de pequeñas partículas esféricas (fig. 1.1 a). Se pueden obtener distintos tamaños de la partícula si se varía la temperatura del metal, la presión y la temperatura del chorro, la rapidez del flujo del metal a través del orificio y el diseño del orificio y del inyector. La principal ventaja del proceso de atomización es su flexibilidad: producirá polvos de diferentes grados de finura, y en la producción de una finura dada, la uniformidad de la distribución de tamaño de la partícula puede mantenerse estrechamente.

La reducción de óxidos proporciona un método conveniente, económico y flexible para producir polvos. Los óxidos químicamente producidos se reducen con monóxido de carbono o hidrógeno, y el polvo reducido se fragmenta más tarde. La naturaleza, el tamaño de la partícula, la distribución de la materia prima y las condiciones de reducción influyen mucho en la forma de las partículas depositadas. Si el polvo de óxido se clasifica antes que la reducción ocurra, se puede obtener un alto grado de uniformidad en el tamaño del polvo reducido. Las partículas producidas por reducción de óxido son de estructura tipo esponja e ideales para moldear. La forma generalmente es mellada e irregular (fig. 1.1 b) y las partículas son porosas. Este es el único método práctico disponible para producir polvos de los metales refractarios, como el tungsteno y el molibdeno, sin embargo, también es un método económico para producir polvos de cobre, hierro, níquel y cobalto.

El método de depósitos electrolíticos es más adecuado para producir polvos extremadamente puros, principalmente de cobre y hierro. Este proceso es esencialmente una adaptación a la electrodeposición. Mediante la regulación de la densidad de corriente, de la temperatura y de la circulación y adecuada selección del electrolito, el polvo puede depositarse directamente de éste último. El depósito puede ser una sustancia suave y esponjosa, esmerilada subsecuentemente hasta obtener un polvo, o ser un metal duro y frágil. Los polvos obtenidos de electrodepositos duros y frágiles generalmente no son adecuados para propósitos de moldeo. La mayoría del polvo producido por este método para

aplicaciones comerciales es de tipo esponjoso. La forma de este polvo puede ser dendrítica (fig. 1.1 c). Aunque el polvo resultante tiene baja densidad aparente³, la estructura dendrítica tiende a dar buenas propiedades de moldeo, debido a la intersujeción de las partículas durante el compactado.

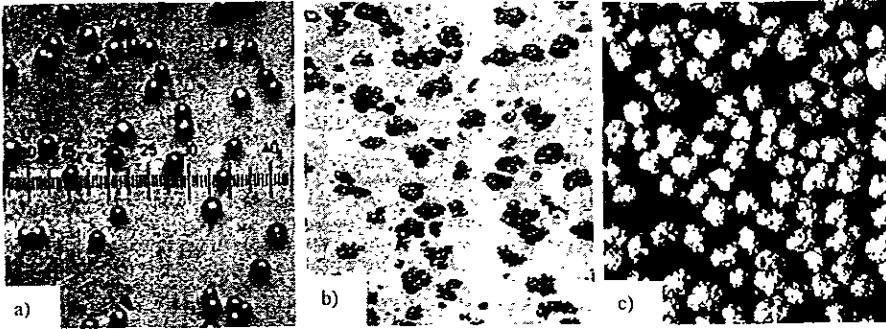


Fig. 1.1. Forma de polvos producidos por: a) atomización, b) reducción y c) electrodeposición.

La combinación y el mezclado propio de los polvos son esenciales para la uniformidad del producto terminado. La distribución del tamaño de la partícula deseada se obtiene combinando de antemano los diferentes tipos de polvos utilizados. Los polvos de aleación, los lubricantes y los agentes de volatilización para dar una cantidad de porosidad deseada se agregan a los polvos combinados durante la mezcla. El tiempo para el mezclado puede variar desde unos pocos minutos hasta varios días, dependiendo de la experiencia y de los resultados deseados. El sobremezclado debe evitarse en muchos casos, ya que puede disminuir el tamaño de la partícula y endurecer por trabajo en frío a la misma.

Sin embargo, la operación más importante en la metalurgia de polvos es el compactado o formado. La habilidad para obtener una densidad de compactado satisfactoria

³ La densidad aparente puede definirse como el peso de una cantidad de polvo sin compactar, necesaria para llenar completamente una cavidad de troquel dada. Al aumentar la gravedad específica o densidad del material se incrementa la densidad aparente del polvo. Ésta es una propiedad de gran importancia para las operaciones de moldeo y sinterizado. Los polvos con baja densidad aparente requieren un mayor ciclo de compresión y cavidades más profundas para producir un aglomerado de densidad y tamaño dados. La tendencia del comprimido a encogerse durante el sinterizado parece disminuir al aumentar la densidad aparente del mismo.

determina a menudo la factibilidad de manufactura por metalurgia de polvos. La mayor parte de este proceso se hace en frío, aunque para algunas aplicaciones puede realizarse *en caliente*.

El propósito de esta operación es consolidar el polvo en la forma deseada y tan cerca como sea posible a las dimensiones finales, teniendo en cuenta cualquier cambio dimensional que resulte del sinterizado. Además, se ha diseñado también para impartir el nivel y tipo de porosidad deseado y proporcionar una adecuada resistencia para la manipulación.

Las técnicas del compactado pueden clasificarse en dos tipos: a) técnicas de presión, como troquel, forjado o extrusión; y b) técnicas sin presión, como la suspensión o gravedad.

Posteriormente al compactado se realiza el proceso de sinterizado. Éste se efectúa a una temperatura inferior a la de fusión del constituyente de mayor punto de fusión. En algunos casos, la temperatura es suficientemente alta para formar un constituyente líquido, como en la manufactura de carburos cementados, en que el sinterizado se hace por encima del punto de fusión del metal cementador. En otros casos, no tiene lugar la fusión de ninguno de los constituyentes. Cabe mencionar que las principales variables dentro de un proceso de sinterizado serán la temperatura, el tiempo, la atmósfera del horno y la velocidad de calentamiento y de enfriamiento.

Los hornos del sinterizado pueden ser del tipo de resistencia eléctrica o bien de encendido por gas o por petróleo. Es necesario controlar estrechamente la temperatura para minimizar las variaciones en las dimensiones finales. La temperatura muy uniforme y precisa del horno eléctrico lo hace más adecuado para este tipo de trabajo.

Como el enlace de las partículas se afecta en gran medida por las películas superficiales, debe evitarse la formación de películas superficiales indeseables, tales como óxidos. Esto puede conseguirse mediante el empleo de una atmósfera protectora controlada. Otra función de la atmósfera es reducir tales películas si están presentes en los polvos antes de mezclar y aglomerar. La atmósfera protectora no debe contener ningún oxígeno libre y debe ser neutral o reductora respecto al metal que va a sinterizarse.

El sinterizado es esencialmente un proceso de enlazar cuerpos sólidos por fuerzas atómicas. Las fuerzas de sinterizado tienden a disminuir con el aumento de temperatura,

pero todas las obstrucciones al sinterizado (como el contacto superficial incompleto, la presencia de películas superficiales y la falta de plasticidad) disminuirán más rápidamente con el aumento de temperatura. Por lo tanto, las temperaturas elevadas tienden a favorecer el proceso de sinterizado. Cuanto mayor sea el tiempo de calentamiento o la temperatura, mayores serán el enlace entre las partículas y la resistencia tensil resultante.

El proceso de sinterizado empieza con el enlace entre las partículas conforme el material se calienta. El enlace incluye la difusión de átomos donde hay contacto íntimo entre partículas adyacentes que dan lugar al desarrollo de fronteras de grano. Esta etapa origina un incremento en resistencia y dureza relativamente grande, aún después de breves exposiciones a elevadas temperaturas. Durante la etapa siguiente, las áreas de enlace recientemente formadas crecen en tamaño, seguidas por un redondeamiento de los poros, siendo la última etapa el encogimiento del poro y su eventual eliminación. Sin embargo, esta última etapa rara vez se completa, pues la temperatura y los tiempos necesarios son poco prácticos.

Es importante mencionar que el sinterizado puede llevarse a cabo por varios mecanismos, que pueden dividirse en dos grupos: a) sin transferencia de materia y b) con transferencia de materia. En el primero de estos grupos el único mecanismo conocido es el de adherencia, el cual se da al poner dos partículas en contacto bajo presión, por lo que se trata de un enlace muy débil. Este mecanismo constituye el principio dominante de sinterización sólo en la sinterización por impacto. Cuando el periodo de compactado es muy corto y a bajas temperaturas, es poco probable que exista verdadero transporte de material. En el segundo grupo se encuentran un mayor número de mecanismos que describiremos brevemente a continuación:

a) **Difusión superficial:** ocurre cuando se alcanza un tercio de la temperatura de fusión. Los átomos superficiales tienen suficiente movilidad para desplazarse, dirigidos por la tensión superficial, desde la zona convexa a la zona cóncava de dos partículas de polvo que están sinterizándose. Este mecanismo probablemente ocurra en todos los mecanismos de sinterización. Es, además, el que requiere menor energía de activación, pero se acepta que no puede causar encogimiento de poro ni densificación, pero sí el crecimiento del cuello y el redondeo de los poros.

- b) Evaporación y condensación del metal: se produce a temperaturas más elevadas, dándose una disminución de superficies convexas y un aumento de superficies cóncavas.
- c) Difusión a través de la red: se da cuando la temperatura iguala la mitad de la temperatura de fusión. Este mecanismo es posible por las imperfecciones térmicas (vacantes o dislocaciones) existentes en los polvos metálicos o generados en las etapas de mezcla, compactación y sinterización. Las trayectorias van desde zonas de máxima concentración de defectos a las de menor concentración. La difusión de vacantes aumenta el espesor del puente de enlace y redondea los poros.
- d) Difusión en límites de grano: es más rápida que en el interior de los cristales y más lenta que en las superficies libres.
- e) Fluencia: deformación plástica que experimenta con el tiempo un metal sometido a un esfuerzo y a una temperatura constantes. La difusión de lugares vacantes produce fluencia si se lleva el material desde los límites de grano que están sometidos a un esfuerzo de compresión a los límites de grano donde hay esfuerzo de tracción.
- f) Cizallamiento: es el deslizamiento de dos granos en contacto, lo cual produce transferencia de materia motivado por un esfuerzo, que tiene importancia a altas temperaturas.
- g) Recristalización: se produce al calentar un metal deformado. Consiste en eliminar la mayoría de los defectos reticulares introducidos, a base de formar una nueva red cristalina con menos defectos a partir de la red original.

Es importante mencionar que durante el sinterizado se pueden presentar de manera conjunta varios de los mecanismos arriba mencionados.

No obstante que en la mayoría de los casos el compactado y el sinterizado se realizan por separado, no podemos dejar de mencionar que en algunas ocasiones ambos procesos suceden simultáneamente, como en el caso del formado en caliente. Este hecho produce densidades mayores y producciones más grandes. Las ventajas del compactado en caliente en comparación con el compactado y el sinterizado separados son una reducción en el contenido de gas y en los efectos de encogimiento, conjuntamente con mayores valores de resistencia, dureza, elongación y densidad. El presionado en caliente se utiliza sólo en una extensión limitada, principalmente para producir piezas muy duras de carburo cementado.

La principal desventaja de este método es el alto costo de los troqueles que puedan soportar la presión a elevadas temperaturas.

Así mismo, para aplicaciones que requieren mayor densidad o estrechas tolerancias dimensionales, el sinterizado es seguido por una operación de trabajo en frío, conocida como *formado final de recalibrado*, cuyo objetivo es compactar el comprimido sinterizado. Es posible obtener considerable deformación plástica dentro del troquel, lo cual da como resultado formas más complejas de las que podrían hacerse directamente del polvo. La restringida deformación plástica dentro del troquel permite también, en muchos casos, obtener estrechas tolerancias dimensionales sin necesidad de un maquinado costoso ulterior.

El calentado para sinterizar puede interrumpirse en alguna temperatura intermedia, lo cual se conoce como presinterizado. En este punto, el comprimido puede tener buena maquinabilidad o ser suficientemente suave para permitir la utilización de operaciones factibles después de sinterizar.

En algunos casos, el resinterizado después de volver a presionar incrementará las propiedades mecánicas considerablemente. En comparación con un metal sinterizado "directo", el resinterizado puede incrementar la resistencia tensil del cobre un 60% y la del hierro un 30% aproximadamente. A pesar del incremento en resistencia, el resinterizado puede dar como resultado un gran tamaño de grano y pérdida de dimensiones debido a la eliminación de la porosidad. Esto puede requerir otra operación para dar el tamaño de grano deseado, lo cual incrementará el costo de la pieza.

Dependiendo de la aplicación, el comprimido sinterizado puede tratarse térmicamente para obtener ciertas propiedades deseables. El tratamiento térmico puede ser de liberación de esfuerzos o de recocido.

De la misma forma, se pueden llevar a cabo diversas operaciones para completar la manufactura de las piezas hechas de polvo de metal. Estas operaciones incluyen maquinado, cizallamiento, escariado, pulido, enderezado, eliminación de rebabas, esmerilado, etc. Los revestimientos superficiales protectores pueden aplicarse por electrodeposición, metalizado y muchos otros métodos.

Para rellenar los poros internos en el comprimido sinterizado se puede realizar un proceso de impregnación. Esto se lleva a cabo principalmente para mejorar las propiedades

de antifricción, como en los cojinetes autolubricables. La impregnación de aceite puede lograrse sumergiendo las piezas en un recipiente con aceite caliente, o extrayendo primero el aire de los poros por vacío y luego forzando el aceite dentro de los poros a base de presión. El empleo de un impregnador metálico de bajo punto de fusión, como las aleaciones al estaño y el plomo *babbitt* en una matriz esponjosa de aleaciones no ferrosas, tiende a mejorar las propiedades antifriccionantes del metal.

Como se ha podido ver entonces, las técnicas de metalurgia de polvos se utilizan para producir metales refractarios, metales compuestos, metales porosos y combinaciones metal-no metal, y como método de producción más eficaz para ciertas piezas.

Los altos puntos de fusión de los metales refractarios hacen imposible utilizar las técnicas convencionales de fusión y colado. El empleo del método de polvos ofrece el único método práctico para producir molibdeno, tantalio y otros metales del mismo grupo.

Uno de los usos relevantes de la metalurgia de polvos es la combinación de materiales duros en una matriz metálica, lo cual sirve de base para los productos de carburo cementado, como pueden ser discos de esmerilar impregnados de diamante, brocas y herramientas de desbaste.

Las combinaciones metal-no metal han tenido amplia utilización en la manufactura de diversos materiales de fricción, como revestimientos para embrague y zapatas para freno.

Los metales compuestos son combinaciones de metal que retienen las características de cada metal para aplicaciones específicas. La metalurgia de polvos es particularmente útil para aleaciones de metales no solubles en el estado líquido o que forman monotécticos. La fundición tiende a producir una aleación de dos capas a menos que utilice técnicas especiales, mientras que las mezclas homogéneas se producen fácilmente de los polvos.

La porosidad controlada de las piezas de polvo de metal ha originado la producción de cojinetes, engranes y filtros porosos. Los cojinetes de autolubricación se fabrican a partir de polvo de bronce con porosidad controlada después de sinterizar. Los poros se llenan más tarde con aceite.

Finalmente, en muchas aplicaciones, el uso de las técnicas de metalurgia de polvos resulta en una manufactura más económica de la pieza. Donde las condiciones de carga no son severas, los engranes pequeños, levas, palancas, catarinas y muchas otras piezas pueden

moldearse a partir de polvos para reducir en mucho o eliminar completamente el alto costo y el tiempo de maquinado y otras operaciones de formado.

La figura 1.2 muestra algunas piezas típicas producidas por las técnicas de metalurgia de polvos.

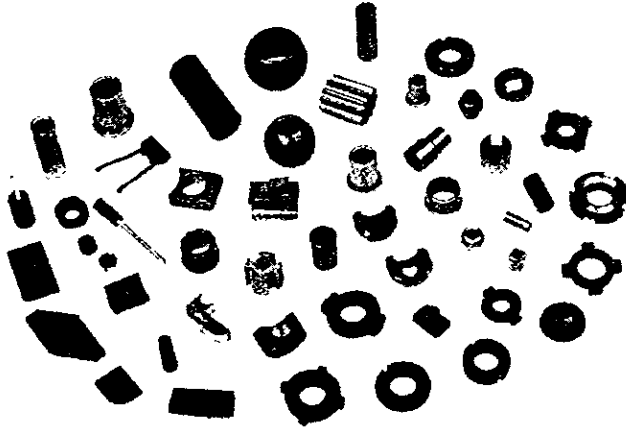


Fig. 1.2. Piezas producidas por técnicas de metalurgia de polvos

2 FENÓMENOS DE DIFUSIÓN Y RECRISTALIZACIÓN

La temperatura es una variable metalúrgica de gran importancia y un razonamiento sencillo sugiere que para cualquier sistema metálico, tanto puro como de aleación, al suceder un cambio estructural a cierta temperatura, entonces en dicho sistema una estructura particular puede convertirse en inestable a esa temperatura. Por esto para entender estas transformaciones es necesario examinar los efectos de la temperatura sobre la estabilidad estructural de los cristales metálicos.

2.1. Calor específico de cristales metálicos.

Si consideramos un metal a una temperatura de cero absoluto, los iones se ubican en un pozo de potencial de profundidad E_{r0} debajo de la energía de un átomo libre (fig. 2.1). El propósito de elevar la temperatura de un cristal es provocar que los iones oscilen en este pozo. Como consecuencia, este movimiento provoca una elevación en la energía del sistema, aumentando más la energía mientras más aumenta la amplitud de la vibración. Cuando la distancia entre los átomos es tal que éstos ya no interactúan, el metal se ha transformado a la fase gaseosa, y la energía involucrada en esto es la energía de evaporación.

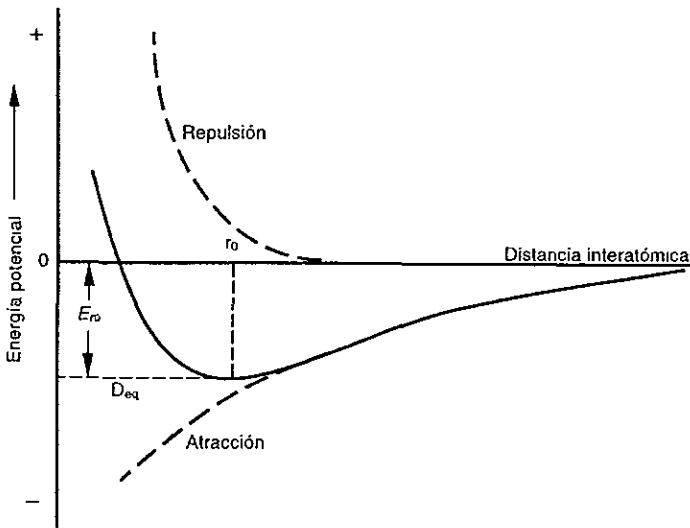


Fig. 2.1. Variación de la energía potencial con la distancia interatómica.

El calor específico de un metal se debe casi en su totalidad al movimiento vibratorio de los iones. Sin embargo, una parte se debe también al movimiento de los electrones libres, pero esta parte es tan pequeña que por lo general se desprecia.

La teoría clásica del calor específico asume que un átomo puede oscilar en cualquiera de tres direcciones, y por lo tanto, un cristal de N átomos puede vibrar en $3N$ modos independientes, cada uno con su frecuencia característica. Además, la energía de cada modo será kT , por lo que la energía térmica de vibración del metal será $E = 3NkT$. Ahora bien, en los metales sólidos y líquidos, el cambio volumétrico durante el calentamiento es muy pequeño y, por consecuencia, se tiende a considerar el calor específico a volumen constante. En la práctica, cuando el calor específico se determina de manera experimental es el calor específico a presión constante el que se determina, no aquel a volumen constante, y éste se da por:

$$C_p = \left(\frac{dE + PdV}{dT} \right)_p = \frac{dH}{dT} \quad \dots \quad (2.1)$$

donde $H = E + PV$ se conoce como el contenido de calor o entalpía. C_p es mayor que C_v en un bajo porcentaje debido a que se hace algún trabajo contra las fuerzas interatómicas cuando el cristal se expande, y puede demostrarse que

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 VT/\beta \quad \dots \quad (2.2)$$

donde α es el coeficiente de la expansión térmica lineal, V es el volumen por gramo atómico y β es la compresibilidad.

2.2. Contenido de calor, entropía y energía libre.

Cualquier material en un estado dado tiene un contenido de calor o entalpía característica. La razón de cambio del contenido de calor con la temperatura es igual al calor específico del material medido a presión constante, C_p . Como

$$(dH/dT)_p = C_p \quad \dots \quad (2.3)$$

por integración se obtiene que

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT \quad \dots \quad (2.4)$$

donde H es la entalpía absoluta del material a la temperatura T K, H_0 , la constante de integración, es la entalpía para el cero absoluto y la integral puede tomarse como el monto de energía por la vibración de los átomos. Si el metal presenta además una transformación a una temperatura T_i , entonces

$$H = H_0 + \int_0^{T_i} C_p dT + L_i + \int_{T_i}^T C'_p dT \quad \dots \quad (2.5)$$

donde C_p y C'_p son los calores específicos para las dos fases, y L_i es el calor latente de la transformación.

El contenido de calor, H , se define como una propiedad de estado, lo cual significa que se determina exclusivamente por el estado del sistema. De esta forma, si después de una serie de cambios cíclicos, el estado final del sistema es el mismo que el inicial, el contenido de calor debe haber regresado a su valor original. Esto quiere decir que el cambio de cualquier propiedad de estado individual a lo largo de todo un ciclo debe valer cero; en el caso discutido

$$\oint dH = 0 \quad \dots \quad (2.6)$$

Para cualquier reacción es muy importante conocer la cantidad H ; sin embargo no nos proporciona un criterio de equilibrio, ni determina cuándo ocurre un cambio de fase. Para tener este criterio es necesario también considerar una segunda propiedad de estado conocida como entropía, S . La entropía debe verse como la propiedad que describe la *dirección* de un proceso dentro del sistema, basado en el desorden, lo aleatorio o lo incierto del mismo. Debe verse que para cualquier sistema que se expone a un ciclo completo

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \dots \quad (2.7)$$

donde dQ es el calor intercambiado entre el sistema y sus alrededores y T es la temperatura a la cual tiene lugar la transferencia. Sin embargo, para que esta ecuación tenga validez, el intercambio de calor debe darse de manera isotérmica y reversible, pues si no es así, la integral anterior será mayor que cero.

Se ha visto que la función dQ / T se comporta como una propiedad de estado, y por lo tanto es conveniente definir una cantidad S tal que $dS = dQ / T$, de tal forma que la

entropía así definida es una propiedad de estado. Además, a presión constante $dQ=dH$ y, por consecuencia,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad \dots \quad (2.8)$$

que al integrar nos da

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = S_0 + \int_0^T C_p d(\ln T) \quad \dots \quad (2.9)$$

donde S es la entropía a la temperatura T [K]. La constante de integración S_0 representa la entropía a una temperatura de cero absoluto, la cual para una sustancia cristalina ordenada y pura es igual a cero. Claramente, cualquier reacción o transformación dentro de un sistema se asociará con un cambio característico en la entropía dado por

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha \quad \dots \quad (2.10)$$

donde ΔS es la entropía de transformación y S_β y S_α son las entropías de la nueva y la vieja fases respectivamente. Por esto, cualquier cambio irreversible que ocurra en el sistema vendrá acompañado de un incremento en la entropía total del mismo.

La entropía puede servir como un criterio para determinar el estado de equilibrio de un sistema, pero es mucho más conveniente trabajar en términos de energía. Es por esto que es más común trabajar con la cantidad TS , que tiene unidades de energía, en lugar de sólo S , separando la energía total del sistema H en dos componentes de acuerdo a la relación

$$H = G + TS \quad \dots \quad (2.11)$$

donde G es la parte de la energía que provoca que el proceso ocurra y TS es el requerimiento energético resultante del cambio involucrado. El término G se conoce como energía libre de Gibbs y se define por la ecuación

$$G = H - TS \quad \dots \quad (2.12)$$

Ésta es, por supuesto, una propiedad de estado. Así mismo, el cambio en la energía libre que acompaña todo cambio, representa la fuerza impulsora de dicho cambio, y en términos de las cantidades antes discutidas se expresa como

$$dG = dH - TdS = dE + PdV - TdS \quad \dots \quad (2.13)$$

Puede mostrarse que cualquier cambio espontáneo en un sistema debe acompañarse por una reducción de la energía libre total del sistema, y por lo tanto el cambio en la energía

libre será negativo. De la misma forma se deduce que para la condición de equilibrio en un sistema debe cumplirse que $dG = 0$.

2.3. La naturaleza estadística de la entropía.

Como los metales siempre se utilizan a temperaturas mayores al 0 [K], la relación $G = H - TS$ indica el importante papel que juega la entropía para determinar la estabilidad de una fase. La ecuación representa la adopción de una configuración de baja entalpía o energía, H , por un lado y la tendencia a adoptar una alta entropía, S , por el otro. La fase que ocurre es aquella que satisface mejor ambas tendencias a la temperatura dada.

Cuando la temperatura aumenta, la cantidad TS crece, por lo que la entropía de las fases es un factor importante. En términos físicos la entropía de un sistema puede considerarse como aquello que define el desorden en los arreglos atómicos. Por ejemplo, a una temperatura de cero Kelvin, cada átomo se coloca en su malla en un arreglo geométrico regular de tal forma que para un metal puro en que cada malla es idéntica y donde no existe vibración térmica de átomos, no hay grado de desorden, y la entropía es cero. Conforme la temperatura aumenta, cada átomo comienza a vibrar en su lugar, y su posición real está menos definida. Consecuentemente, se introduce cierto grado de desorden y la entropía del sistema aumenta entonces con la temperatura.

Un segundo ejemplo, de importancia en metalurgia, es el aumento de entropía relacionado con la formación de una solución sólida desordenada a partir de los componentes puros. Este aumento se debe a que además de las entropías de los componentes puros A y B, la solución de B en A tiene una entropía extra debido a la gran cantidad de configuraciones en que los dos átomos pueden ordenarse uno respecto al otro. Como medida del desorden de un estado dado podemos, sólo por estadística, considerar W el número de distribuciones que pertenecen a dicho estado. De esta forma, si el cristal contiene N lugares, n de los cuales contienen átomos de tipo A y $(N-n)$ contienen átomos tipo B, puede mostrarse que el número total de formas para distribuir los átomos A y B en los N lugares se da por

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad \dots \quad (2.14)$$

que es una medida del desorden extra que existe en la solución, viendo que $W=1$ para un estado puro del cristal debido a que existe una sola forma de distribuir N átomos exactamente iguales de tipo A o de tipo B en los N lugares disponibles.

La cantidad W se comporta como la entropía dado que las uniones con un mayor número de distribuciones son las más azarosas y, por lo tanto, es la más probable. Además, cuando un sistema cambia su configuración siempre lo hace de una de baja probabilidad a una de alta probabilidad, y la configuración con máxima probabilidad es más parecida a la de equilibrio. De manera que las definiciones termodinámica y estadística de la entropía concuerden, la cantidad W , que es una medida de la probabilidad de configuración del sistema, no se usa directamente, sino de la siguiente forma

$$S = k \ln W \quad \dots \quad (2.15)$$

donde k es la constante de Boltzmann y S representa la entropía de mezcla. A partir de esta ecuación puede verse que la entropía es una propiedad que mide la probabilidad para que se presente una configuración, y a mayor probabilidad, mayor entropía. Sustituyendo el valor de W en la ecuación de la entropía se obtiene

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \quad \dots \quad (2.16)$$

La forma de esta entropía se muestra en la figura 2.2, en donde $c = n/N$ es la concentración atómica de A en la solución. Es de particular interés notar el marcado incremento que se da en la entropía con aumentar tan solo un poco de soluto, siendo este hecho una de las principales dificultades para lograr obtener metales puros.

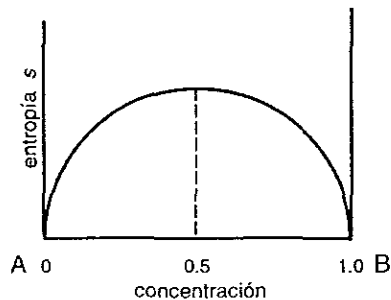


Fig. 2.2. Variación de la entropía con la concentración

2.4. Difusión.

La difusión es el movimiento que tienen los átomos, de manera macroscópica, dentro de un material. Su conocimiento es básico para poder comprender el comportamiento de algunos metales y aleaciones, en particular a altas temperaturas. Además de los procesos especiales tales como difusión por límite de grano y por dislocaciones, puede notarse una diferencia entre la difusión en metales puros, aleaciones homogéneas y aleaciones heterogéneas. En un material puro se puede observar la auto-difusión utilizando átomos de rastreo radiactivos. En una aleación homogénea la difusión de cada componente puede medirse también por un método de rastreo, pero en aleaciones heterogéneas, la difusión puede determinarse por métodos químicos sólo por el ensanchamiento de la interfase entre los dos metales como una función del tiempo. Las aleaciones heterogéneas generalmente presentan una difusión que produce un flujo macroscópico de átomos de soluto a través de un gradiente de concentración. De esta forma, si una barra de determinada aleación de átomos que pueden mezclarse y que presenta un gradiente de concentración se calienta durante algunas horas a una temperatura en la cual la migración atómica es alta, como puede ser cerca del punto de fusión, los átomos de soluto se redistribuirán hasta que la barra tenga una composición uniforme. Esto ocurrirá aún cuando los movimientos particulares de cada átomo sean azarosos, simplemente porque hay más átomos de soluto que se mueven en el sentido del gradiente que los que se mueven en el otro sentido. Este hecho sienta las bases de la ley de difusión de Fick.

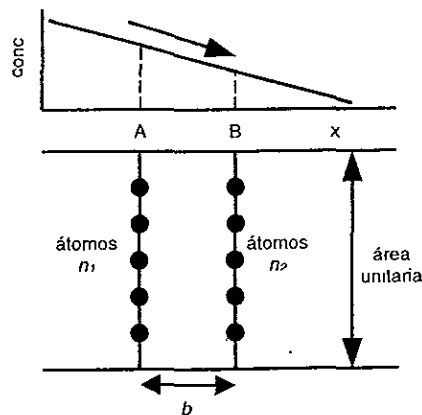


Fig. 2.3. Difusión atómica a lo largo de un gradiente de concentración.

2.5. Leyes de difusión.

Para ilustrarlas, se debe considerar que el flujo de átomos se da en una dirección x , tomando dos planos atómicos A y B de área unitaria separados por una distancia b , como se muestra en la figura 2.3. Si c_1 y c_2 son las concentraciones de átomos difusivos en estos dos planos ($c_1 < c_2$) el número correspondiente de estos átomos en los planos respectivos es $n_1 = c_1 b$ y $n_2 = c_2 b$. Si la probabilidad de que alguno brinque en la dirección positiva de x es p_x , entonces el número de saltos por unidad de tiempo realizados por un solo átomo es $p_x v$, en donde v es la frecuencia con la que el átomo deja su lugar sin importar su dirección de salto. El número de átomos difusivos que salen de A y llegan a B en la unidad de tiempo es $(p_x v c_1 b)$ y el número de átomos que hacen el salto inverso es $(p_x v c_2 b)$ por lo que la ganancia neta de átomos en B es $p_x v b (c_1 - c_2) = J_x$, donde J_x es el flujo de átomos difusivos. Si hacemos $c_1 - c_2 = -b (dc / dx)$, el flujo queda como

$$J_x = -p_x v b^2 \left(\frac{dc}{dx} \right) = -\frac{1}{2} v b^2 \left(\frac{dc}{dx} \right) = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad \dots \quad (2.17)$$

y para una condición tridimensional

$$J = -D \nabla c \quad \dots \quad (2.18)$$

En mallas cúbicas, la difusión es isotrópica y por lo tanto para cualquiera de las seis direcciones se tiene la misma posibilidad, por lo que en este caso $p_x = 1/6$. Para estructuras cúbicas simples se cumple que

$$D_x = D_y = D_z = v a^2 / 6 = D \quad \dots \quad (2.19)$$

mientras que para estructuras centradas en las caras se tiene que $D = v a^2 / 12$, y para aquellas centradas en el cuerpo $D = v a^2 / 24$.

La primera ley de Fick sólo puede aplicarse para estados en que la concentración en todos los puntos permanece invariable en el tiempo, esto es $dc / dt = 0$ para cualquier dirección. Para manejar situaciones en que la concentración varía con el tiempo, se toman dos planos A y B separados por una distancia dx y se considera el incremento del número de átomos $(dc / dt)(dx)$ en un área unitaria; esto es igual a la diferencia entre el flujo que entra y el que sale del elemento volumétrico establecido. El flujo a través del plano de entrada es $J_x = -D A (\partial c / \partial x)$, y a través del de salida $J_{x+dx} = J_x + (\partial J_x / \partial x) dx$, siendo el flujo neto la

diferencia entre ellos, es decir $J_N = -(\partial J_x / \partial x) dx$. De esta forma se obtiene la segunda ley de la difusión de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \dots \quad (2.20)$$

Cuando D es independiente de la concentración, lo anterior se reduce a

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = -D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots \quad (2.21)$$

y para tres dimensiones queda como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad \dots \quad (2.22)$$

La solución de la segunda ley de Fick se ha obtenido para condiciones en que $C = C_0$ para $T = 0$, $0 < x < \infty$, y $C = Cx$ para $x = 0$, $0 < t < \infty$, siendo la solución:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{Dt}} \exp(-y^2) dy \right] \quad \dots \quad (2.23)$$

en donde el término integral se conoce como la función de error de Gauss.

Este ejemplo en particular es importante porque puede usarse para modelar la profundidad de difusión después de cierto tiempo t . Comenzando con una composición constante en la superficie, el valor de x en donde la concentración tiene un valor exactamente igual a la mitad del inicial está dado por $x = \sqrt{Dt}$. De esta forma, si se conoce el coeficiente D a una temperatura dada se podría conocer el tiempo necesario para producir una profundidad de difusión dada.

A manera de conclusión se puede decir entonces que la primera ley de Fick permite conocer la velocidad a la cual los átomos se difunden a través de un material, mientras que la segunda ley permite conocer el perfil de composición del mismo.

2.6. El mecanismo de la difusión.

El transporte de átomos a través de la malla puede ocurrir de muchas maneras. De hecho, éstos no sólo están restringidos al interior del cristal. Es muy conocido que los procesos difusivos también ocurren en las superficies de los metales y a lo largo de los

límites de grano. Algunos experimentos han demostrado que estas formas difusivas también obedecen las leyes de activación, por lo que es posible escribir su dependencia de la temperatura de la forma

$$\begin{aligned} D_s &= D_{s_0} e^{-Q_s/RT} \\ D_b &= D_{b_0} e^{-Q_b/RT} \quad \dots \quad (2.24) \end{aligned}$$

donde D_s y D_b son los coeficientes de difusión en la superficie y en los límites de grano respectivamente, D_{s_0} y D_{b_0} son constantes y Q_s y Q_b son las energías de activación experimentales para la superficie y los límites de grano respectivamente.

Debido al rápido movimiento de los átomos en las superficies libres, la difusión superficial juega un papel importante en un gran número de fenómenos metalúrgicos. Sin embargo, la difusión a través de los límites de grano es de mayor relevancia debido a que en la mayoría de las muestras metálicas el área de los límites de grano es mayor que la de la superficie, además de que los límites forman una red que pasa por toda la muestra. Cuando la difusividad se mide en muestras de cristales policristalinos, por lo general el resultado representa a la combinación de efectos de la difusión por límite de grano y la volumétrica. Lo que se obtiene entonces, es una difusividad aparente, que no corresponde a ninguno de los dos coeficientes particulares. Sin embargo, bajo ciertas características, la componente de la difusión por límite de grano puede reducirse de tal forma que la difusividad aparente se parezca mucho a la volumétrica. Por otro lado, si las condiciones son correctas, la componente debida a los límites de grano puede ser tan alta que la difusividad aparente diverge considerablemente de la difusividad de la malla.

La difusión en muestras policristalinas no puede describirse como una simple suma de la difusión a través del cristal y a lo largo de los límites de grano. La difusión en los límites tiende a progresar más rápido que la difusión a través del cristal, pero este efecto es neutralizado debido a que como la concentración de átomos de soluto se junta en los límites de grano, ocurre una fuerte pérdida de átomos desde el límite hacia el interior del metal.

La importancia de la difusión a través de los límites de grano en la medición de la difusión total es también una función de la temperatura. Sin embargo, debe mencionarse que la difusión volumétrica es mucho más sensible a la temperatura que la difusión por los

límites de grano. Por esta razón, a altas temperaturas la difusión a través de la red tiende a hacer despreciable aquella que sucede en los límites de grano, pero a bajas temperaturas, ésta última se vuelve de gran importancia para determinar la difusividad aparente.

El término de “difusión intersticial” describe la situación en la que el átomo en movimiento no descansa en la malla del cristal, sino que ocupa una posición intersticial. Este proceso es muy probable en aleaciones intersticiales en las que el átomo migratorio es muy pequeño. Una variante posible de este tipo de difusión ha sido sugerida a través de soluciones de sustitución en las que los átomos difusivos son intersticiales sólo temporalmente y se encuentran en equilibrio dinámico con otros que se encuentran en posiciones de sustitución. Sin embargo, la energía necesaria para formar dicho intersticio es, en muchos casos, suficiente para generar una vacancia y, por consecuencia, el mecanismo más probable es el de migración por vacancias. Para este último mecanismo, la probabilidad de que un átomo brinque al siguiente sitio depende de: a) la probabilidad de que el lugar esté vacante (lo cual es proporcional al número de vacancias en el cristal) y b) la probabilidad de que exista la energía de activación adecuada para realizar la transición. Para el caso de auto-difusión, el coeficiente de difusión está dado por:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} a^2 f v \exp\left[\frac{S_f + S_m}{k}\right] \exp\left[-E_f / kT\right] \exp\left[-E_m / kT\right] \dots (2.25) \\ &= D_0 \exp\left[-(E_f + E_m) / kT\right] \end{aligned}$$

El factor f que aparece en D_0 se conoce como factor de correlación y proviene del hecho de que cualquier salto difusivo está influenciado por la dirección del brinco anterior. De esta forma, cuando un átomo y una vacancia intercambian posiciones en la malla hay una posibilidad mayor de que el átomo regrese a su posición original que la que hay para que se mueva a cualquier otra posición, debido a la existencia en dicho lugar de una vacancia; f tiene un valor de 0.8 y 0.78 para estructuras centradas en la cara y en el cuerpo respectivamente. E_f es la energía de formación de la vacancia, E_m la energía de migración, y la suma de ambas es la energía de activación para la auto-difusión, E_d .

En aleaciones, el problema no es tan sencillo y se ha encontrado que la energía para auto-difusión es más baja que para metales puros. Esta observación hace suponer que en las aleaciones las vacantes se asocian preferentemente con los átomos de soluto en la solución.

Al considerar fenómenos de difusión en aleaciones es muy importante notar que en una solución binaria de A y B los coeficientes difusivos D_A y D_B generalmente son distintos. Esta disparidad fue primeramente demostrada por Kirkendall usando un sistema de latón α -cobre. Se dio cuenta que si las interfases del cobre se marcaban, durante la difusión las marcas se movían acercándose unas a otras, mostrando que los átomos de zinc se difundían fuera de la aleación más rápidamente que los de cobre hacia ella. Este efecto es de gran importancia pues confirma el mecanismo de difusión por vacancias, puesto que los átomos de zinc cambian con más facilidad sus posiciones con las vacantes que los de cobre, dando como consecuencia que el zinc se difunda con mayor rapidez que el cobre, por lo que las marcas se acercan unas a otras.

2.7. Factores que afectan la difusión.

Los factores más importantes que afectan la difusión son la temperatura y la composición. La difusión aumentará con la temperatura debido al término de la energía de activación que aparece en la ecuación 2.25, mientras que cada una de las cantidades D , D_0 y Q varían con la concentración. La difusión es una propiedad de la estructura del cristal, por lo que se espera que D aumente con la irregularidad de la malla. Los límites de grano y las dislocaciones son muy importantes y también producen incremento en la difusión. Además, la difusión es más rápida para el estado de trabajado en frío que en el recocido.

2.8. Recristalización.

La recristalización es un proceso físico que reduce el número de defectos que se presentan en un material sólido. Para realizar esto es necesario que se alcance la energía térmica de activación en casi cualquier caso. Primeramente, cualquier exceso de los defectos puntuales (vacancias) desaparece a temperaturas bajas. Posteriormente, a temperaturas más elevadas existe una liberación parcial de las tensiones por reagrupamiento de la estructura de las dislocaciones, pero no se produce un decremento apreciable en la densidad de las dislocaciones. Este proceso se conoce como *recuperación*, y exige una energía de activación mayor que la necesaria para la desaparición de los defectos puntuales. Finalmente, a

temperaturas todavía mayores la densidad de dislocaciones se reduce agudamente por la nucleación y crecimiento de un material completamente nuevo y sin distorsión. Mientras mayor sea la deformación, mayor será la frecuencia de nucleación. Este proceso, denominado *recristalización*, borra los defectos de la deformación plástica. Esto genera un decremento en la energía libre por unidad de volumen.

La conducta típica de la recristalización se muestra en la figura 2.4 donde x es la fracción recristalizada. Los periodos de incubación se observan siempre para todos los materiales. Además, existe un periodo de incubación adicional en la velocidad de nucleación, lo cual significa que ésta no es notoria al principio. Es posible que al principio los núcleos sean muy pequeños para darse cuenta de su existencia. Sin embargo, la recristalización tiene un aspecto especial que explica mejor el periodo de incubación; el crecimiento de los *embriones* recristalizados es irreversible. En consecuencia, los *embriones* en lugar de disolverse, esperan simplemente otra fluctuación térmica para aumentar su contenido energético, sobrepasando eventualmente el tamaño crítico. El periodo de incubación corresponde al crecimiento irreversible de los *embriones*. Sin embargo, si la temperatura es suficientemente elevada, la nucleación puede darse sin incubación.

Prácticamente, cada material se caracteriza por la temperatura de recristalización, que corresponde a la mínima necesaria para asegurar la recristalización completa en una hora. Esta temperatura de recristalización puede elevarse con la presencia de impurezas y otros elementos en el material.

Después que la nucleación esté completa, el grano sigue aumentando en tamaño. Los más grandes continúan creciendo y los más pequeños desaparecen. Por este procedimiento el área de los límites de grano y la energía libre se reducen. En algunas ocasiones, como puede ser en el transporte de masa durante la sinterización, resulta objetable el crecimiento de los granos pues este hecho reduce significativamente los límites de grano, que, como ya se mencionó, son indispensables para llevar a cabo la difusión.

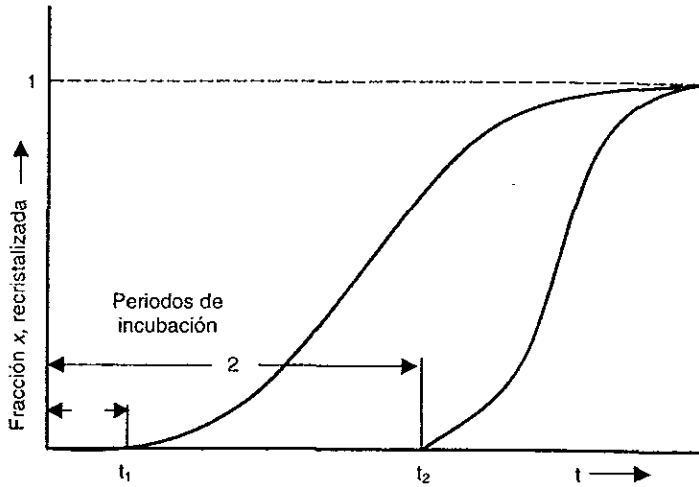


Fig. 2.4. Recristalización frente a tiempo de sinterizado para dos casos típicos.

2.9. Relación de los fenómenos descritos con el proceso estudiado.

Como se mencionó con anterioridad, la sinterización puede llevarse a cabo por distintos mecanismos. Sin embargo, en el proceso que se estudia, los más relevantes son la difusión y la recristalización, por lo que su entendimiento es muy importante. Su manera de intervenir en el proceso se explica a continuación.

Primeramente, la recristalización tendrá lugar gracias a que la temperatura de sinterización es suficientemente elevada como para activar este mecanismo. Este proceso intervendrá exclusivamente sobre las partículas de cobre y será el encargado de formar una nueva red cristalográfica y de impulsar el crecimiento de granos de este material. El crecimiento deberá estar sujeto a ciertas consideraciones, pues uno de los objetivos que se tienen en este trabajo es conseguir tamaños de grano pequeños. Este proceso representa a su vez una desventaja pues reduce el número de límites de grano del material que, como ya se mencionó, son indispensables para llevar a cabo una buena difusión.

Por otro lado, la difusión se presentará entre las partículas de cobre, propiciando la formación de puentes de unión entre ellas y su ensanchamiento. Sin embargo, la verdadera

importancia de los fenómenos difusivos en el proceso será la participación que tenga en la adherencia entre la aleación y la cinta de acero base para el cojinete, siendo esta propiedad una de las más importantes en la producción de los mismos. Esta adherencia se logra principalmente por la difusión de átomos de cobre al interior de la cinta de acero. Como puede verse, es necesario establecer las condiciones propicias para que esta propiedad se cumpla satisfactoriamente.

Adicionalmente a estos dos procesos, existe, en el caso particular de la aleación cobre-plomo, un tercer fenómeno que debe mencionarse: existe fusión del plomo que se encuentra presente en el polvo. Esta fusión, como se verá más adelante, ayuda al proceso de sinterizado pues el material líquido presenta otra vía por la cual los átomos de cobre pueden migrar para ir formando los puentes de unión. Este proceso se ve afectado por fenómenos de tensión superficial que rigen el movimiento del plomo líquido hacia el interior de la pieza.

3 SINTERIZADO

La operación de sinterizado se realiza cuando las partículas se juntan por efecto de diversos mecanismos activados por una temperatura suficientemente elevada. En primera instancia, la temperatura activa fenómenos difusivos que comienzan a juntar las partículas. Posteriormente, al existir suficientes puentes de unión, comienzan a suceder fenómenos de recristalización que generan una nueva red cristalográfica. La sinterización de un material por lo general produce muchos cambios en sus propiedades. En los metales, ordinariamente aumenta su conductividad, resistencia y ductilidad; el incremento de la densidad está condicionado a los detalles de la preparación. Un decremento en la densidad por lo general está relacionado con los gases atrapados en la superficie de las partículas o la descomposición de los lubricantes encerrados en los poros internos. El cambio de propiedades y de la microestructura durante la sinterización es una consecuencia de la modificación del tamaño, forma y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxima a un punto en el que se produce un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material básico.

El estudio del mecanismo de sinterizado en un polvo de una sola fase se relaciona principalmente con los cambios geométricos que ocurren en las partículas, así como en sus propiedades físicas y mecánicas. Éstos cambios pueden dividirse en tres etapas de sinterización, aunque los límites de esta separación no estén claros del todo.

En la primera etapa las pequeñas superficies en contacto (cuellos) entre las partículas se expanden. Esto, por supuesto, involucra también cambios en la forma de los poros, que se redondean. Simultáneamente, el compactado empieza a aumentar su densidad, lo cual significa que el volumen total de poros va decreciendo y que algunas partículas pueden sufrir el acercamiento de sus centros. No obstante todos estos cambios, en la primera etapa las partículas originales pueden distinguirse todavía.

En la etapa intermedia las partículas ya no pueden distinguirse por sí mismas y los poros en el compactado van cerrándose gradualmente. En esta etapa puede ya presentarse crecimiento de nuevo grano y por lo mismo el surgimiento de nuevos límites de grano.

Como consecuencia de esto, los poros pueden comenzar también una pequeña red a lo largo de la muestra.

En la tercera etapa los poros se aíslan poco a poco deshaciendo la red que se pudo haber formado.

Tanto el acercamiento teórico como el experimental para determinar los mecanismos de transporte utilizan modelos con geometrías muy sencillas. Esto facilita la obtención de datos que caractericen la dependencia de los procesos de sinterizado con el tiempo y la temperatura. Los modelos de partículas (fig. 3.1.) usados para las primeras etapas del sinterizado consisten en dos partículas esféricas (a), una partícula esférica descansando sobre una superficie plana (b), un sistema barra-alambre que consiste en un alambre en forma espiral rodeando una barra cilíndrica (c), un sistema alambre-alambre, que consiste en sobreponer varias capas de alambre (d), o bien de tres alambres trenzados (e), siendo (a) y (b) con contactos puntuales y los demás con contactos lineales. El crecimiento del espesor de contacto se mide microscópicamente después de analizar una muestra metalográfica. Mientras que un modelo de dos partículas nunca puede simular un poro, los modelos de tres o más partículas sí. Para investigar sobre las etapas posteriores de sinterizado se utilizan modelos con poros cilíndricos en forma de perforaciones hechas con taladro (f), aunque también se puede utilizar el modelo alambre-alambre pero observando el efecto de los poros más que de los cuellos.

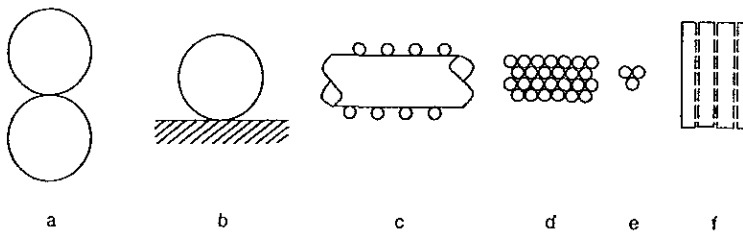


Fig. 3.1. Modelos utilizados para la investigación de la sinterización.

3.1. Los modelos de dos partículas.

Varios investigadores (Frenkel, Kuczynski y otros) [7] han demostrado que diferentes tipos de mecanismos de transporte se relacionan con cinéticas diferentes de crecimiento del cuello⁴ a una temperatura dada. La ecuación básica es

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T) \cdot t$$

donde: x es el radio del cuello; a es el radio de la partícula; t es el tiempo de sinterizado; $F(T)$ es una función numérica que depende del modelo geométrico. Los exponentes n y m se obtienen de la tabla 3.1. [7]

Mecanismo	n	m	Acercamiento del centro de las partículas
Flujo plástico o viscoso	2	1	sí
Evaporación y condensación	3	1	no
Difusión a través de la red	4-5	2	sí
Difusión por límites de grano	6	2	sí
Difusión superficial	6-7	3	no

Tabla 3.1 Exponentes que controlan el crecimiento del cuello en el modelo de dos partículas.

Estas correlaciones se han investigado en muchos materiales metálicos y no metálicos. Durante el sinterizado de materiales amorfos (como esferas de vidrio) se observa generalmente un exponente $n = 2$. El material se transporta por flujo viscoso de acuerdo a la ecuación

$$x^2 = \frac{3\gamma\eta}{2\eta} \cdot t \quad \dots \quad (3.1)$$

en donde γ es la tensión superficial y η representa la viscosidad.

La evaporación y condensación como mecanismo dominante ($n=3$) es observado en pocas ocasiones, debido a que la presión de vapor de la mayoría de los metales a sus

⁴ Cuello es el nombre que se le da al área de contacto que se va desarrollando entre las partículas a lo largo del sinterizado.

temperaturas de sinterizado es muy baja, siendo la difusión el proceso dominante para la mayoría de los metales.

3.2 Otros modelos.

El paso de los modelos de dos partículas a los de tres o más partículas nos lleva a reconocer más detalles importantes del sinterizado, especialmente la simulación de poros. Durante el sinterizado de tres partículas esféricas que forman un ángulo (fig. 3.2.a) o en línea recta, pueden cambiar su ángulo a lo largo del tiempo. Cabe mencionar que en el sinterizado en estado sólido, el fenómeno dominante es el acercamiento de los centros de las partículas. Como consecuencia, los poros pueden encogerse o agrandarse (fig. 3.2.b) dependiendo de las variaciones geométricas dentro de las partículas. Este fenómeno de crecimiento de poro se había observado en ocasiones y era muy difícil de explicar. Las partículas como tales pueden moverse o rotarse hacia algún punto ya que las áreas superficiales alrededor de los cuellos sinterizados son de mucho menor viscosidad que las áreas vecinas y que el interior. Como consecuencia de esto, los cuellos pueden crecer de forma asimétrica e incluso, algunos de ellos ya formados, destruirse, lo cual puede producir nuevos puntos de contacto.

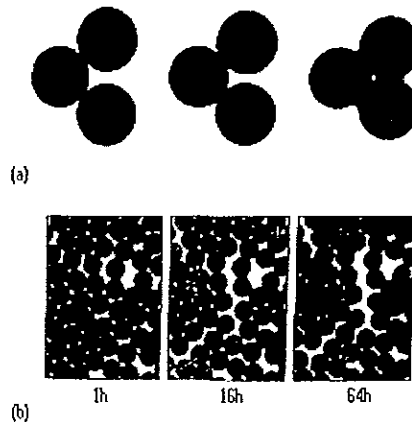


Fig. 3.2. a) Cambio de ángulo entre partículas. b) destrucción de cuellos y creación de nuevos poros

3.3 Dependencia de las propiedades con el tiempo y la temperatura.

La influencia del *tiempo* y la *temperatura de sinterizado* de compactados de baja densidad se muestran en la figura 3.3. La mayor parte del encogimiento sucede en el primer lapso de tiempo, y es más pronunciado conforme se aumentan la temperatura y la finura del polvo.

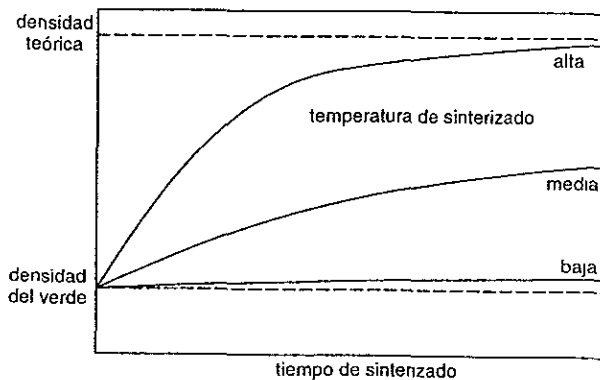


Fig. 3.3. Dependencia de la densificación en el tiempo a diferentes temperaturas de sinterización.

Debido a la gran influencia de la temperatura en estos procesos, reemplazar las altas temperaturas por tiempos más prolongados es poco probable salvo algunos cuantos casos. Mientras más baja sea la temperatura y más grueso el polvo, se tendrá menor aumento en la densidad, aunque pueda observarse crecimiento de cuellos de manera considerable. El hecho de que la sinterización se vuelva más sencilla en los polvos finos es consecuencia del gran número de puntos de contacto que se dan entre las partículas y a la alta *fuerza impulsora* para el sinterizado.

El encogimiento de los cuerpos en verde, habiendo sido compactados en frío a distintas presiones se puede ver en la figura 3.4. Después de altas presiones de compactado, sólo pueden esperarse pequeños encogimientos durante el sinterizado. Esta es la base para la estabilidad dimensional del hierro sinterizado y de las partes hechas a base de acero. Los polvos muy finos o de alta plasticidad pueden producir comprimidos con menor porosidad.

en los cuales una sobrepresión de los gases durante el sinterizado puede generar protuberancias (después de la curva IIIb). En estos casos, la presión de compactado debe reducirse, o bien, debe ajustarse el ciclo de sinterizado.

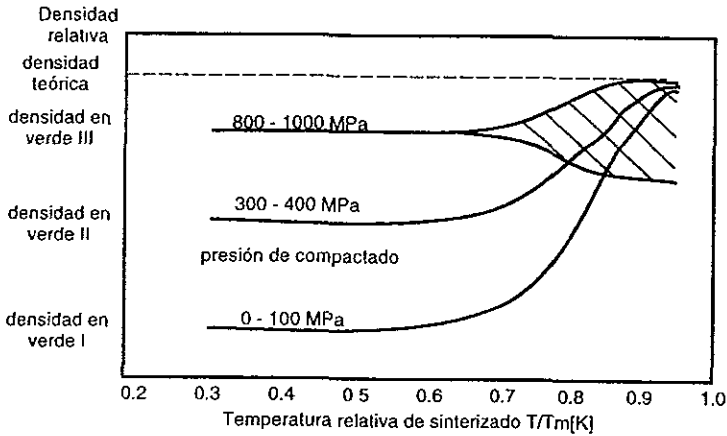


Fig. 3.4. Dependencia del cambio de densidad en la temperatura durante el sinterizado para distintas densidades en verde.

Cuando durante el sinterizado se alcanza una alta densidad, el tamaño de grano por lo general aumenta. Esto se debe a que a bajas densidades, los poros mismos retardan el crecimiento del grano, mientras que cuando la mayoría de éstos han desaparecido y los restantes han sido separados de los límites de grano, el crecimiento de los granos comienza a acelerarse. Esto debe ser un factor a considerar, sobre todo cuando el ciclo de sinterizado debe ser optimizado para generar altas densidades y pequeños tamaños de grano. Esto es muy difícil de lograr, pero se busca mucho sobre todo en materiales que deban soportar grandes esfuerzos, puesto que la resistencia depende en gran medida de la porosidad y del tamaño de grano. La figura 3.5. muestra una gráfica de tamaño de grano contra densidad para muestras con o sin inhibidores de crecimiento de grano. Mientras que a bajas densidades los poros mismos retardan el crecimiento de grano de manera efectiva, cuando la mayoría de éstos han desaparecido y los restantes han quedado atrapados entre los límites de grano se produce un crecimiento muy marcado. Antes de esta etapa, los inhibidores retardan el crecimiento y aumentan la densidad.

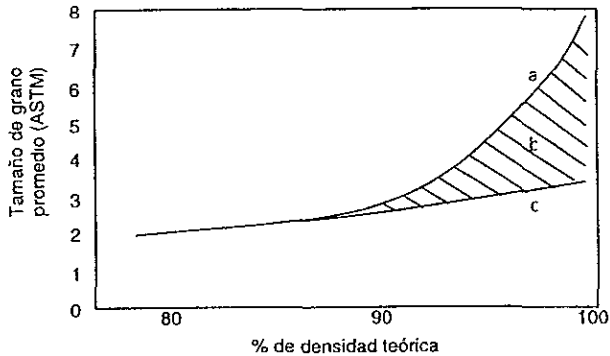


Fig. 3.5. Dependencia del tamaño promedio de grano en la densidad del sinterizado, (a) sin inhibidor de crecimiento; (b) inhibido parcialmente; (c) altamente inhibido.

Así mismo, se ha demostrado que poros grandes ligados a los límites de grano son difíciles de mover (control por porosidad), mientras que los poros pequeños se mueven junto con los límites (control por tamaño de grano). Sin embargo, en algunos casos el poro puede separarse con relativa facilidad de los límites de grano por lo que se encoge a mucho menor ritmo, dependiendo de la distancia que haya entre éste y el límite de grano.

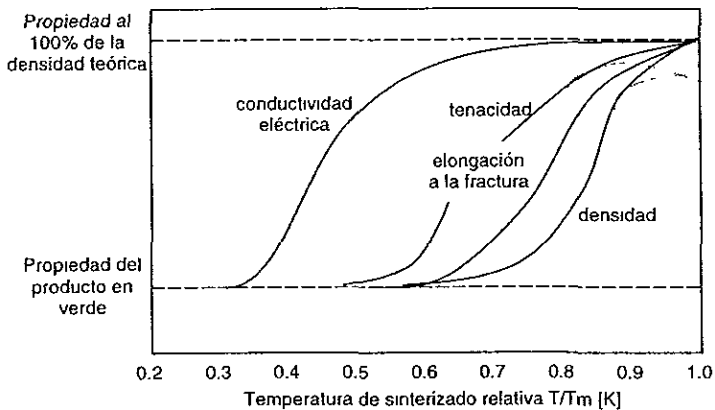


Fig. 3.6. Desarrollo de distintas propiedades dependiendo de la temperatura de sinterizado.

Una comparación de diferentes propiedades desarrolladas durante el sinterizado se muestra en la figura 3.6. La conductividad eléctrica de los polvos metálicos crece incluso a

bajas temperaturas de sinterizado, mientras otras propiedades permanecen sin cambio. Pueden ocurrir algunos crecimientos de cuellos durante esta etapa por difusión superficial junto con la reducción de películas de óxido. El esfuerzo comienza a crecer a temperaturas más elevadas, pero puede disminuir a la temperatura más alta de sinterización debido al crecimiento de grano, mientras que la elongación sigue aumentando o, cuando menos, *permanece constante*. La *densidad* aumenta sólo a altas temperaturas, excepto durante el sinterizado de polvos muy finos.

Para materiales multifásicos la presencia de una segunda fase se acelera por un mecanismo de transporte de masa que en un material puro sería de importancia secundaria. La presencia de una fase líquida capaz de disolver algo de las partículas origina un camino de transporte geoméricamente igual al de límite de grano en la sinterización en fase sólida, pero esto se discutirá más adelante. Otros materiales pueden acelerar los mecanismos posibles de transporte, además de los líquidos, de tal forma que la sinterización puede llevarse a cabo con éxito a temperaturas menores de varios cientos de grados que las que se necesitan para los metales puros.

3.4. Sinterizado de polvos de varios componentes sin fase líquida.

Este tipo de mezclas son de particular interés en la metalurgia de polvos pues es el único método de producir algunas aleaciones. Desde el punto de vista de la teoría de *sinterización* el transporte de material durante la interdifusión entre diferentes metales en el estado sólido es el fenómeno de principal interés. En fenómenos interdifusivos tiene lugar el movimiento de vacancias y además, la *fuerza impulsora* será el gradiente de potencial químico causado por la diferencia de concentraciones. En este caso, debido a la influencia del potencial químico y a la tensión en las intercaras, el mecanismo más importante será de nueva cuenta la difusión. Sin embargo, la presencia de estos dos fenómenos hacen que se presente auto-difusión (por la tensión) e interdifusión (por el gradiente).

Los parámetros que controlan la cinética de la homogenización son, como se ha mencionado ya en los capítulos anteriores, el tamaño de partícula, el tiempo de sinterizado y la temperatura de sinterizado. El tamaño de la partícula se vuelve importante debido a su relación directa con la difusión. El tamaño de la partícula determina la distancia de difusión.

Si el material está hecho con dos polvos diferentes, el tamaño de la partícula menor será de mayor importancia para determinar la distancia pues podrá dispersarse en la malla con mayor facilidad que el otro componente. Es importante mencionar que un mezclado uniforme de ambos componentes contribuye a tener una homogenización rápida. Una presión de compactado alta produce a su vez mejores contactos entre las partículas y por lo mismo también acelera el proceso de homogenización.

3.5. Interdifusión simultanea y crecimiento de los cuellos.

El mecanismo de interdifusión entre dos metales se basa en el intercambio de átomos con las vacancias de la malla. Durante la interdifusión entre los dos constituyentes de un par difusivo, la razón individual de intercambio átomo-vacancia será diferente para cada uno, por lo que uno de los constituyentes tendrá una difusión más rápida que el otro, como lo explica el efecto de Kirkendall.

Como resultado de la desigualdad en las razones difusivas, las vacancias se irán acomodando del lado del constituyente de difusión más rápida. Sin embargo, estas vacancias se pueden perder en los límites de grano o en las dislocaciones, aunque para casos en que el gradiente de concentración sea elevado tendrán otros efectos. De esta forma, pueden llegar a presentarse ranuras sobre algunas partes del compactado, así como que se presente nucleación y crecimiento de poros dentro del componente que se difunde con mayor velocidad.

Con lo anterior se demuestra que el efecto Kirkendall puede provocar la aparición y el crecimiento de poros durante el sinterizado de compactados que contengan varios tipos de polvos, lo cual puede incluso generar que el compactado crezca. Por otro lado, en muchos casos en que el tamaño de las partículas de polvo es muy pequeño y, por lo mismo, el tamaño de poro también lo es, el encogimiento de los poros debido a la auto-difusión despreciará el crecimiento de poro que pueda presentarse por el efecto Kirkendall.

3.6. Sinterizado en fase líquida.

La figura 3.7 representa esquemáticamente al progreso de la contracción lineal durante la sinterización en fase líquida. La primera contracción tiene lugar cuando el

componente se funde y su proporción depende del volumen de líquido que se forma. La segunda etapa de contracción tiene efecto cuando los átomos del componente sólido difunden a través de la película líquida entre las partículas. La contracción final es más lenta y comienza cuando existen numerosos contactos entre las partículas que compiten entre sí en la difusión del material. Esta competencia produce un decremento en la velocidad de sinterización tanto en la fase sólida como en la líquida. En esta última etapa se ha observado que la presencia de límites de grano cerca de los poros permite que continúe la densificación del material.

Existen dos tipos de sinterizado con fase líquida. En uno de ellos el líquido se presenta durante todo el tiempo en que el material se encuentra ya a la temperatura de sinterizado. Este mecanismo se conoce como *mecanismo de aleaciones pesadas*.

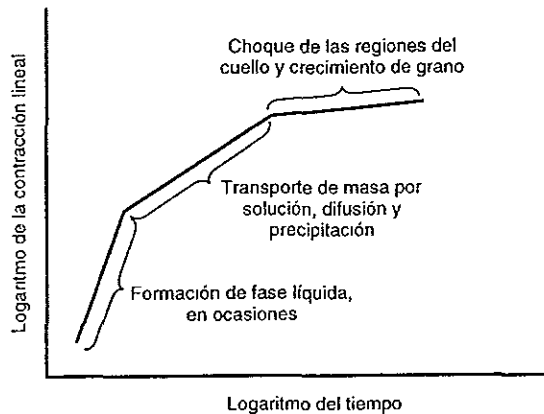


Fig. 3.7. Contracción lineal durante la sinterización en fase líquida.

El otro tipo de mecanismo se llama *sinterizado con fase líquida transitoria*. El líquido se forma cuando el compactado se está calentando hasta la temperatura de sinterizado, pero desaparece por interdifusión cuando el compactado se encuentra ya a la temperatura de sinterizado. El sólido al final de este periodo puede ser una aleación homogénea o una heterogénea de dos o más fases sólidas. Un ejemplo de una aleación

sólida homogénea son los cojinetes auto-lubricantes con una mezcla de 90% cobre y 10% de estaño sinterizados debajo de la temperatura de solidus de la aleación.

Es importante mencionar que para que una aleación forme alguna fase líquida de cualquiera de los dos casos o no, influye mucho la composición exacta de la mezcla, la temperatura de sinterizado e incluso la velocidad con que se incrementa la temperatura para llevar el compactado hasta la temperatura de sinterizado. Cuando algunos compactados con 90% de cobre y 10% de estaño se sinterizan a una temperatura que está entre la de solidus y liquidus se consigue una fase sólida rica en cobre y una líquida rica en estaño.

La densificación durante el sinterizado en fase líquida se basa en el reordenamiento y cambio de forma de los constituyentes sólidos. Con condiciones favorables, la fase líquida es empujada por fuerzas capilares dentro de los cuellos de las partículas y los pequeños poros. Como una reacción de las fuerzas capilares, las partículas se reordenan si su movilidad se les permite. El reordenamiento puede dividirse en aquel que se controla por el movimiento mecánico debido a las fuerzas capilares (primario) y el que se controla por fenómenos de precipitación (secundario).

En sistemas con menos del 10 % volumétrico de fase líquida, el reordenamiento primario origina una densificación local en un número limitado de partículas, lo cual conlleva la formación de regiones con gran densidad de partículas junto con regiones de densidad muy baja. *Las regiones con más alta densidad de partículas se mojan con más líquido que las otras, lo cual puede originar incluso que la densificación de estas áreas sea más elevada que las de baja densidad.*

Podemos además decir que en el proceso de sinterizado en fase líquida, el acomodo de partículas ocurre durante el crecimiento del grano. El encogimiento puede describirse como un reordenamiento secundario que se presenta cuando algunas partículas pequeñas se disuelven dando lugar a que otras de mayor tamaño se puedan mover.

En el caso que se estudia en este trabajo, el plomo de la aleación presenta una fase líquida durante el sinterizado, por lo que esta última parte será de gran importancia en el entendimiento de los fenómenos que sucedan durante la experimentación y análisis que se desarrollen.

4 EXPERIMENTACIÓN

De los conceptos teóricos expuestos en los capítulos anteriores se puede concluir que las variables de mayor importancia en el proceso de sinterizado son el tiempo y la temperatura, por lo que es claro que la parte experimental deberá orientarse al estudio del efecto de estas dos magnitudes físicas en el proceso. Así mismo, debido a las características de las piezas para las que se utiliza el material, es importante determinar el desarrollo metalográfico durante el sinterizado, así como la porosidad. Sin embargo, para poder establecer una buena metodología, es necesario conocer la forma en que se realiza el trabajo en la planta, por lo que este proceso se describe a continuación de manera conjunta con la etapa experimental que se realizará para cada etapa del mismo.

4.1. Polvo.

El polvo se produce por atomizado con chorro de agua, llevándose después a una etapa de secado para eliminar la humedad que puedan tener las partículas producidas. Posteriormente, se realiza una clasificación del tamaño del polvo haciéndolo pasar por un proceso de tamizado hasta obtener el tamaño deseado de partícula.

Con el fin de revisar la homogeneidad del polvo obtenido en la planta, y procurando poder observar el cambio en el tamaño de las partículas durante el sinterizado, se realizó una caracterización⁵ del mismo. Para llevarla a cabo, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de las partículas de polvo, sobre las cuales se realizó una medición milimétrica, que finalmente, con ayuda de la escala proporcionada por el microscopio, pudo llevarse a micrómetros. Las magnitudes que se midieron fueron el largo y el ancho de las partículas (diámetro mayor y diámetro menor). En un principio, se tomaron muestras a 400 aumentos, y el procedimiento consistió en medir todas las partículas que aparecieran en la foto eliminando aquellas que tocaran los bordes de la misma para evitar de esta forma introducir

⁵ Una caracterización de polvo considera la forma, el tamaño, la densidad, la microestructura y la topografía de la superficie de la partícula. Sin embargo, en este trabajo este término se refiere únicamente al tamaño y a la forma.

errores humanos en la caracterización. Además, la manera de seleccionar la imagen fue aleatoria, es decir, se movía el portaobjetos del microscopio sin observar la pantalla y al terminar el movimiento se tomaba la imagen que había quedado en la misma, lo cual tenía la finalidad de evitar la selección de una imagen que permitiera la medición de más partículas de manera intencional. El número total de partículas que se midieron en esta etapa fue de 332. Una de las imágenes utilizadas en esta primera etapa de caracterización se muestra en la figura 4.1.

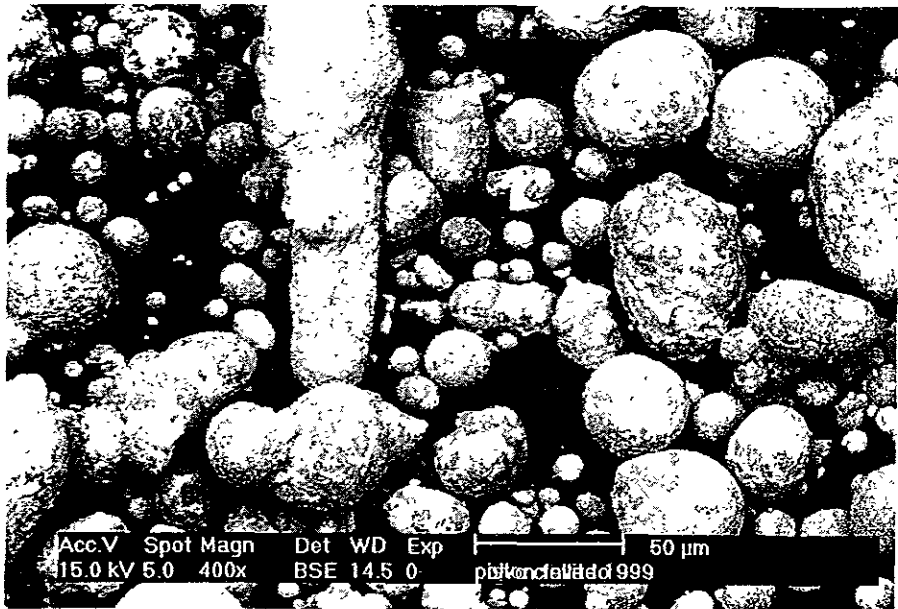


Fig. 4.1. Muestra de polvo utilizada para la caracterización de partículas "pequeñas". Imagen a 400x

Al realizar esta primera caracterización se encontró el problema de que un gran número de partículas quedaba excluido de la medición debido a que por su tamaño se salían de la imagen y no podían ser consideradas. Esto obligó a realizar una segunda caracterización de partículas con un aumento mucho menor (100x), de tal forma que se pudiera tener una caracterización general de todas las partículas. El proceso de medición fue el mismo que el utilizado en el caso anterior, pero en esta ocasión el número de partículas

fue mayor, llegando a 1009 partículas medidas en esta segunda etapa. Además, en esta etapa se rechazaron las partículas que tuvieran una longitud menor a 3 milímetros, tratando con esto de evitar una pérdida mayor en la precisión de la medición. Una muestra utilizada para esta medición se presenta en la figura 4.2.

Además, con el propósito de comparar la calidad del polvo de Clevite con el polvo que puede conseguirse en el mercado, se observaron muestras de polvos hindú, australiano y americano en el microscopio electrónico.

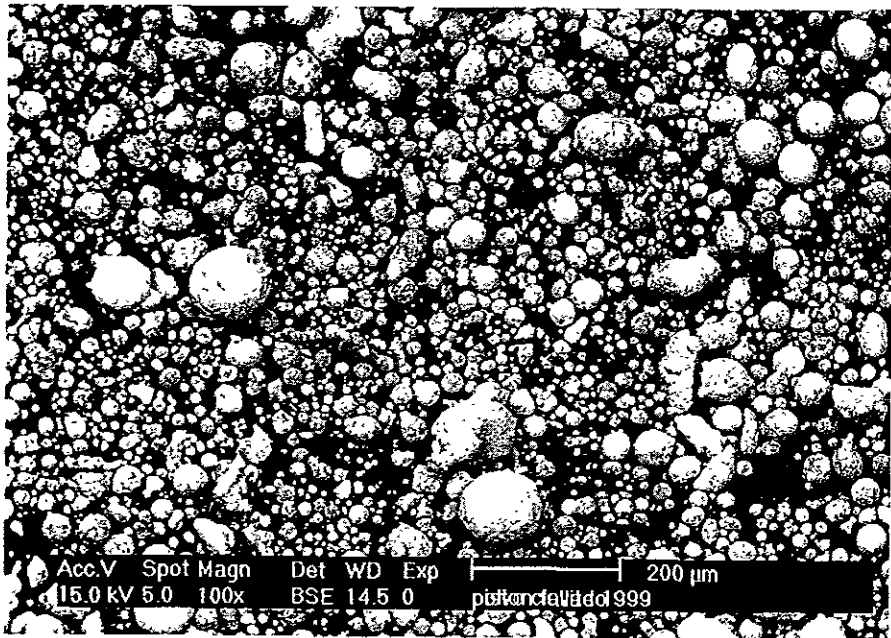


Fig. 4.2. Muestra de polvo utilizada para la caracterización de partículas "grandes". Imagen a 100x.

4.2. Sinterizado.

En cuanto a la línea de producción, el primer paso consiste en la limpieza y desengrasado de la cinta de acero para eliminar de la superficie cualquier impureza que pudiera afectar la adherencia del polvo con ella. Posteriormente, se realiza el vaciado de polvo sobre la cinta y se nivela la capa, de tal forma que ésta quede uniforme. De ahí, la

cinta y el polvo entran al horno para realizar una primera etapa de sinterizado, después de la cual se lamina y se vuelve a pasar por el horno para llegar a las condiciones finales de sinterización. Finalmente la cinta vuelve a ser laminada para llevarla a sus dimensiones correctas.

Para la mayoría de las cintas, la temperatura de referencia documentada en Clevite sobre la cual debe trabajarse es de 880°C. Cabe mencionar que Clevite obtuvo sus procesos de otras empresas, por lo que simplemente adoptaron el conocimiento ya desarrollado. Sin embargo, según testimonio de los operadores, a dicha temperatura el material “suda” plomo, es decir, al finalizar el sinterizado pueden apreciarse pequeñas gotas de plomo en el material que va saliendo del horno. Como este efecto no es deseable, dado que se pierde homogeneidad en el material, ellos bajan la temperatura del horno a 860°C aunque esto no esté registrado ni se lleve algún tipo de control.

Además, en la planta, la producción puede correrse indistintamente en cualquiera de los dos hornos que se tienen operando. Cada uno de los hornos tiene una longitud diferente, por lo que es necesario corregir este factor modificando la velocidad con la que se alimenta la cinta a los hornos de tal forma que, sin importar en qué línea se esté corriendo la producción, la cinta permanezca el mismo tiempo en el horno. Los tiempos que se dan en la planta para cada una de las pasadas son de 12 minutos para la primera y de 24 para la segunda. Esto da un tiempo total en el horno de 36 minutos

El objetivo del proceso de sinterizado tal y como se realiza en la planta es poder obtener una microestructura con poca porosidad y con tamaño de grano pequeño, con la finalidad de que el material soporte los esfuerzos bajo los que estará trabajando. Así mismo, el proceso debe garantizar una adherencia buena entre el polvo y la cinta de acero. Por esto, la metodología que se plantea en este trabajo busca las condiciones mínimas para las cuales las características que se piden se puedan obtener, y establecer aquellas condiciones que perjudiquen la obtención de las mismas.

Según la experiencia de Clevite, se decidió entonces realizar pruebas de sinterizado a temperaturas que estuvieran alrededor de la que se utiliza en la planta, siendo las elegidas 820°C, 860°C y 900°C. Además, es necesario también observar el desarrollo metalográfico

del proceso, por lo que se decidió utilizar para cada una de las temperaturas, tiempos de 6, 12, 18, 24, 30 y 36 minutos dentro del horno.

Estas temperaturas y tiempos coinciden además con lo que arrojan los resultados teóricos para asegurar fenómenos difusivos y de adherencia en las probetas, como se muestra enseguida.

Para comprender la adherencia, puede observarse el diagrama de fase fierro-cobre, fig.4.3., en el cual se aprecia un eutectoide a una temperatura de 850°C, encima de la cual, la solubilidad de cobre en fierro es igual al 4% en peso, mientras que abajo de ésta es de 1%, para disminuir hasta casi cero a temperatura ambiente. La difusión de los dos materiales será más fácil arriba del eutectoide, lo que justifica la temperatura de 880°C utilizada en Clevite para realizar el sinterizado.

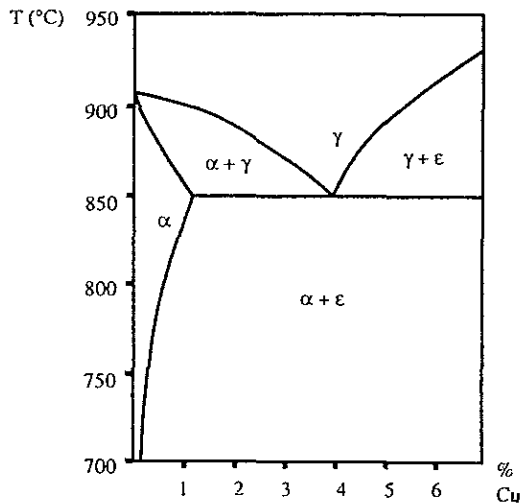


Fig. 4.3. Diagrama de fase cobre-hierro

Así mismo, el coeficiente de difusión del cobre en hierro se incrementa de manera considerable a temperaturas que oscilan entre los 770°C y los 900°C como se aprecia en la tabla 4.1

Ahora bien, podemos utilizar una de las soluciones para la segunda ley de Fick para tratar de determinar los tiempos necesarios para lograr una buena adherencia. Si se considera un flujo unidireccional con una fuente y un sumidero inagotables, se tiene que una de las soluciones a esta ley es:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \dots \quad (4.1)$$

donde c_s es la concentración del polvo, c_x es la concentración en el hierro, c_0 es la concentración inicial en el hierro, x es la distancia alcanzada por el fenómeno difusivo, D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo de difusión.

T (°C)	D (cm ² /s)
705°C	9.55x10 ⁻¹⁴
720°C	1.78x10 ⁻¹³
735°C	4.10x10 ⁻¹³
751°C	8.26x10 ⁻¹³
770°C	2.15x10 ⁻¹²
900°C	8.02x10 ⁻¹¹
925°C	2.87x10 ⁻¹³
1050°C	3.76x10 ⁻¹²

Tabla 4.1. Coeficiente de difusión de cobre en hierro para distintas temperaturas [10].

Para obtener los tiempos de sinterizado, se asume que los valores iniciales para estas variables son:

- $c_s = 0.8$ (concentración original de cobre en el polvo)
- $c_1 = 0.01$ (solubilidad de cobre en hierro a temperatura de eutectoide)
- $c_0 = 0$ (concentración original de cobre en el hierro)

Con estos valores, la parte izquierda de la ecuación 4.1 resulta ser igual a 0.9875. Según la función de error que se muestra en la figura 4.4., se obtiene que:

$$1.7698 = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \dots \quad (4.2)$$

por lo que es factible construir una tabla de tiempos de sinterizado requeridos para lograr distintas profundidades de difusión (Tabla 4.2)

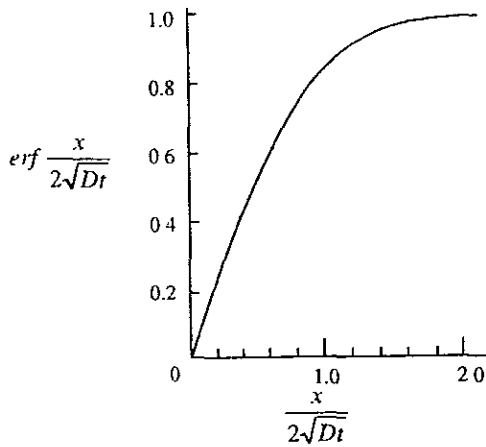


Fig. 4.4. Función de error

T(°C)	D (cm ² /s)	x = 0.0005	x = 0.0006	x = 0.0007	x = 0.0008	x = 0.0009	x = 0.001
660	4.67x10 ⁻¹⁴	7,121	10,255	13,958	18,231	23,073	28,485
740	5.40x10 ⁻¹³	616	887	1,207	1,577	1,995	2,463
820	9.63x10 ⁻¹²	35	50	68	88	112	138
860	2.88x10 ⁻¹¹	12	17	23	30	37	46
900	8.02x10 ⁻¹¹	4	6	8	11	13	17

Tabla 4.2. Tiempos necesarios para lograr distintas profundidades de difusión.
Tiempos en minutos, distancias en cm.

Como puede apreciarse, para lograr buena adherencia entre los materiales por debajo de una temperatura de 820°C, se requerirían tiempos demasiado largos, que entorpecerían el

proceso de producción en la planta. Sin embargo, por situaciones que se aclararán en el siguiente capítulo, fue también necesario realizar otra serie de pruebas a 740°C y 660°C con la intención de determinar entonces las mejores condiciones de sinterizado.

Todas las pruebas realizadas y su nomenclatura se encuentran establecidas en las tablas 4.3 y 4.4.

t \ T	820°C	860°C	900°C
6 min	1	7	13
12 min	2	8	14
18 min	3	9	15
24 min	4	10	16
30 min	5	11	17
36 min	6	12	18

Tabla 4.3. Condiciones y nomenclatura para cada una de las probetas realizadas en la primera etapa de experimentación.

t \ T	660°C	740°C
6 min	19	25
12 min	20	26
18 min	21	27
24 min	22	28
30 min	23	29
36 min	24	30

Tabla 4.4. Condiciones y nomenclatura para cada una de las probetas realizadas en la segunda etapa de experimentación.

Las dimensiones de las probetas se determinaron con base en las condiciones de trabajo que tendrían en las etapas posteriores al sinterizado. El estudio de las propiedades de las muestras se realizará en el microscopio electrónico, tanto en el análisis superficial, como

en el análisis transversal, por lo que esto impide tener muestras de tamaños demasiado grandes. Así mismo, el tamaño de las muestras debe permitir su manipulación durante el corte con disco que se les aplica y durante el proceso de pulido anterior a su observación. De esta forma, se decidió que las probetas fueran recipientes de acero que tuvieran 20 mm. por lado. La capa de polvo que se coloca en un principio en la planta sobre la cinta de acero tiene una altura de 0.66 mm. La cinta de acero con la que se fabricaron los recipientes tenía un espesor de aproximadamente medio milímetro. Esto daba una altura para la caja de 1.16 mm., pero considerando que el polvo podría presentar un encogimiento durante el sinterizado, como se mencionó en el capítulo 3, y buscando tener un buen campo visual para el microscopio, se decidió dar una altura de dos milímetros a las probetas.(figura 4.5).

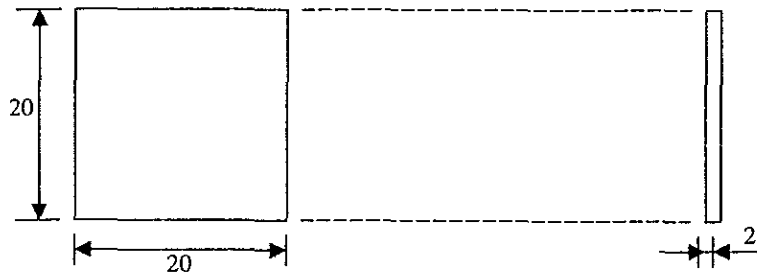


Fig. 4.5. Probeta utilizada para las pruebas de sinterizado. Acotaciones en mm.

Para cada una de las condiciones anteriores se obtuvieron dos probetas, con el fin de revisar que no hubiera irregularidades en el proceso y que ambas probetas mantuvieran características semejantes, además de que una de ellas serviría para estudiar la superficie y la otra para analizar el corte transversal.

Para las probetas de la primera etapa de experimentación (probetas 1 a 18), el horno en el que se realizó el sinterizado se alimentó con una atmósfera neutra (de gas argón) buscando con esto que la superficie de las probetas no se oxidara. El enfriamiento de las piezas se realizó al medio ambiente, sacando las piezas del horno una vez cumplido su tiempo de sinterizado.

Para las probetas de la segunda etapa (de la 19 a la 30), el gas utilizado en el horno fue hidrógeno, el cual crea una atmósfera reductora que igualmente protege las piezas de la

oxidación. Además, con el fin de que dicha protección fuera más efectiva, el enfriamiento de las piezas en esta segunda etapa se llevó a cabo dentro de la misma atmósfera protectora.

Para poder analizar los cortes transversales fue necesario preparar las muestras previamente a la observación en el microscopio electrónico, ya que el disco de diamante con el que se realizaron los cortes había maltratado mucho las piezas. Para el pulido final de la metalografía no se utilizó ningún abrasivo, sólo un paño con agua, ya que el material con que se trabajaba contenía poros que se podían obstruir con éste.

4.3. Adherencia.

Como ya se mencionó, una característica muy importante en las piezas es la adherencia que existe entre el polvo y la capa de acero, pues esto redundaría directamente en la vida útil que tiene el cojinete. Por este motivo, fue necesario realizar en las muestras una prueba de adherencia para determinar las condiciones óptimas para este parámetro.

En la planta, esta propiedad se mide con un método cualitativo empírico que consiste en tomar un pedazo de cinta ya sinterizada y golpear con un cincel la interfase polvo-cinta (figura 4.6.). Al realizar este golpeo y separar los dos materiales se debe observar el aspecto que tiene la cinta de acero: si su aspecto es brillante quiere decir que el polvo se llevó consigo la parte del acero con la que se había adherido y por lo tanto es una muestra satisfactoria; si por el contrario, el acero se aprecia opaco, entonces quiere decir que el desprendimiento no fue uniforme y que en algunas partes del material la adherencia no se había llevado a cabo satisfactoriamente.

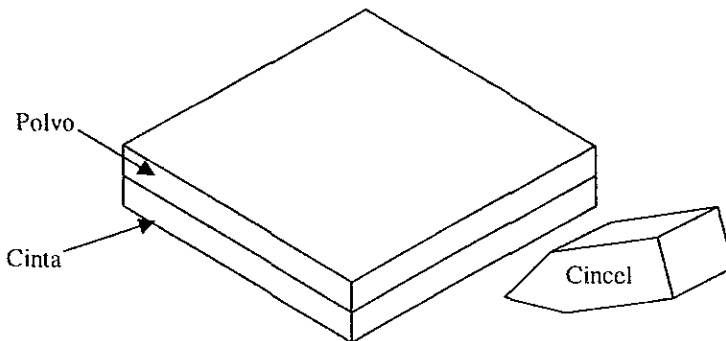


Fig. 4.6. Ejemplificación de la prueba de adherencia que se realiza en la planta.

Este procedimiento es cualitativo y además depende de muchos factores humanos para que pueda llevarse a cabo correctamente, como puede ser el ángulo del cincel al momento de realizar el golpeo, la fuerza con que el operador realice la prueba o las características del filo del cincel.

Con la finalidad de evitar los inconvenientes antes descritos, en este trabajo se propone una metodología basada en las pruebas ASTM que se utilizan para medir la resistencia a la tracción de los adhesivos que consiste en colocar a los aglomerados dos adaptadores en extremos opuestos del mismo y realizarles entonces una prueba de tracción.

Análogamente, lo que se hizo fue colocar en los extremos opuestos de las piezas, y centrada en la cara, una tuerca sujeta con adhesivos, que permitiera después con la ayuda de un tornillo llevarla a la máquina universal con el fin de realizar el ensayo de tracción. De esta forma, pueden obtenerse resultados cuantitativos de la adherencia que permitan determinar las mejores condiciones para lograr la adherencia óptima. La configuración planteada se muestra en la figura 4.7.

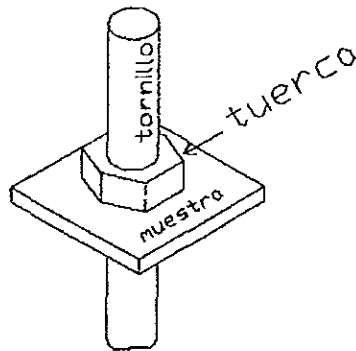


Fig. 4.7. Ejemplificación de la prueba de adherencia propuesta en este trabajo.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Caracterización del polvo.

La caracterización del polvo dio resultados no esperados. Lo primero que se pudo observar del polvo es que tiene un centro de cobre rodeado por el plomo, lo cual resulta normal dado que el cobre solidifica primero que el plomo. Sin embargo, lo que llama la atención es que el polvo es demasiado irregular, tanto en forma como en tamaño, debiendo ser, como se mencionó en el capítulo uno, esférico. Este hecho representa un primer problema, puesto que se sabe que la regularidad del polvo influye en las propiedades finales de la muestra. Los resultados de la caracterización del polvo se muestran en las figuras 5.1 y 5.2.

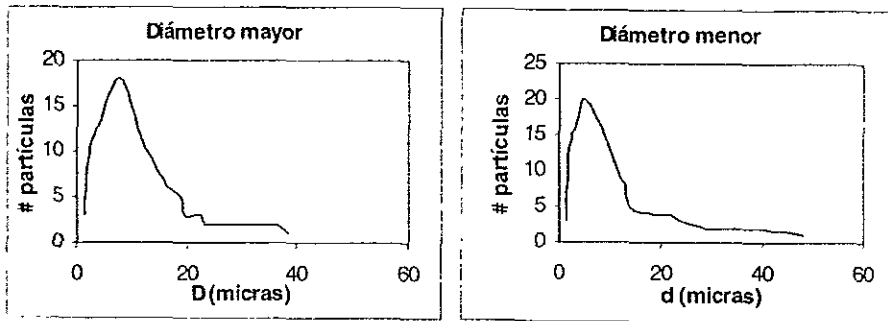


Fig. 5.1. Distribución de diámetros mayor y menor para las partículas pequeñas.

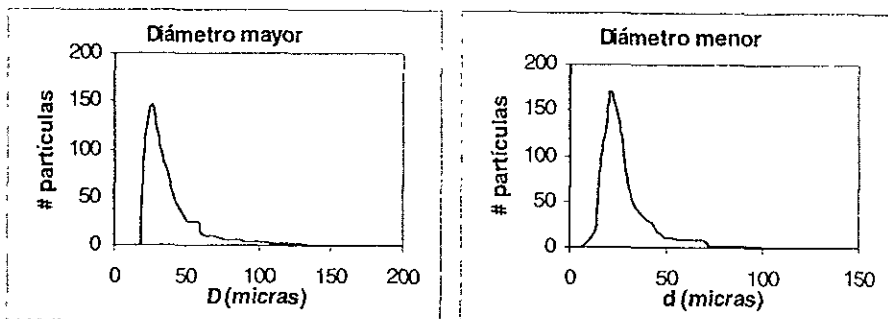


Fig. 5.2. Distribución de diámetros mayor y menor para las partículas grandes.

Como puede apreciarse, la dispersión en los datos del tamaño de las partículas resulta muy grande en ambos casos. Así mismo, en el total de partículas analizadas en las imágenes con 400 aumentos, aproximadamente sólo la mitad (171 de 332), tuvieron forma circular (no se puede garantizar que sea esférica pues faltaría la vista en la que se aprecie la forma lateral), siendo todas las demás de diversas geometrías. En las imágenes a 100 aumentos, el número de partículas circulares fue de 574 siendo el total de la muestra de 1009.

Es importante mencionar que las partículas de polvo, después de formarse por el atomizado, pasan a un proceso de secado para eliminar la humedad que éstas hayan absorbido. En un principio, se supuso que este proceso podría estarse llevando a cabo a temperaturas muy elevadas y con tiempos excesivos, lo cual podría producir en las partículas un presinterizado, que obviamente es indeseable. Por esto, se decidió revisar el polvo antes de que éste pasara a la etapa de sinterizado para ver si al salir de la etapa de secado salía con forma esférica o irregular. Este estudio mostró que las partículas presentan desde antes de secarse una amplia dispersión de tamaños, como se aprecia en la figura 5.3, lo cual es de esperarse pues todavía no pasan un proceso de tamizado para clasificar su tamaño. Por la misma razón, esta etapa no contempló una caracterización del polvo, sino que sólo se buscaba determinar su homogeneidad. A grandes aumentos se puede ver que las partículas más finas sí presentan morfología esférica (fig. 5.4.). Estas partículas están constituidas por una red de cobre en donde el plomo rodea al mismo. Otras partículas presentan forma angular o laminar (fig. 5.5.), que aparentemente se tratan de cristales de plomo o de óxidos que, debido a la atmósfera del horno, son eliminados en la etapa de secado.

Estas observaciones indican que desde el atomizado se generan partículas de geometría irregular, muchas de las cuales son eliminadas por consecuencia de la clasificación por tamaño que se realiza después del secado. Durante el secado en el horno, los óxidos producidos durante el atomizado se eliminan por la presencia de una atmósfera reductora, mientras que las partículas más finas se aglomeran entre sí.

Sin embargo, es importante mencionar que la irregularidad de las partículas se debe principalmente a que éstas se constituyen por partículas de cobre mucho más pequeñas que quedaron atrapadas dentro del plomo, que tarda más en solidificar, o bien de partículas

pequeñas que han sufrido un presinterizado entre ellas. Estas pequeñas partículas sí presentan geometría esférica como se mencionó anteriormente, y sólo su conjunto es el que tiene formas diversas. Sin embargo, al empezar a calentar el polvo a temperaturas superiores a la de la fusión del plomo, las pequeñas partículas de cobre quedan libres, por lo que la supuesta *irregularidad del polvo en realidad no afecta el desarrollo del sinterizado, aunque si favorece la aparición de porosidad.*

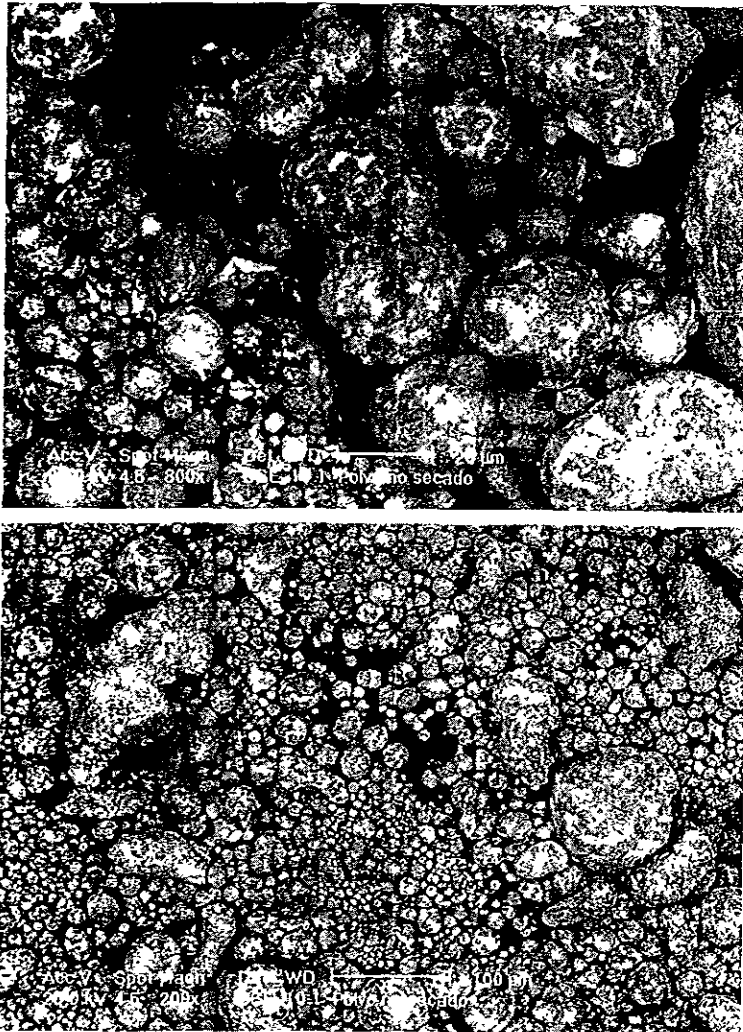


Fig. 5.3. Muestras de polvo antes de pasar por la etapa de secado. Imágenes a 200 y 800 aumentos.

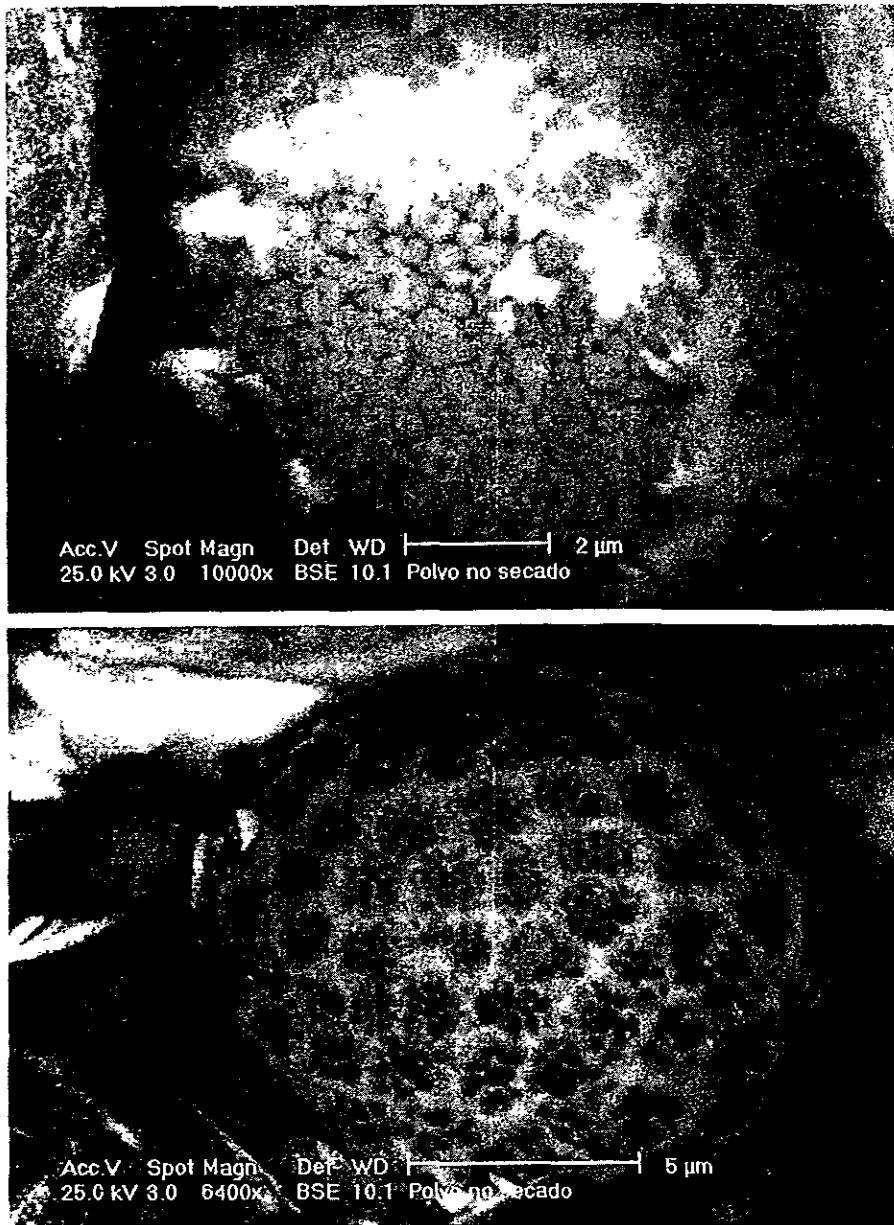


Fig. 5.4. Partículas finas con forma esférica. Imágenes a 10000 y 6400 aumentos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, con el fin de situar el polvo de Clevite en un estandar de calidad en el mercado, se realizaron observaciones de otros polvos en el microscopio electrónico. Los resultados de estas observaciones son muy interesantes, pues en los cuatro casos, los polvos presentan irregularidad y presinterizado en sus partículas.

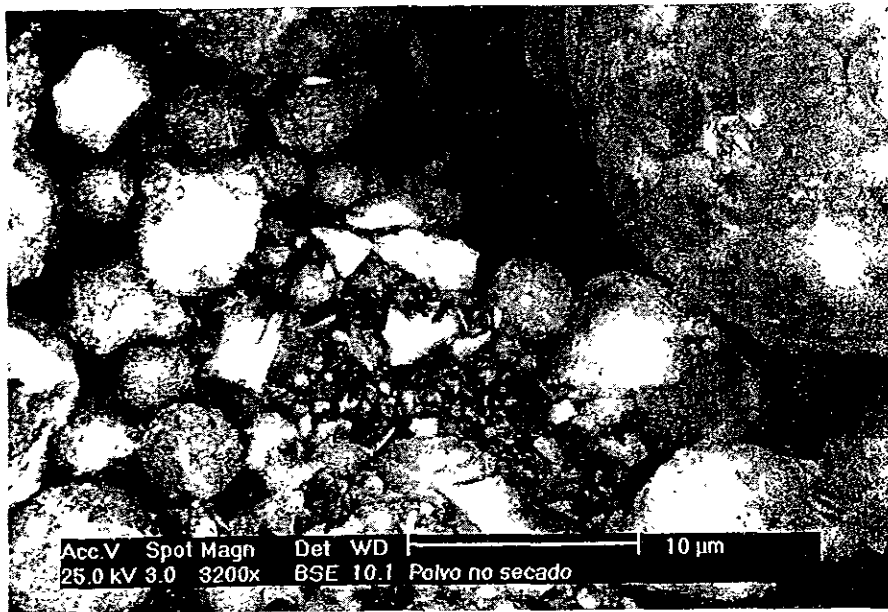


Fig. 5.5. Partículas con formas laminares y angulares. Imagen a 3200 aumentos.

La imagen 5.6 muestra el polvo de origen hindú, el cual, como puede observarse, es muy parecido al que se produce comúnmente en Clevite, es decir, el tamaño de las partículas tiene aproximadamente la misma dispersión y el fenómeno de presinterizado se presenta en cantidad similar.

El polvo de origen australiano (figura 5.7) es el más irregular de todos, presentándose para éste el fenómeno de presinterizado en mayor medida. Así mismo, la dispersión en los tamaños de partícula es todavía más grande que en los demás polvos.

El polvo de origen norteamericano (figura 5.8) es sin lugar a dudas el de mejor calidad. La dispersión en el tamaño de las partículas que se observa es la menor de todas, y

el fenómeno de presinterizado, si bien está presente, es menos significativo que en los demás polvos. Esto hace que el polvo americano sea el más regular de los cuatro y además el que presenta el grano más fino.

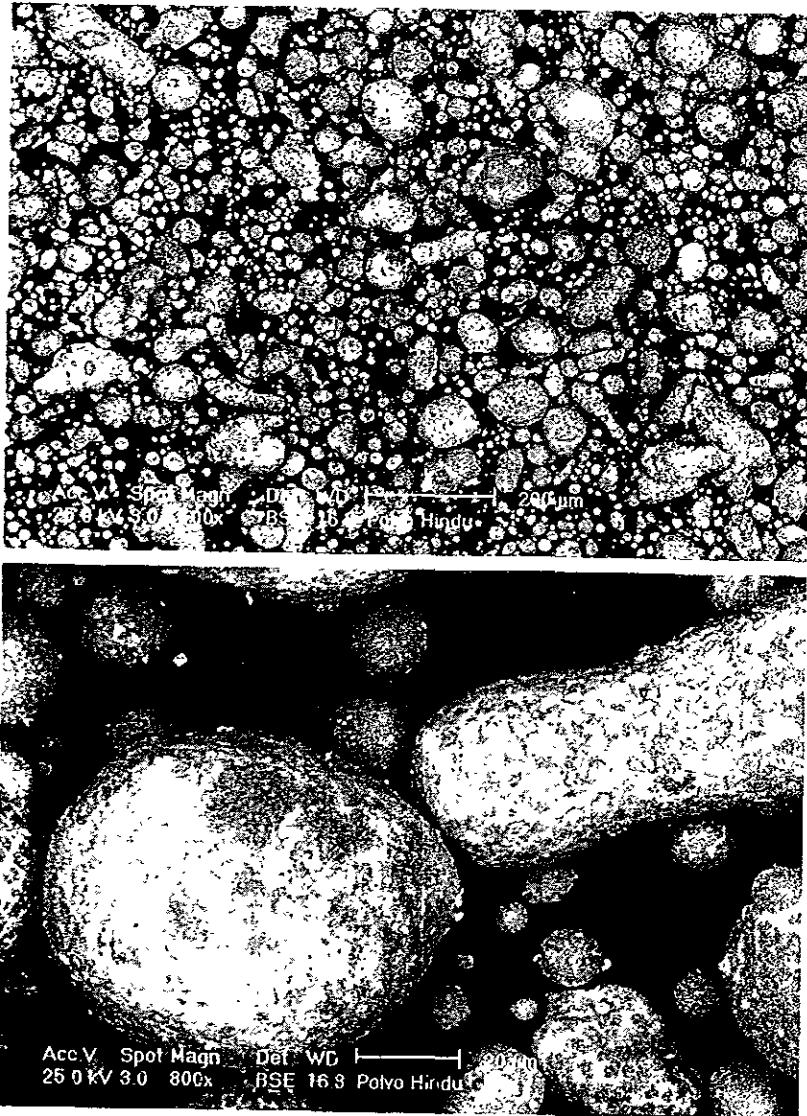


Fig. 5.6. Muestra del polvo hindú conseguido en el mercado. Imágenes a 100 y 800 aumentos.

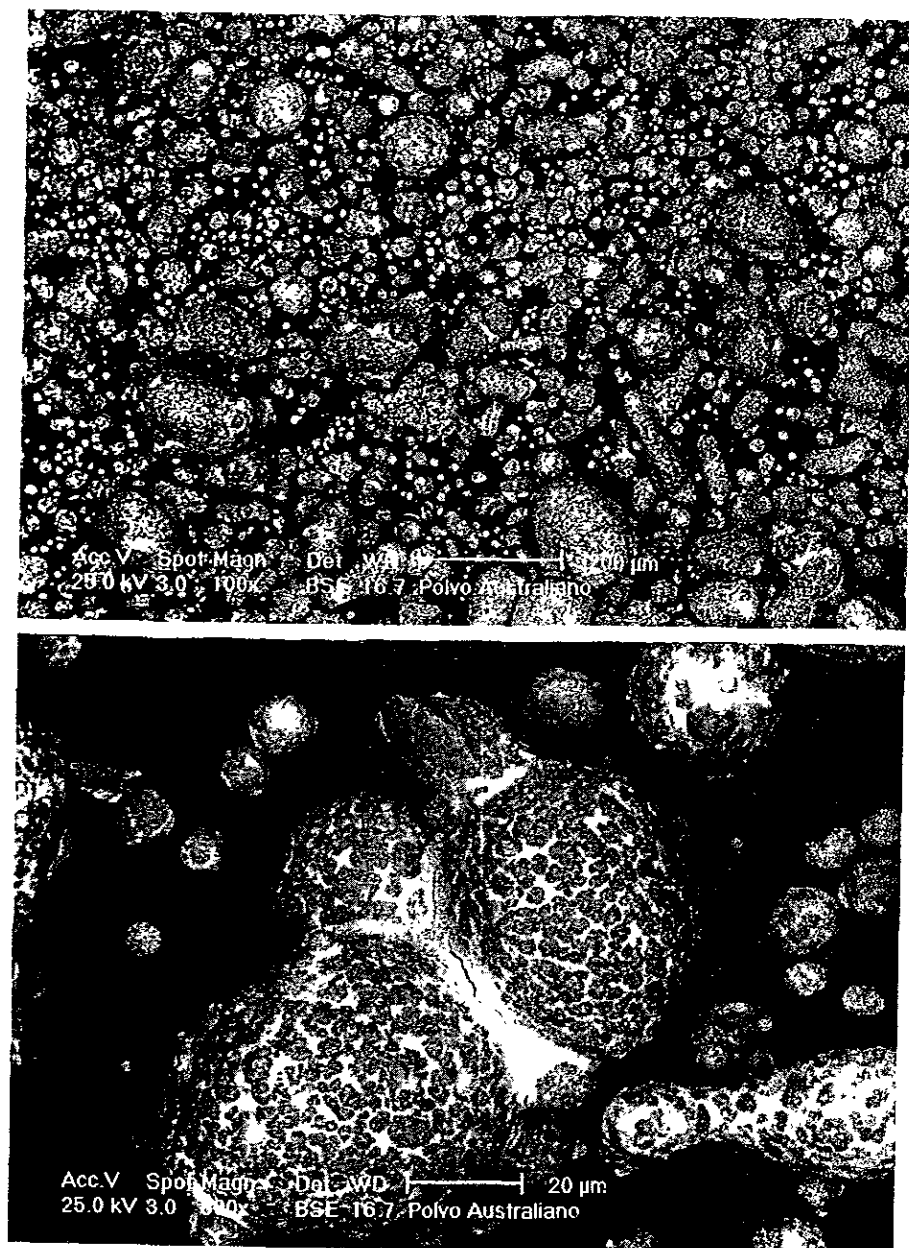


Fig. 5.7. Muestras del polvo australiano conseguido en el mercado.

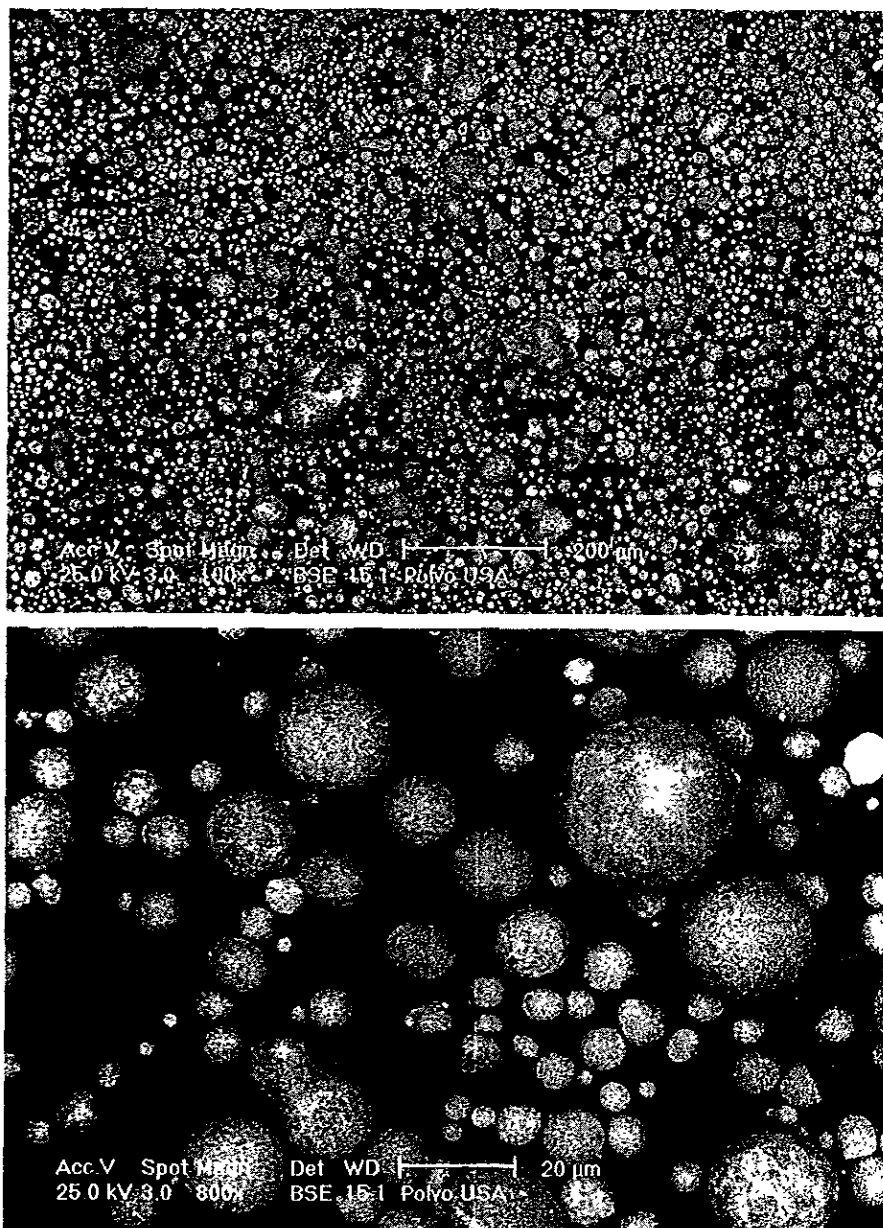


Fig. 5.8. Muestras del polvo norteamericano conseguido en el mercado.

Sin embargo, como ya se mencionó, si bien el polvo de Clevite puede ser objeto de una fabricación más depurada, en su estado actual no representa problema alguno dentro de la fabricación de los cojinetes, pues el hecho de que sea en realidad un conglomerado de partículas pequeñas esféricas de cobre unidas por plomo, permite que al empezar el sinterizado y fundir el plomo, dichas partículas se separen, siendo su tamaño bastante uniforme.

5.2. Pruebas de sinterizado.

El aspecto superficial de las probetas, una vez concluido el sinterizado, presenta aspectos interesantes. Para todas las temperaturas de la primera etapa experimental, es apreciable que con poco tiempo de sinterizado se forma una capa delgada de plomo en la superficie de las probetas, que conforme se va aumentando el tiempo de sinterizado va desapareciendo, como se aprecia en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11. Este efecto, considerando que el plomo es más pesado que el cobre, sorprende de primera instancia, sin embargo es una consecuencia de la alta tensión superficial que existe entre las partículas de polvo. Esta tensión superficial va disminuyendo conforme el tiempo de sinterizado se aumenta debido a que, como se puede apreciar en las imágenes que corresponden a tiempos elevados, y según se mencionó en el capítulo tres, las partículas de cobre se van juntando entre sí, abriendo poros (o "canales") por los que el plomo encuentra su camino hacia la parte interna de la muestra. La capa de plomo se presenta en forma de láminas encontradas, tal y como se aprecia en la figura 5.12, siendo esto algo normal para este tipo de materiales en solidificación, según se presentó en 1958 con el modelo de unión al vecino más próximo [1]. Dicho modelo asume que los átomos adicionales se acomodan al azar en la superficie del cristal, inicialmente plana. Para dicho modelo se obtuvo una expresión para el cambio en la energía libre debido al aumento de moléculas en una fracción N_A/N en N sitios posibles en la superficie a la temperatura de equilibrio:

$$\frac{\Delta G}{NkTe} = \alpha N_A \left(\frac{N - N_A}{N^2} \right) - \ln \left(\frac{N}{N - N_A} \right) - \frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right) \dots \quad 5.1$$

donde k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura de equilibrio, ΔG es el cambio en la energía libre y α es un factor que depende de la cristalografía de la interfase y está dado por:

$$\alpha = \left(\frac{L}{kT_e} \right) \dots 5.2$$

en que L es el calor de fusión.

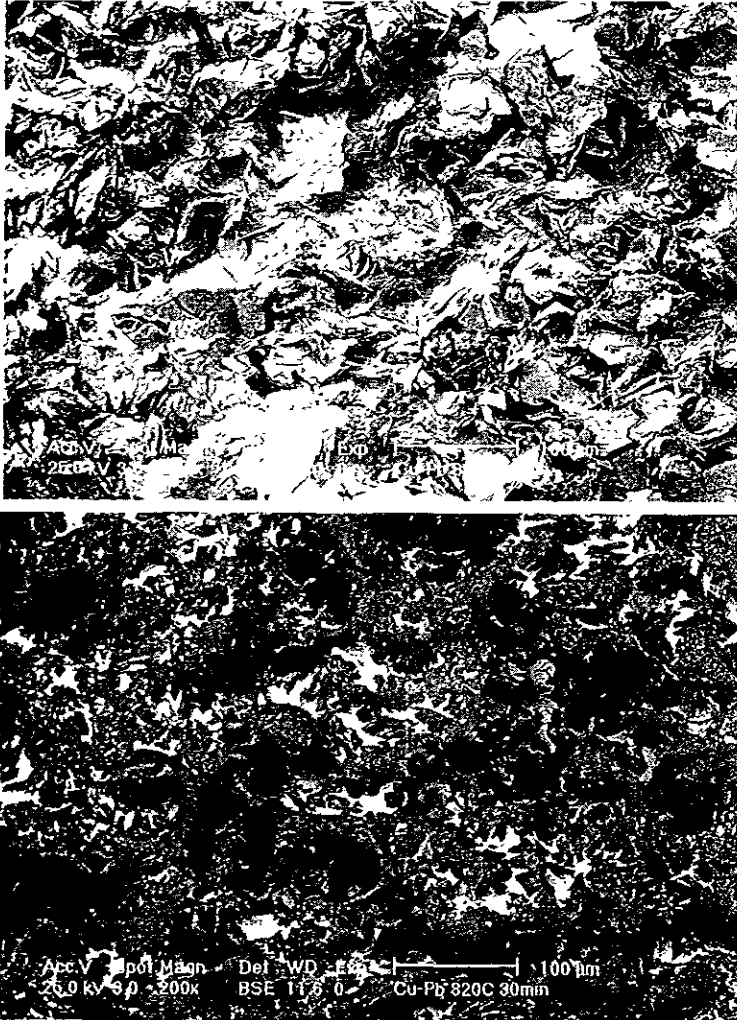


Fig. 5.9. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 820°C. El tiempo de sinterizado en la imagen superior es de 6 minutos y en la inferior de 30. Imágenes a 200x.

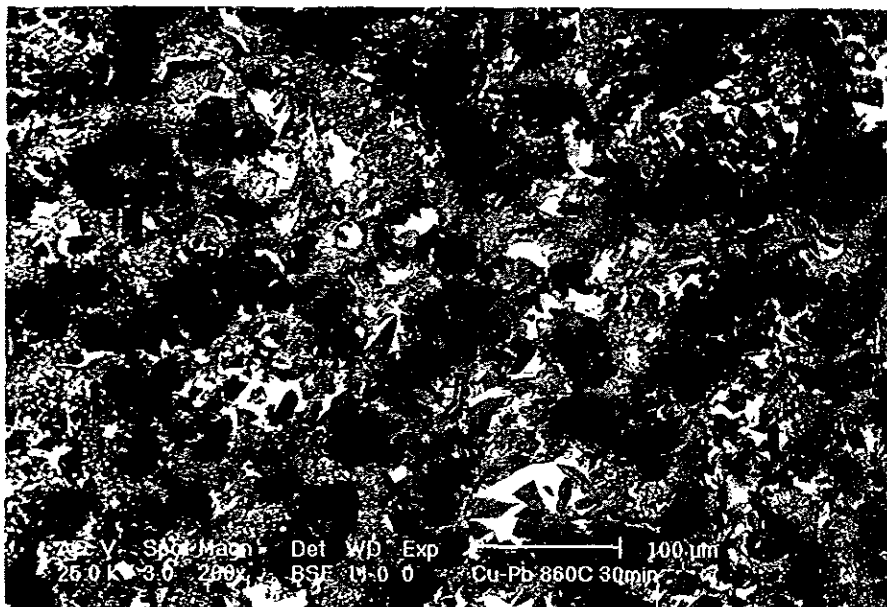
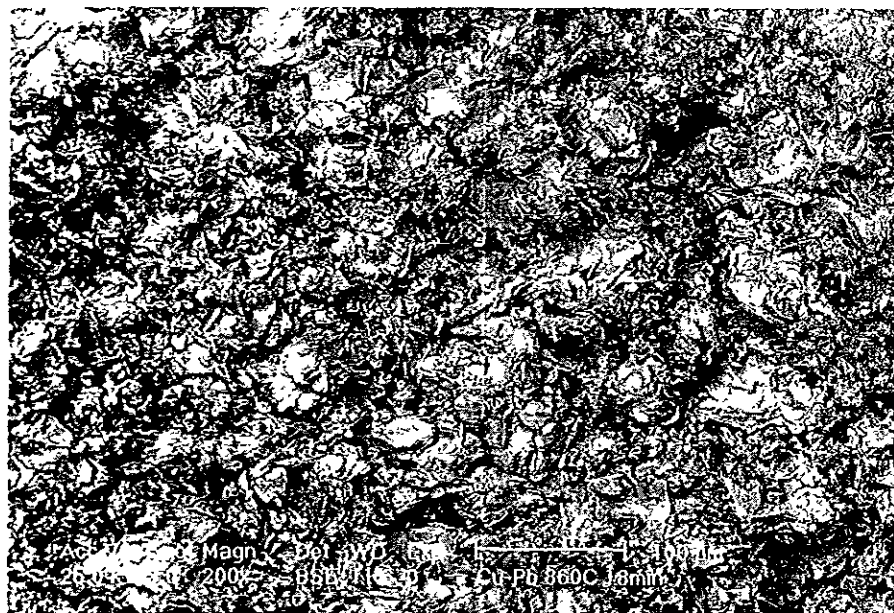


Fig. 5.10. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 860°C. El tiempo de sinterizado en la imagen superior es de 6 minutos y en la inferior de 30. Imágenes a 200x.

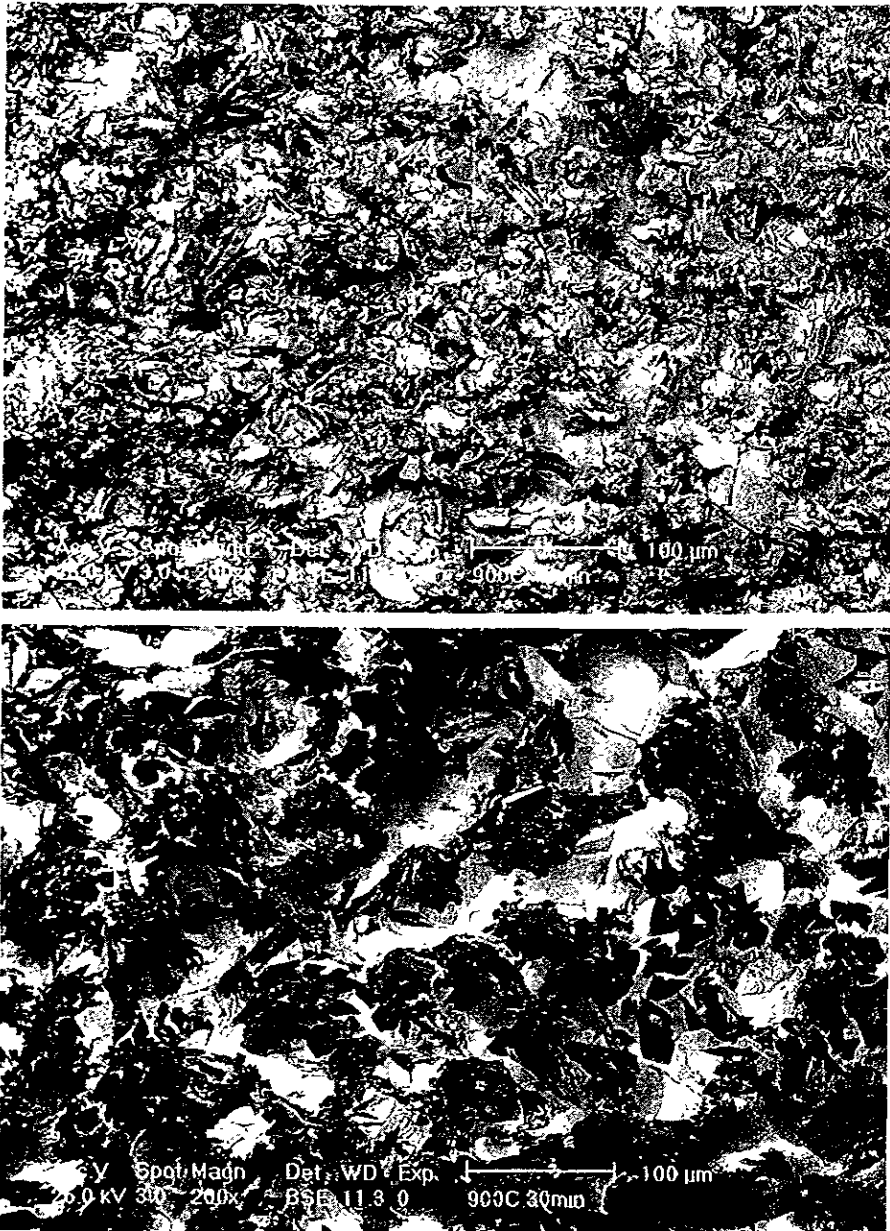


Fig. 5.11. Desaparición de la capa superficial de plomo en muestras sinterizadas a 900°C. El tiempo de sinterizado en la imagen superior es de 6 minutos y en la inferior de 30. Imágenes a 200x.

La ecuación 5.1 se ha representado para diversos valores de α , como se aprecia en la figura 5.13. Cuando α es menor a 2, la interfase es rugosa desde un punto de vista atómico y la solidificación ocurre por crecimiento continuo. Bajo estas circunstancias, desde un punto de vista macroscópico, la interfase sólido-líquido es, en general, sin caras. Cuando α es mayor a 2, la solidificación ocurre por crecimiento lateral o en capas. Esto resulta en la formación de caras de cristal y la forma macroscópica de la interfase será de láminas, tal y como sucede en este caso.

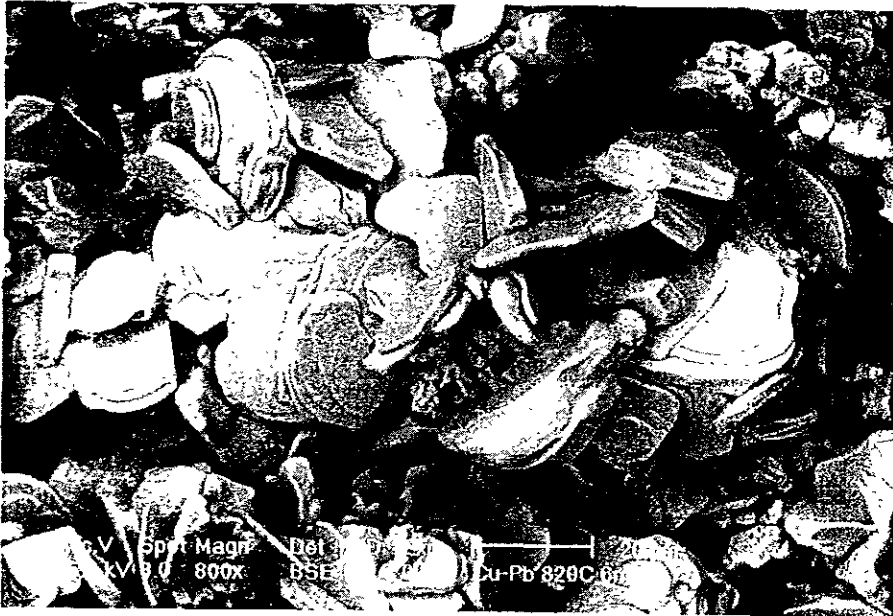


Fig. 5.12. Estructura laminar formada en la capa superficial de plomo. Muestra a 820°C y 6 minutos en el horno. Imagen a 800x.

Esta estructura laminar descansa sobre esferas de cobre, como un resultado directo de que en el polvo, el plomo está rodeando centros de este material. Además, al iniciar la solidificación, las partículas de cobre sirven como diversos puntos de nucleación. Un ejemplo de esto se aprecia en la figura 5.14.

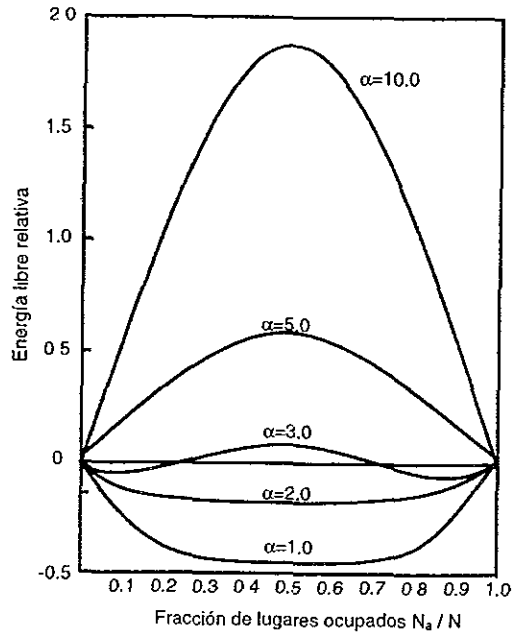


Fig. 5.13. Energía libre relativa de la superficie contra la fracción de sitios ocupados en ella.



Fig. 5.14. Estructura laminar rodeando una partícula de cobre. El cobre facilita la existencia de varios puntos de nucleación. Muestra obtenida a 820°C y 18 minutos en el horno, enfiada con agua. Imagen a 1800x.

En los cortes transversales de las muestras también se aprecian resultados interesantes. Lo primero que se puede mencionar es que para las condiciones mínimas de tiempo y temperatura la porosidad es mínima, y aunque algunas partículas siguen conglomeradas en el núcleo de plomo descrito en el capítulo anterior, las condiciones buscadas en el sinterizado se empiezan a alcanzar. Para los tiempos cortos de sinterizado todavía es posible distinguir en la red algunos conglomerados de partículas que casi no cambiaron su estructura, como se ve en la figura 5.15.

En este punto es necesario decir que por condiciones de funcionamiento de los cojinetes, lo que se desea de las muestras es que la cantidad de plomo entre los granos de cobre no sea excesiva, pues esto produce que al presentarse esfuerzos cortantes, sea más fácil que se presente un desprendimiento de material. Esta situación también se ve modificada conforme el tiempo de sinterizado es mayor, pues como se aprecia en las figuras 5.16 y 5.17, la cantidad de plomo intragranular se ve disminuida (debido a efectos de difusión) pero la cantidad de plomo intergranular aumenta considerablemente.

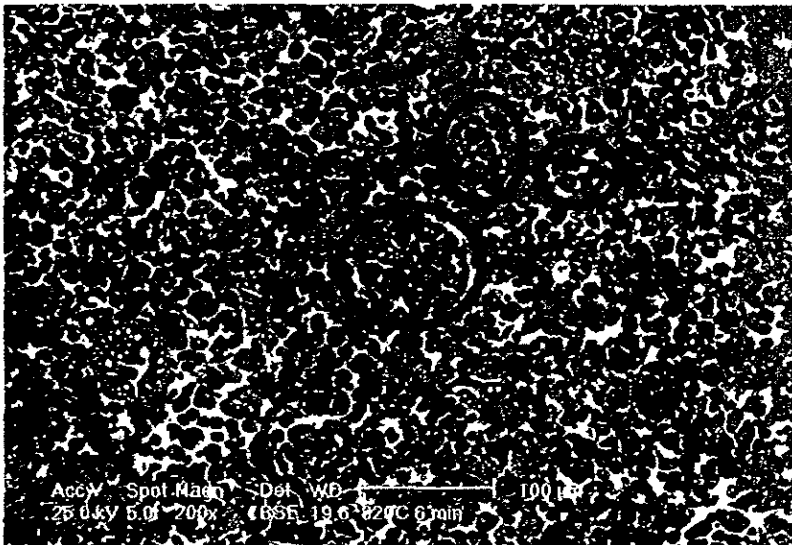


Fig. 5.15. En las elipses se muestran algunas partículas de polvo que se mantienen conglomeradas. Muestra obtenida a 820°C y 6 minutos en el horno. Imagen a 200x.

Así mismo, en las imágenes puede verse que el tamaño de los granos de cobre aumenta considerablemente, lo cual se debe principalmente al crecimiento de una nueva red cristalográfica causada por fenómenos de recristalización. Otro efecto que se observa es que la porosidad, aunque desde las primeras condiciones es mínima, se reduce aun más con tiempos de sinterizado mayores, siendo esto benéfico para las propiedades. Estos efectos se muestran en las figuras 5.16 y 5.17 para las condiciones de 820°C y de 900°C, respectivamente. Como se mencionó en párrafos anteriores, la capa de plomo superficial va *desapareciendo conforme el tiempo de sinterizado es mayor*. En estas imágenes es más claro que conforme se aumenta el tiempo, se abren más canales para que el plomo se pueda ir "escurriendo" hacia el interior de la muestra.

Como ya se explicó, el hecho de que para las condiciones mínimas de sinterizado de la primera etapa experimental (820°C y 6 minutos) se aseguraran las propiedades buscadas, fue necesario entonces realizar otras pruebas a menores temperaturas y tiempos para ver si era factible modificar alguna de estas propiedades en la fabricación de los cojinetes. Por esto, se efectuaron pruebas a 660°C y a 740°C.

En ambos casos, para tiempos de 18 minutos en adelante, los puentes de unión entre las partículas se encuentran ya desarrollados, como se aprecia en las figuras 5.18 y 5.19, lo cual garantiza que la condición de un grano pequeño de partícula y la unión entre ellas se verifique correctamente. Más adelante se discutirá la razón del rechazo de la temperatura de 660°C para realizar la fabricación.

Un fenómeno más que fue apreciado es la aparición de óxidos de hierro para las muestras que estuvieron en el horno por un tiempo *prolongado*. Este efecto causa la separación del compactado con el acero que forma los recipientes en los que se realizaron las pruebas. Este hecho resulta muy perjudicial pues la adherencia de las piezas se ve afectada considerablemente. Esta oxidación es producto de la exposición prolongada a altas temperaturas que sufren las piezas. El oxígeno puede estar atrapado en los poros del material o bien provenir de algunas fugas que tenga el horno en que se realizaron las pruebas. Sin embargo, en varias muestras provenientes de la planta fue imposible detectar dichos óxidos, por lo que se atribuyen a algún error en el proceso de fabricación de las muestras. Los óxidos y sus efectos se muestran en la figura 5.20.

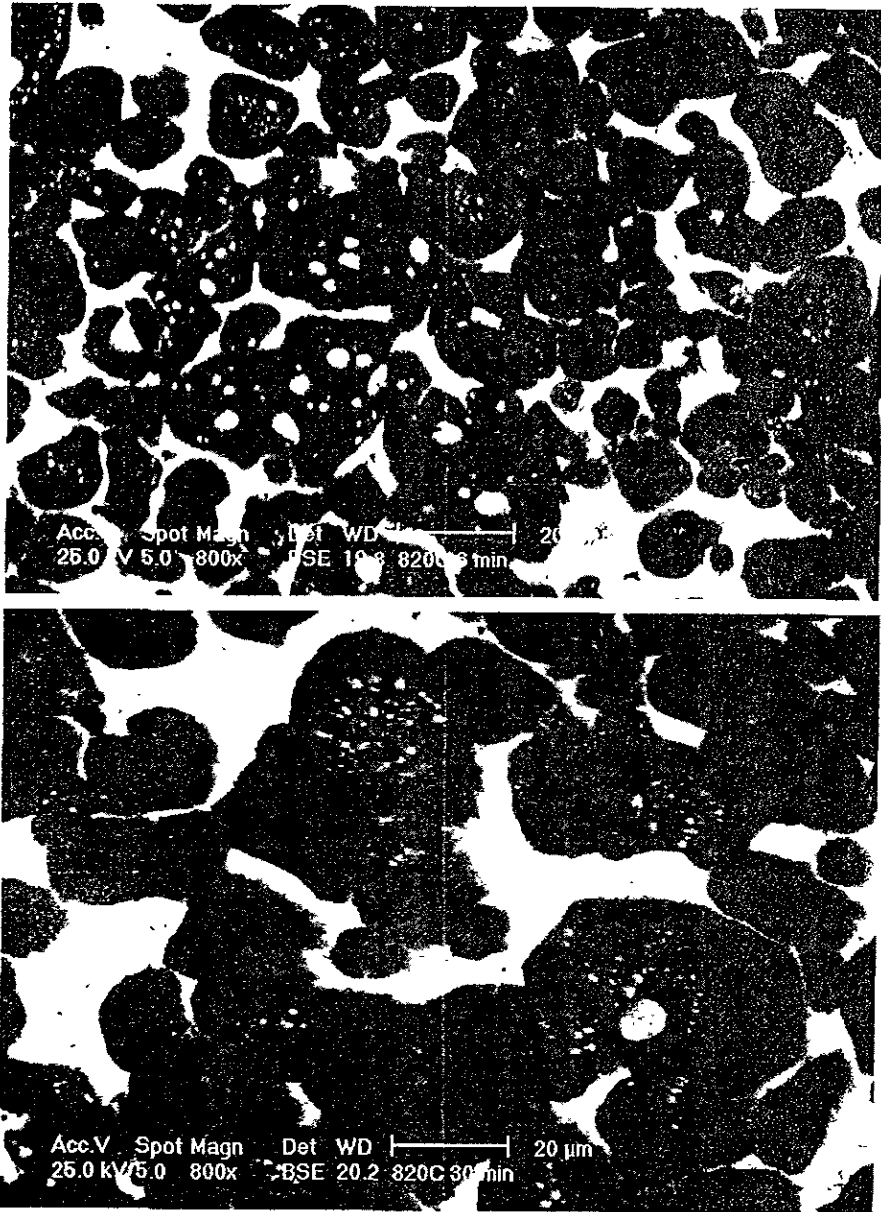


Fig. 5.16. Desarrollo de una nueva red en las muestras sinterizadas para condiciones de 820°C a 6 y 30 min. Imágenes a 800x.

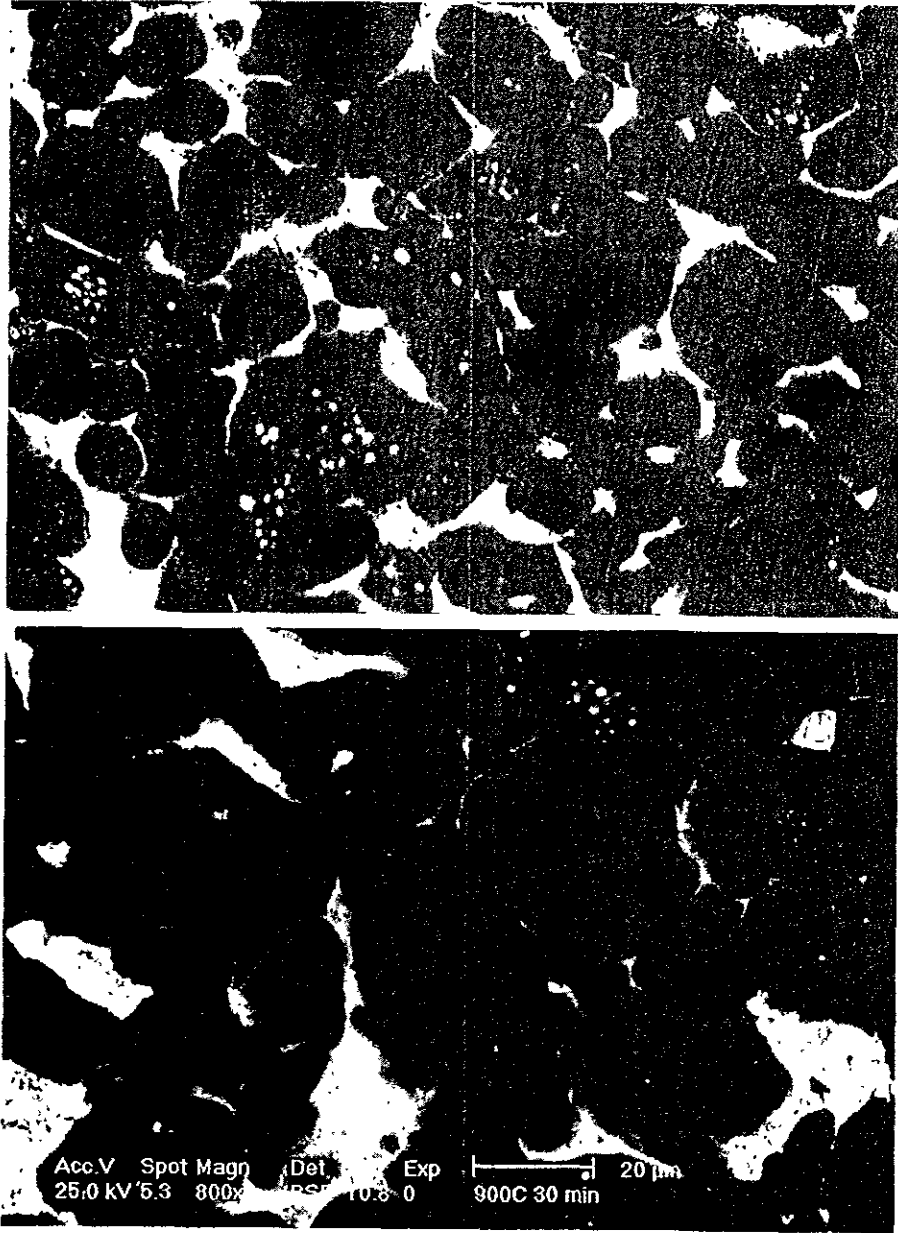


Fig. 5.17. Desarrollo de una nueva red en las muestras sinterizadas para condiciones de 900°C a 6 y 30 min. Imágenes a 800x.

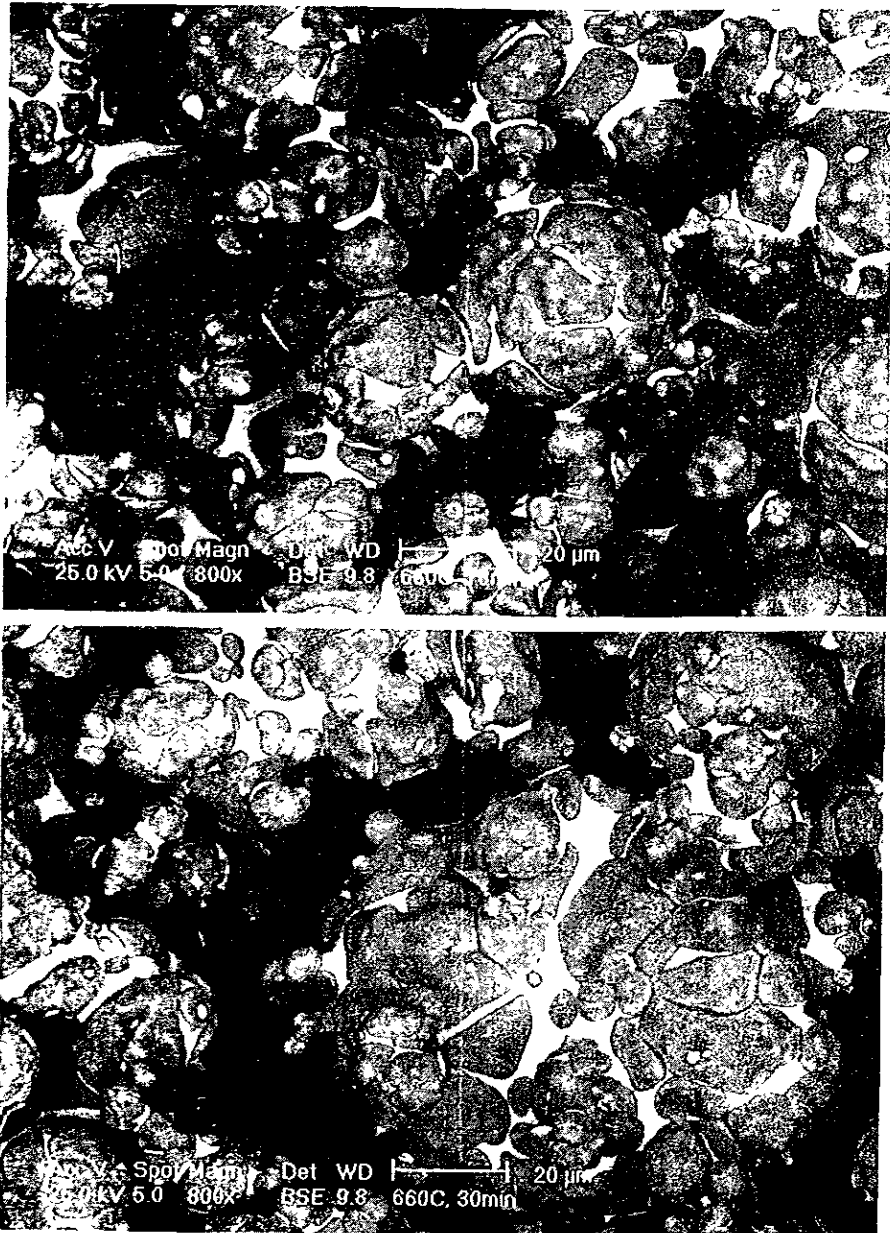


Fig. 5.18. Muestras del sinterizado realizado a 660°C a 18 y 30 minutos. En las imágenes pueden apreciarse los puentes establecidos entre las partículas.

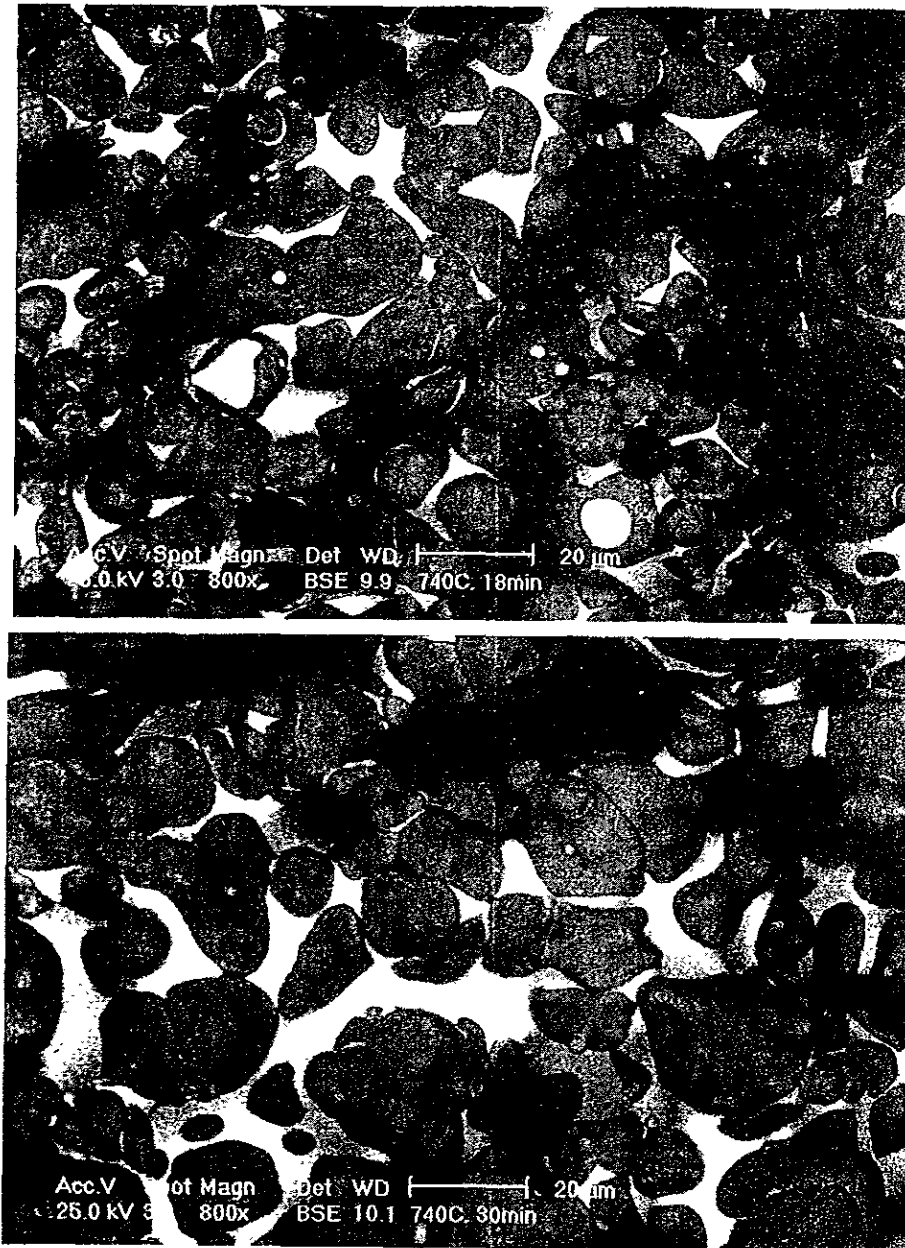


Fig. 5.19. Muestras del sinterizado realizado a 740°C a 18 y 30 minutos. En las imágenes pueden apreciarse los puentes establecidos entre las partículas.

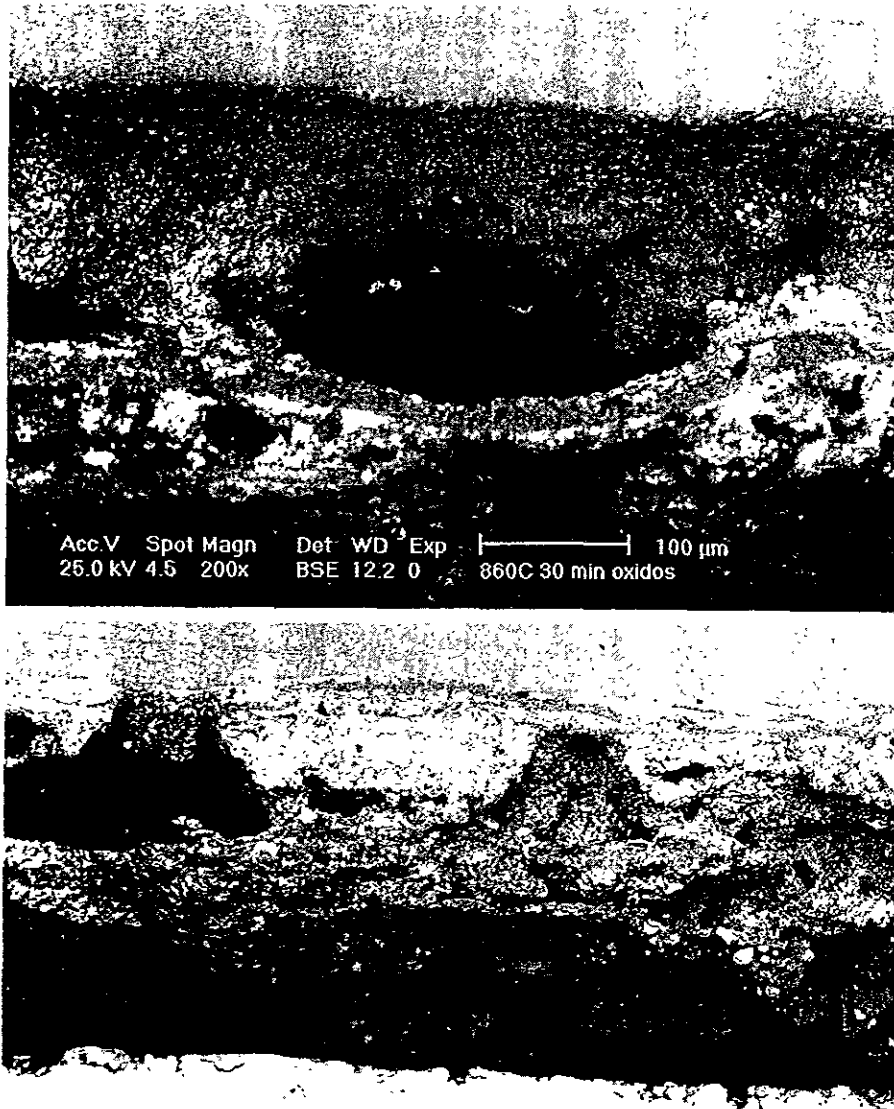


Fig. 5.20. Capa de óxido y sus efectos en la adherencia entre el sinterizado y la lámina de acero. Pruebas a 860°C con 30 minutos en el horno. Imágenes a 200x y 100x.

5.3. Pruebas de adherencia.

La idea principal de esta parte de la experimentación es comprobar bajo qué condiciones de sinterización se verifica la mejor adherencia, por lo que todas las probetas que se obtuvieron bajo las distintas condiciones de sinterizado se prepararon tal y como se mencionó en el capítulo anterior.

En un principio se pensó que la carga por aplicar resultaría baja, por lo que la adherencia de las probetas con las tuercas se llevó a cabo con pegamentos epóxicos convencionales. Sin embargo, al realizar la prueba se verificó un desprendimiento de la tuerca con la probeta, por lo que se decidió reemplazar dichos pegamentos por algún otro método.

La soldadura entre las tuercas y las piezas tenía el inconveniente de que al elevar la temperatura de las muestras durante el proceso de soldado, las características de éstas podían cambiar y modificar entonces los resultados de las mediciones, por lo que este mecanismo de unión se rechazó.

Posteriormente, se intentó realizar el proceso de pegado con cianocrilatos, apoyados además con un pegamento epóxico en las partes laterales de las tuercas. Sin embargo, para que la prueba tenga validez real, el área de pegado debe permanecer constante en todas las muestras, y esto era difícil de lograr con este mecanismo. No obstante, la prueba se llevó a cabo con ese mecanismo de unión pero de nueva cuenta las tuercas se separaron de las muestras.

Esto permitió concluir que el problema principal reside en la poca rugosidad que tienen las superficies de las cajas y de las tuercas, lo cual perjudica el agarre que pudiera tener el pegamento. La resistencia de los adhesivos pasó, por consecuencia, a segundo término, pues éstos no fallaron, simplemente no se adhirieron correctamente a las piezas.

Lo anterior obligó finalmente a desechar sólo aquellas probetas que desde su salida del horno no presentaron adherencia. Esto se verificó en las probetas que se obtuvieron a 660°C sin importar el tiempo que estuvieran en el horno. Esto se explica debido a que la temperatura es tan baja que el mecanismo de difusión necesario para lograr la adherencia no logra desarrollarse correctamente. Cabe recordar que según la tabla 4.2., se requerirían

tiempos suficientemente largos (de 5 a 20 días) para lograr una profundidad de difusión correcta entre el cobre y la lámina de acero.

En las demás probetas esta condición de falta de adherencia no se hizo presente. Se puede mencionar que incluso al pasar por la etapa de corte con disco, las muestras soportaron los esfuerzos generados por el mismo sin sufrir un desprendimiento.

Por otro lado, se decidió que aunque en las probetas generadas con sólo seis minutos en el horno se presentaba adherencia, éste puede ser un tiempo reducido como para lograr una buena condición, por lo que en la fabricación de los cojinetes no debe usarse un tiempo tan corto.

Se sabe que los resultados que se presentan son cualitativos y no cuantitativos, pero encontrar la solución para poder llevar a cabo la prueba de adherencia merece un estudio posterior.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

6 CONCLUSIONES

La primera conclusión importante que se debe mencionar se refiere al polvo obtenido en la planta. Como se mencionó, si bien la apariencia del polvo es irregular, esta propiedad se presenta como el resultado de la aglomeración de partículas uniformes atrapadas por plomo, que una vez empezado el sinterizado quedan libres debido a la fusión de este material. Este hecho propicia que aún para condiciones de bajas temperatura y tiempo, las condiciones deseadas en la microestructura se empiecen a satisfacer, aunque esta aglomeración sí puede fomentar porosidad en el material, por lo que será factible desarrollar un esfuerzo para mejorar la calidad del polvo, tratando de acercarse a las condiciones mostradas por el polvo americano.

Así mismo, se ha demostrado que para lograr porosidades bajas en las muestras, no es necesario exponerlas a tiempos largos de sinterizado, pues desde las primeras condiciones estudiadas la estructura lograda casi se encuentra libre de esta característica. Así mismo, *exponer las muestras a tiempos más largos buscando reducir la porosidad trae como consecuencia que los fenómenos de recristalización generen una red con tamaños de grano demasiado grandes, fenómeno que tampoco es deseable.* Es por esto que no debe realizarse un sinterizado tan largo ni a temperaturas tan elevadas.

Sin embargo, la conclusión anterior pudiera afectar la adherencia entre el polvo y la *cinta de acero.* Hay que recordar que según las características con que debe contar la pieza, ésta debe presentar muy buena adherencia entre el polvo y la cinta de acero, pero al mismo tiempo debe mantener el tamaño de grano pequeño con el fin de asegurar una buena resistencia a las cargas bajo las cuales va a operar. Como se apreció en el capítulo anterior, las temperaturas que garantizan una buena adherencia (las tres de la primera etapa experimental), a lo largo del tiempo desarrollan estructuras en las que el plomo intergranular y el tamaño de los granos de cobre aumentan por encima de lo deseado y, por el contrario, temperaturas y tiempos que garantizan una estructura adecuada, afectan de manera importante la adherencia entre el polvo y la cinta. Este hecho podría llevar a pensar que por lo tanto las dos condiciones buscadas son imposibles de obtener al mismo tiempo.

La solución que se propone para cumplir con las condiciones de sinterizado necesarias es entonces llevar a cabo un primer sinterizado pero utilizando para esto sólo una capa de polvo de 0.2 mm, que por análisis de falla de cojinetes se ha demostrado ser una zona libre de falla, a una temperatura de 860°C y durante los 12 minutos que actualmente se corren en la planta, con lo que se puede asegurar la adherencia requerida. Posteriormente, se puede colocar otra capa de polvo que cumpla con la dimensión establecida para los cojinetes (aproximadamente de 0.66 mm) y realizar un segundo sinterizado a una temperatura de 740°C, y por tiempos un poco más cortos (a partir de 10 minutos se observaron buenas propiedades tanto de sinterizado como de adherencia), de tal forma que los granos de cobre no tengan el tiempo suficiente para generar una red cristalográfica de grano grande.

Cabe destacar que en pruebas realizadas en fecha posterior a la finalización de este trabajo, se ha concluido que la solución aquí planteada es factible, dado que el único problema que podría presentarse con este tipo de proceso es que la interfase entre las dos capas de plomo no se adherieran correctamente, cosa que no sucedió, por lo que el camino a seguir es desarrollar las pruebas directamente en la línea de producción y analizar los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cahn, R. y Haasen, P. *Physical Metallurgy I*. North - Holland physics publishing. Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo. 1983.
2. Campbell, J. *Castings*. Butterworth - Heinemann. Oxford. 1991.
3. Dieter, G. *Mechanical Metallurgy*. McGraw Hill. Londres. 1988.
4. Reportes de circulación interna UDIATEM, Facultad de Ingeniería, y Clevite de México, S.A.
5. Smallman, R. *Modern Physical Metallurgy*. Butterworth & Co. publishers. 1985.
6. Reed Hill, R. y Abbaschian, R. *Physical Metallurgy Principles*. PWS - Kent publishing company. 2ª edición. 1992.
7. Thummler, F. y Oberacker, R. *An Introduccion to Powder Metallurgy*. Series editors I. Jenkins & J. V. Wood. Londres. 1993.
8. The institute of Metals. Series on powder metallurgy. *Powder Metallurgy, an Overview*. Series editors I. Jenkins & J. V. Wood. Londres. 1991.
9. *Handbook of Adhesive Technology*. Editado por A. Pizzi y L. Mittal.
10. *Smithells Metals Reference Book*. Editado por E. A. Brandes and G. B. Brook. 7ª edición. 1992.