

TEMA 7. SINTERIZADO

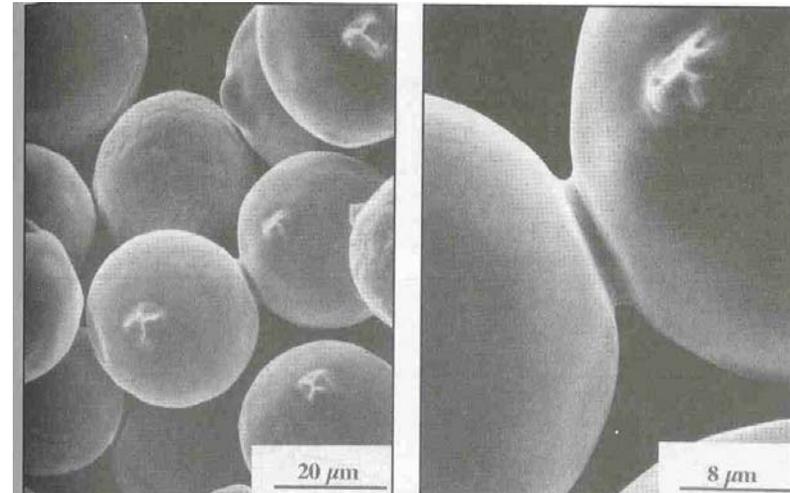
ESQUEMA:

- Fundamentos
- Estructuras de poros
- Diagramas de sinterización
- Efecto de la compactación
- Sinterización de mezclas de polvos
- Activación de la sinterización en estado sólido
- Sinterización en fase líquida
- Atmósferas
- Hornos
- Aspectos prácticos
- Tecnologías de densificación total
- Cuestiones

- **Unión de las partículas de polvo a temperaturas elevadas** (Empieza $T < T_{\text{melting}}$)
 - Mov. Átomos por difusión
 - También puede incluir la presencia de líquidos.
 - Formación de cuellos:** cambios importantes en las propiedades

- **Disminución de la elevada energía superficial presente en el compacto.**
 - Energía superficial \sim Area superficial (1/D)
 - Mecanismos de sinterización: identificar los caminos para la difusión. Preferentemente en lugares con elevada movilidad atómica
 - ✓ Juntas de grano
 - ✓ Superficies solido-vapor
 - ✓ En volumen (en menor grado)

DIFUSION : FENOMENO ACTIVADO POR LA TEMPERATURA. Hace falta una determinada energía para que el átomo cambie de posición



Ni (D = 33 micras) 1030°C -30 min

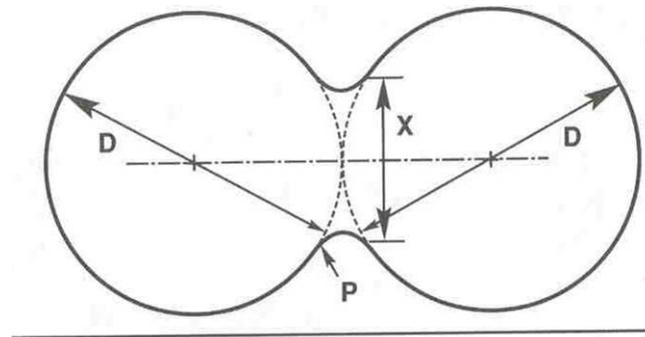
$$N = N_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

✓ El grado de sinterización se caracteriza por la disminución del área superficial del compacto (medido mediante microscopía, adsorción gas o permeabilidad)

$$\longrightarrow \frac{\Delta S}{S_0}$$

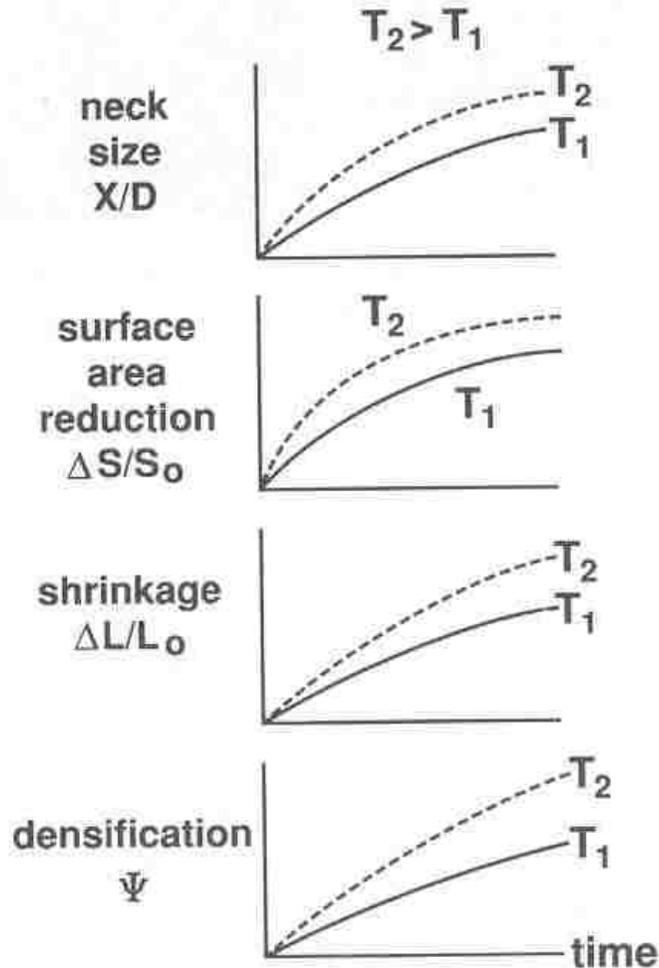
✓ Otro método es la medida del tamaño relativo del cuello

$$\longrightarrow \frac{X}{D}$$



$$\Delta E = \gamma \cdot \Delta S$$

✓ El crecimiento de cuellos puede producir o no **contracción (densificación)**, pero la reducción del área superficial aumenta significativamente **la resistencia mecánica de los compactos**

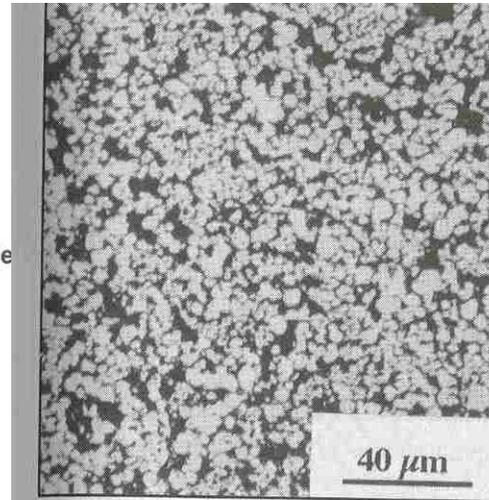
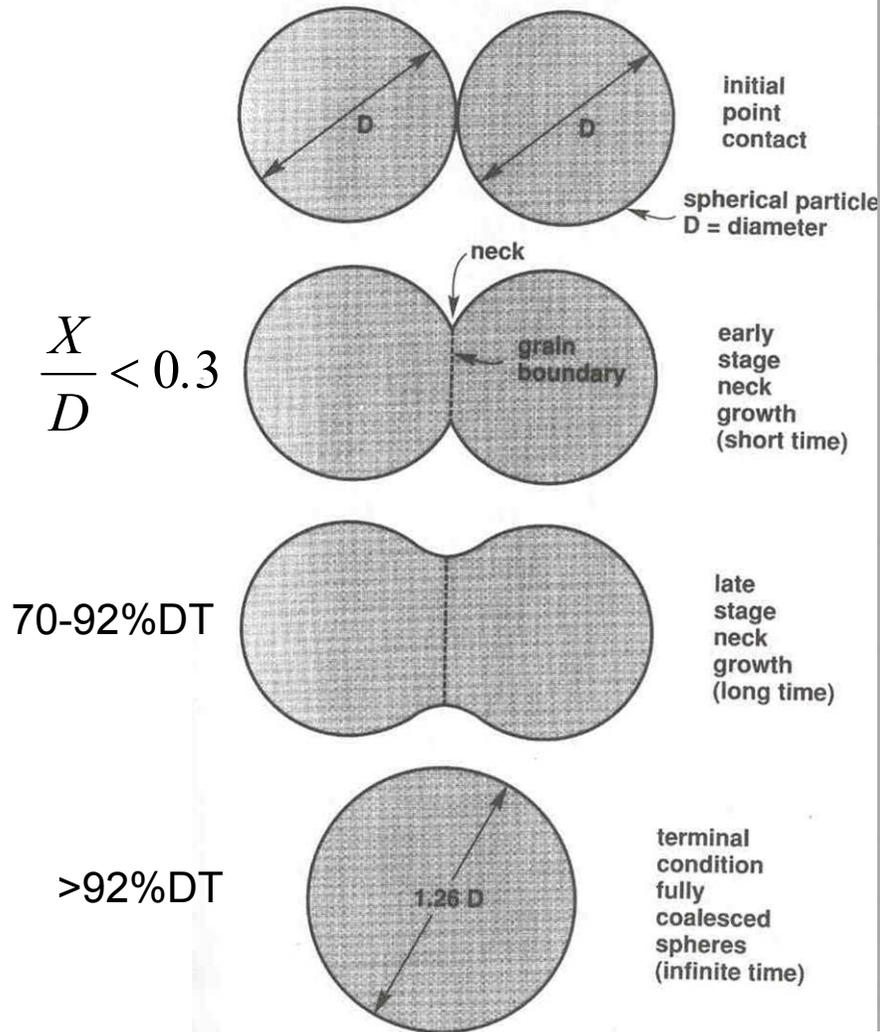


ESTOS PARÁMETROS DESCRIBEN LA REDUCCIÓN DE LA FRACCIÓN DE POROS DURANTE EL CICLO DE SINTERIZADO

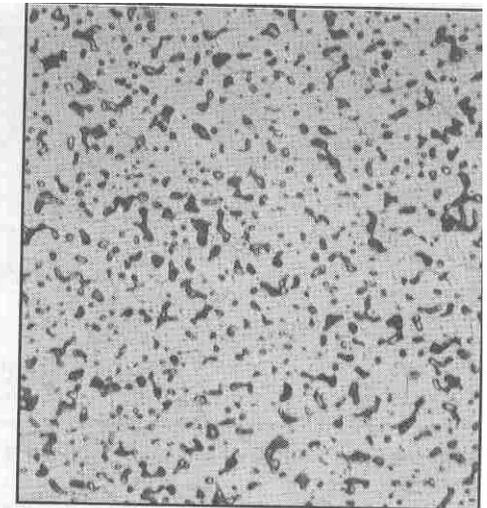
$$\rho_s = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3}$$

$$\Psi = \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_t - \rho_g}$$

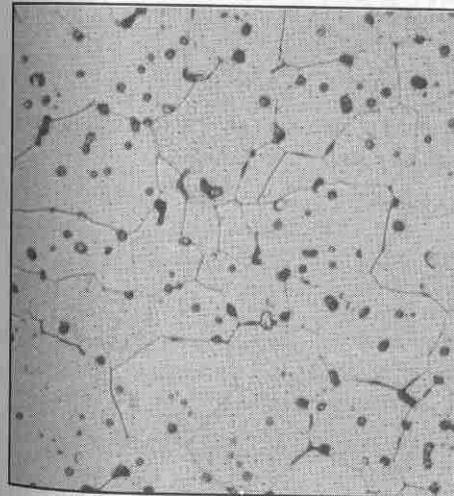
Two Sphere Sintering Model



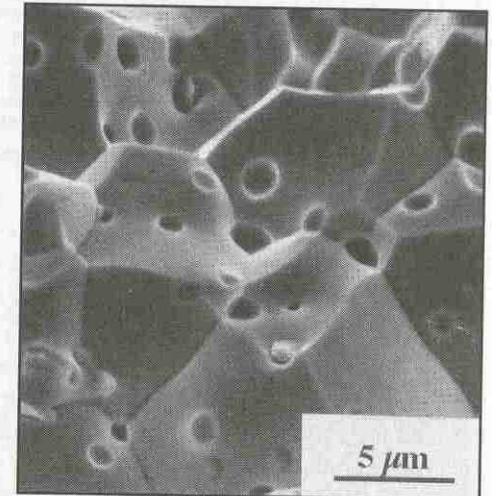
a) initial



b) intermediate



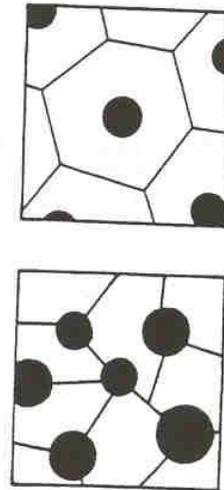
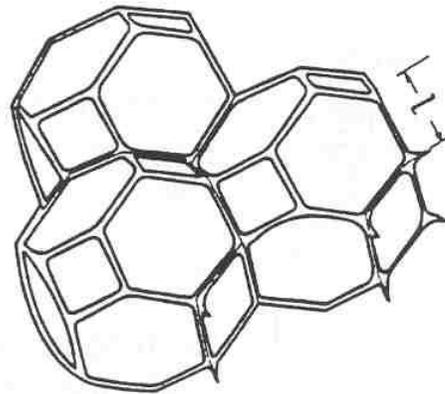
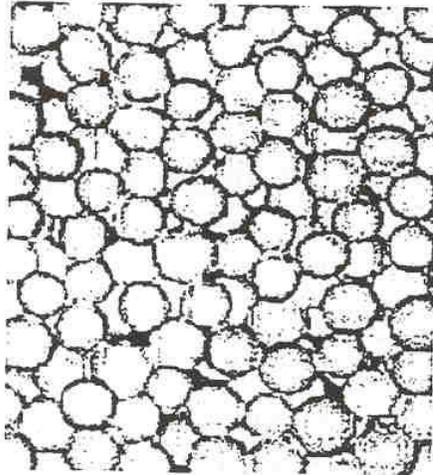
c) final



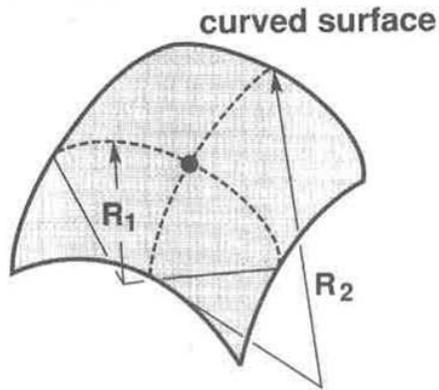
d) fracture

ESTRUCTURA INTERCONECTADA DE POROS INESTABLE AL 92% DENSIDAD TEÓRICA

- ✓ Los poros limitan el crecimiento de grano cuando forman una red conectada dentro de la pieza. Cuando la red colapsa en poros esféricos, éstos son menos efectivos



- ✓ Gas atrapado en poros: limite densidad final (Atmosfera: vacio, evaporación)
- ✓ La separación entre las etapas descritas no es abrupta, sino que hay un cambio gradual
- ✓ La presencia de poros en las juntas de grano (probeta fracturada) permite la progresión de la densificación en la etapa final de sinterizado (Estan en un camino de facil difusión)



$R_1, R_2 =$ principal radii of curvature

EC. LAPLACE

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

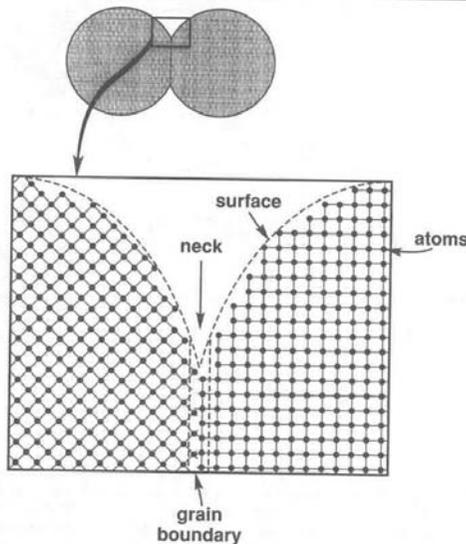
✓ Durante el sinterizado las partículas tienden a tener superficies planas

Ej: LA ENERGÍA DE SINTERIZACIÓN ES PEQUEÑA.

$D = 2$ micras, $\gamma = 1$ J/m²

$$\frac{E}{V} = \frac{6\gamma_{sv}}{D} = 3J / cm^3$$

NECESIDAD DE TEMPERATURAS ELEVADAS

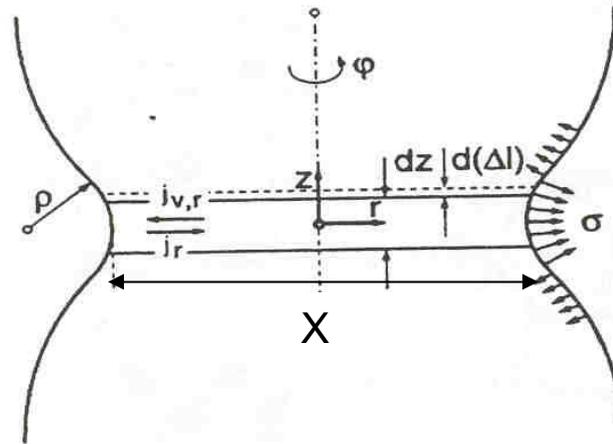


$$\sigma \cdot dV = \gamma \cdot dA$$

$$dV = \frac{\pi D^2}{2} dD$$

$$dA = \pi D dD$$

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} = \frac{2\gamma}{R}$$



$$\sigma(\text{cuello}) = \gamma \left(\frac{2}{X} - \frac{4D}{X^2} \right)$$

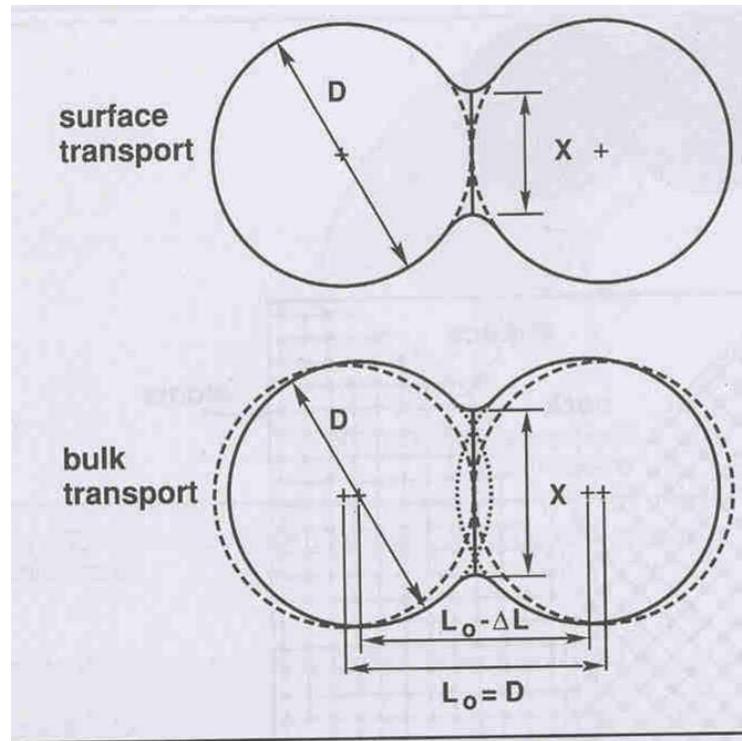
$$\sigma(\text{no cuello}) = \frac{4\gamma}{D}$$

Ecuación de Laplace: La presión debida a la diferencia de energía superficial entre el cuello y la superficie de la partícula vale:

En el cuello: $R_1 = X/2$, $R_2 = -\rho = -X^2/4D$

En la esfera: $R_1 = R_2 = R = D/2$

Etapas finales $\longrightarrow \sigma = -\frac{4\gamma}{D}$



✓ Transporte superficial: no aproximación entre partículas. La masa parte de la superficie y se coloca en la superficie. **No contracción** (Difusión superficial (dominante a baja T (Fe y metales), evaporación condensación (Pb).

✓ Transporte a través del volumen: La masa se mueve del interior y se deposita en el cuello. Produce **contracción**. (más activos a T elevadas)

Incluye:

- Difusión en volumen, difusión a través de junta de grano, flujo plástico y flujo viscoso

✓ Flujo plástico: domina durante el calentamiento de polvos compactados con densidad elevada de dislocaciones. Sin embargo la tensión superficial no es suficiente para generar nuevas, por lo que su efecto se atenúa cuando el recocido las elimina.

✓ Flujo viscoso: (materiales amorfos: vidrios, polimeros) coalescencia que depende del tamaño de partícula y de la viscosidad. También observado en metales con liquido en junta de grano.

✓ Difusión a traves de junta de grano: Es el mecanismo fundamental en la densificación de materiales cristalinos

Etapa inicial

Concentración de vacantes bajo la superficie curva:

$$\Delta\zeta = \zeta - \zeta_0 = -\zeta_0 \frac{\gamma \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \approx \zeta_0 \frac{\gamma \cdot \Omega}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{\rho}$$

El gradiente de concentración de vacantes asociado a la diferente curvatura del cuello produce un flujo de vacantes (es decir, de átomos)

CRECIMIENTO DE CUELLOS

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{Bt}{D^m}$$

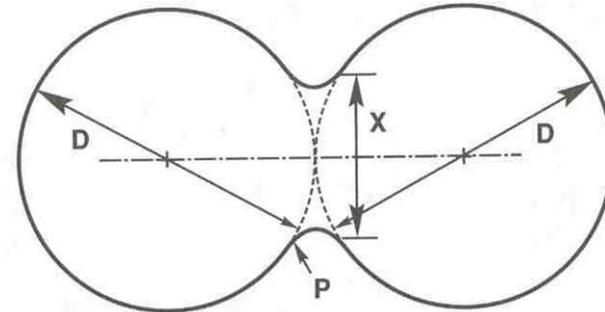


Table 7.1. The Initial Stage Sintering Equation:

$$(X/D)^n = B t / D^m$$

mechanism	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>B</i>
viscous flow	2	1	$3 \gamma / (2 \eta)$
plastic flow	2	1	$9 \pi \gamma b D_v / (k T)$
evaporation-condensation	3	1	$(3 P \gamma / \rho^2) (\pi/2)^{1/2} (M / (k T))^{3/2}$
lattice (volume) diffusion	5	3	$80 D_v \gamma \Omega / (k T)$
grain boundary diffusion	6	4	$20 \delta D_b \gamma \Omega / (k T)$
surface diffusion	7	4	$56 D_s \gamma \Omega^{4/3} / (K T)$

symbols

- γ = surface energy
- η = viscosity
- b = Burgers vector
- k = Boltzmann's constant
- T = absolute temperature
- ρ = theoretical density
- δ = grain boundary width

- D_v = volume diffusivity
- D_s = surface diffusivity
- D_b = grain boundary diffusivity
- P = vapor pressure
- M = molecular weight
- Ω = atomic volume

✓ Efecto de D y T:
Especialmente sobre GBD y SD

✓ Curvas tipo Arrhenius

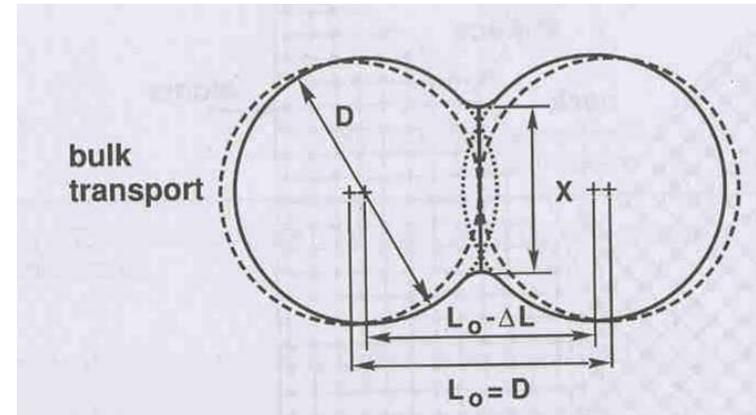
✓ El tiempo tiene menor efecto.

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^m$$

ACERCAMIENTO ENTRE PARTÍCULAS

$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{\frac{n}{2}} = \frac{Bt}{2^n D^m}$$



n/2 entre 2.5 y 3
B tipo Arrhenius

✓ La medida de la contracción como medida de la sinterización sólo sirve cuando los procesos dominantes son de transporte en volumen
(DILATOMETRIA) (Evita la medida de los tamaños de los cuellos. DIFICIL)

✓ CONTROL DIMENSIONAL: EVITAR LA CONTRACCIÓN. Depende de cual sea la especificación: tolerancia o cero porosidad.

$$B = B_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q mide la dificultad para el movimiento atómico en cada mecanismo

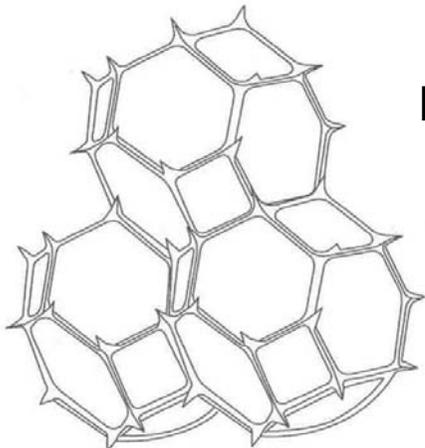
$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{\frac{n}{2}} = \frac{Bt}{2^n D^m} \quad \text{Sólo válido para pequeñas contracciones}$$

FENOMENOS RELEVANTES: REDONDEO DE POROS, DENSIFICACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO

$$\frac{d\rho}{dt} = JAN\Omega$$

- ✓ Velocidad de densificación $d\rho/dt$
- ✓ J (Flujo de átomos)
- ✓ A (Area atravesada por dicho flujo)
- ✓ Ω (volumen atómico)
- ✓ N (poros por cm^3)

DEPENDE DEL MECANISMO ELEGIDO



DIFUSION EN VOLUMEN O A TRAVES DE JUNTA DE GRANO

TENIENDO LA JUNTA DE GRANO COMO SUMIDERO

$$\rho_s = \rho_i + B_i \ln \frac{t}{t_i}$$

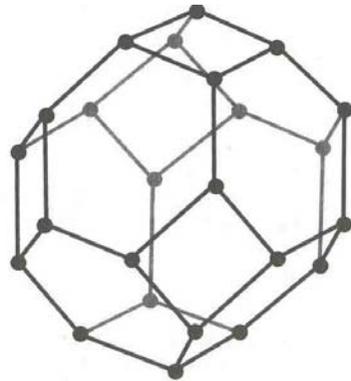
GEOMETRÍA TETRAKAIDECAEDRO

$$G^3 = G_0^3 + kt \quad \varepsilon = 4\pi \left(\frac{r}{G} \right)^2 \leftarrow \text{G crece si aumenta r (p.e. coalescencia) o disminuye } \varepsilon$$

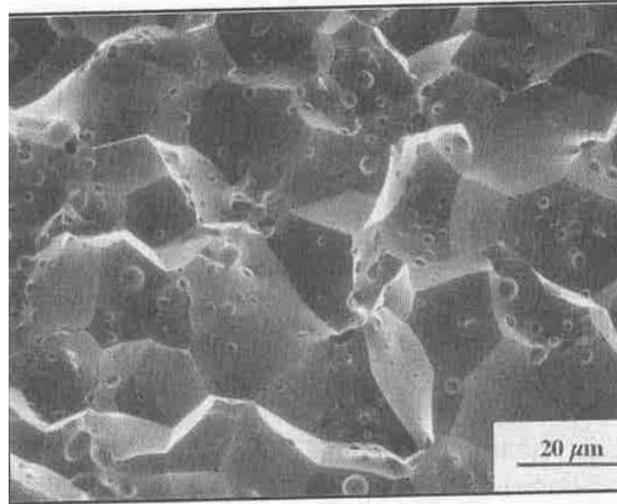
En esta etapa el **crecimiento de grano** y la **densificación** son fenómenos relacionados. Los modelos suponen que los poros se encuentran fundamentalmente en las juntas de grano.

Los poros presentes en las juntas desaparecen antes.
También hay difusión superficial: redondeo de poros y migración de poros asociados a juntas de grano. PERO ESTOS MECANISMOS NO DENSIFICAN

PROCESO LENTO: Los poros esféricos contraen por fenómenos de difusión en volumen



final stage spherical pores at grain corners



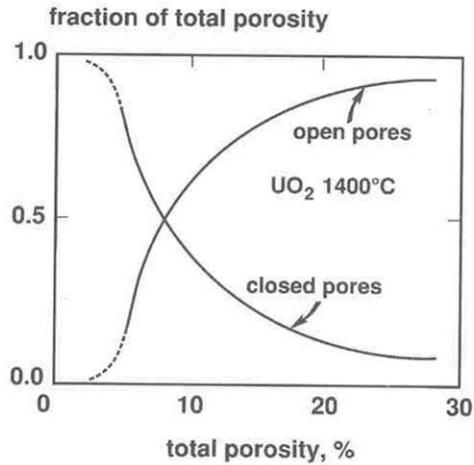
- ✓ Angulo diedro ($\gamma_{sv} \gamma_{jg}$)
- ✓ Poros redondeados fuera de la junta
- ✓ Engrosamiento por procesos de maduración de Ostwald
- ✓ Gas atrapado (P_g): solubilidad del gas en la matriz (vacío) (hinchado para t largos)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{12D_v\Omega}{kTG^3} \left(\frac{2\gamma}{r} - P_g \right)$$

La densificación cesa cuando la tensión superficial iguala la presión del gas

f : estado de porosidad cerrada

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon_f - B_f \ln \left(\frac{t}{t_f} \right)$$



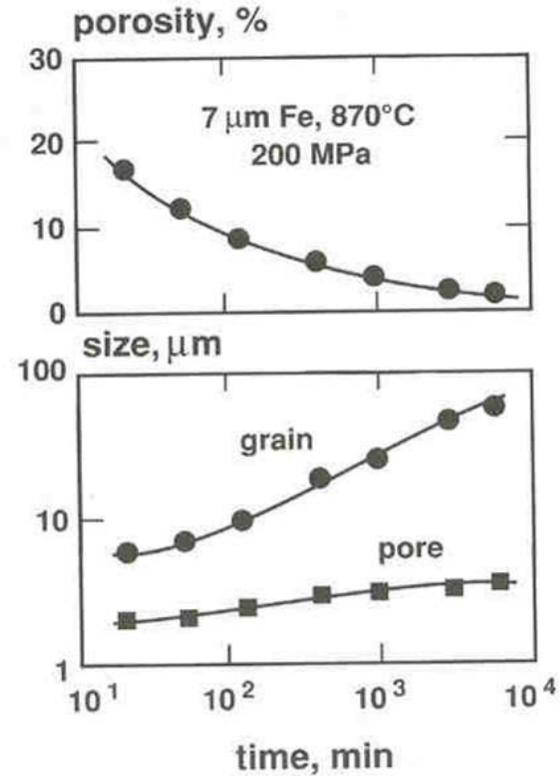
$$\frac{l}{r} > 2\pi$$

INESTABILIDAD ESTRUCTURA CILINDRICA. $r_{\text{esf}} = 1.88 r_{\text{cil}}$

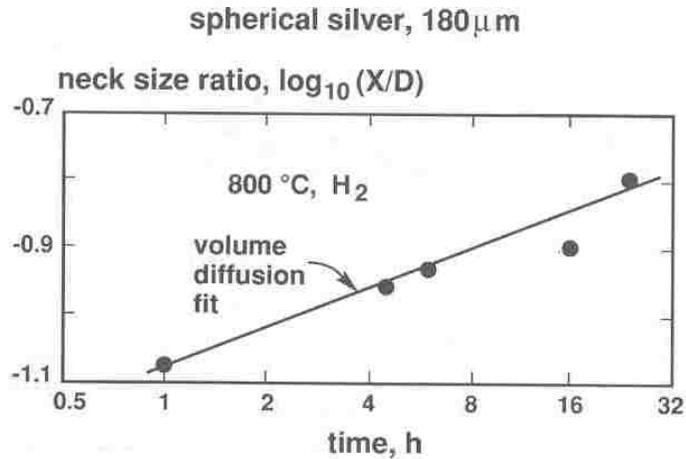
$$\frac{2\gamma}{r} = P_g$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

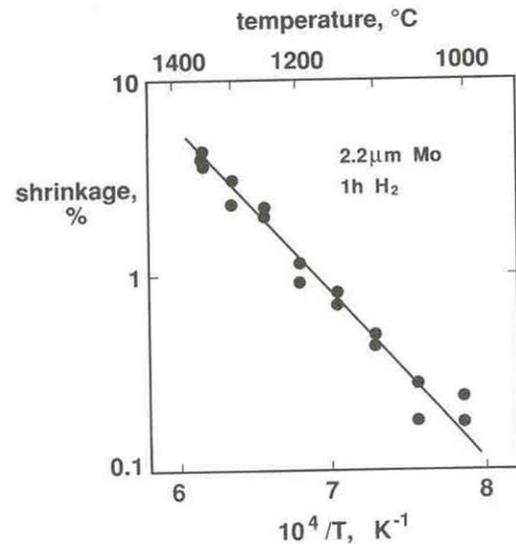
$$r_f = \sqrt{\frac{r_i^3 P_i}{2\gamma_{sv}}}$$



El nº de poros disminuye pero su tamaño aumenta

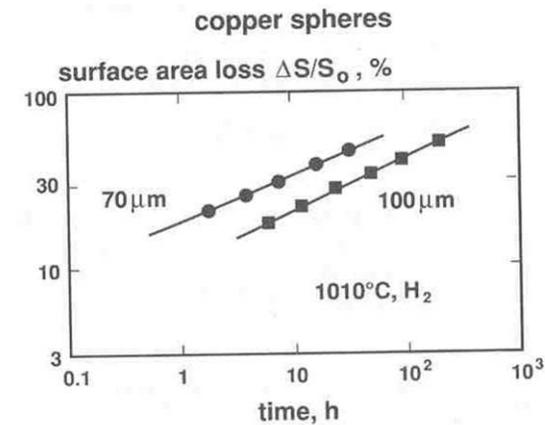


Ej1: etapa inicial. Ajuste log X/D vs. Log t



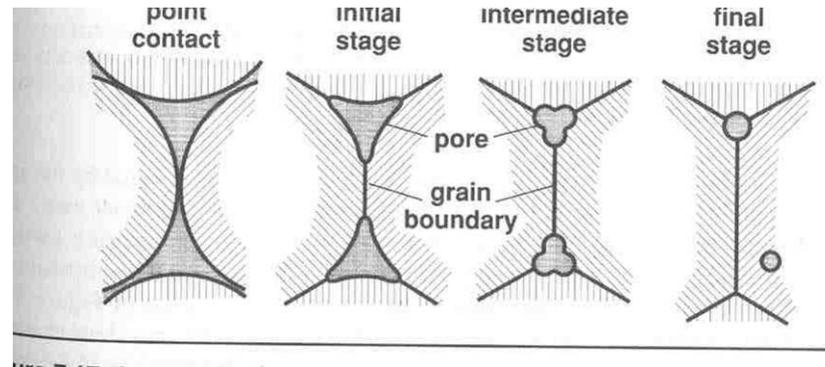
Ej2: etapa inicial. Ajuste $\Delta L/L_0$ vs. $1/T(K)$

405 KJ/mol (trazas radiactivas)



Ej2: Ajuste log $\Delta S/S_0$ vs. Log t

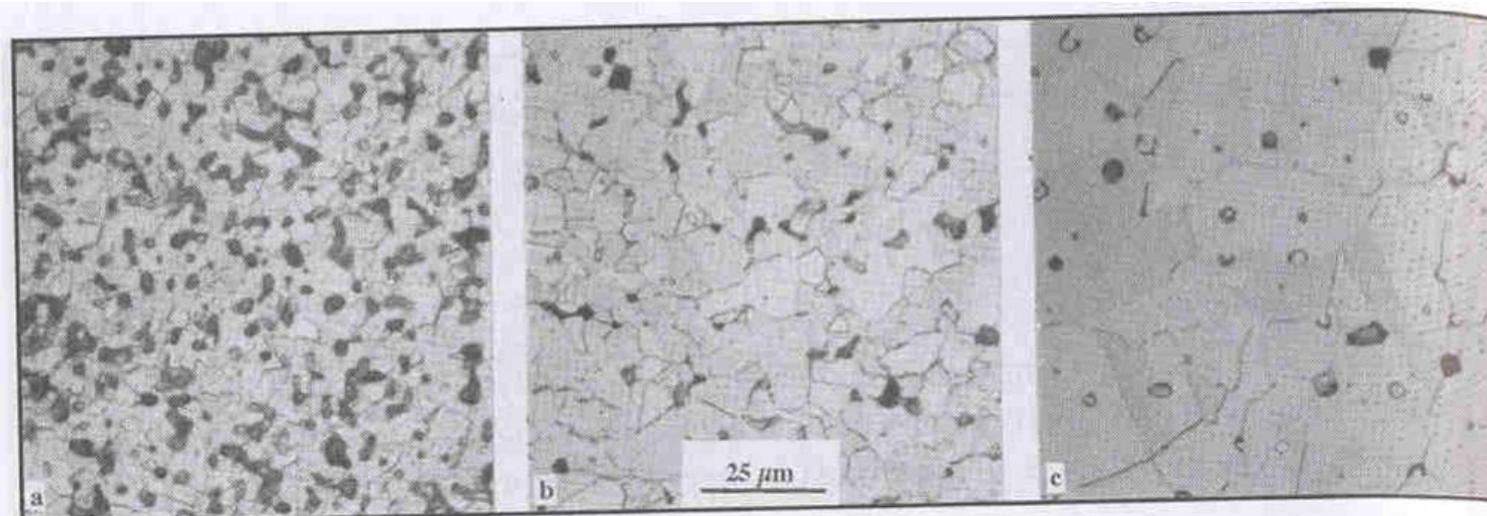
Sinterización controlada por difusión superficial



744°C

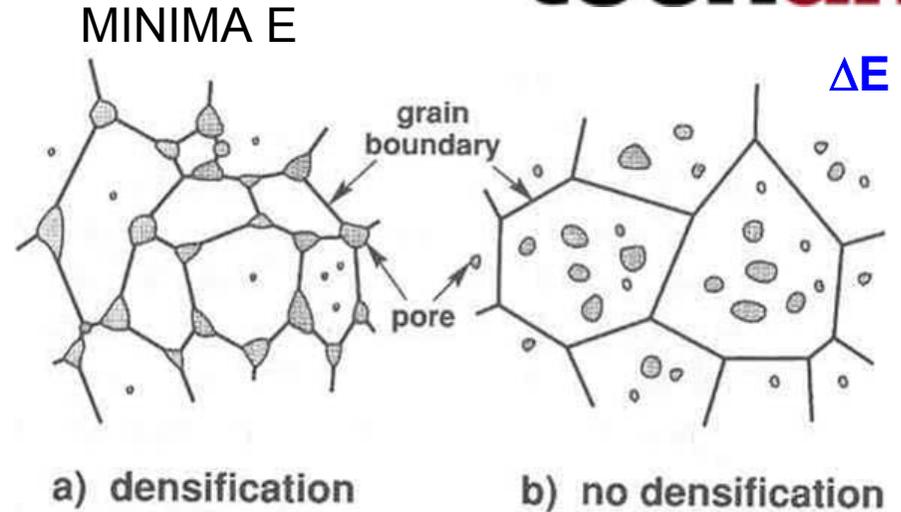
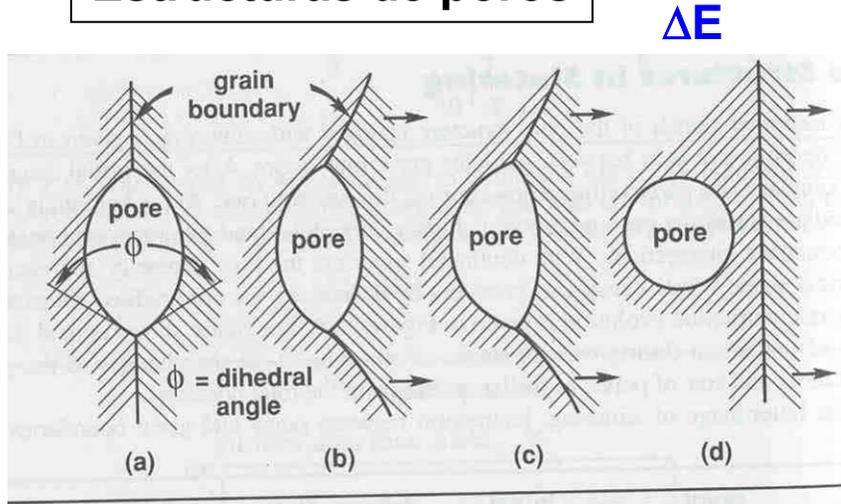
950°C

1400°C

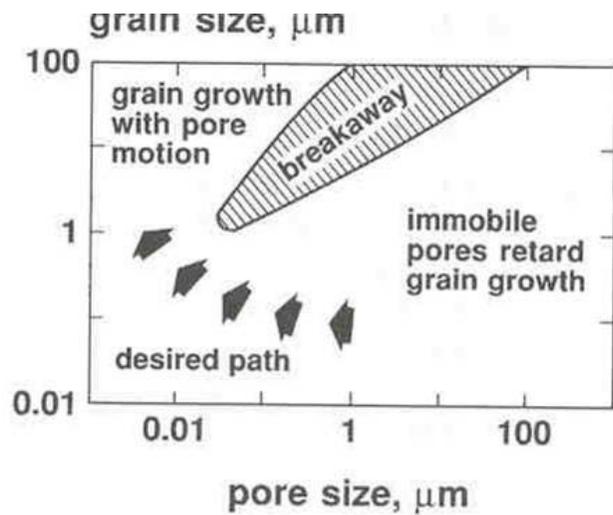


Paladio

Estructuras de poros



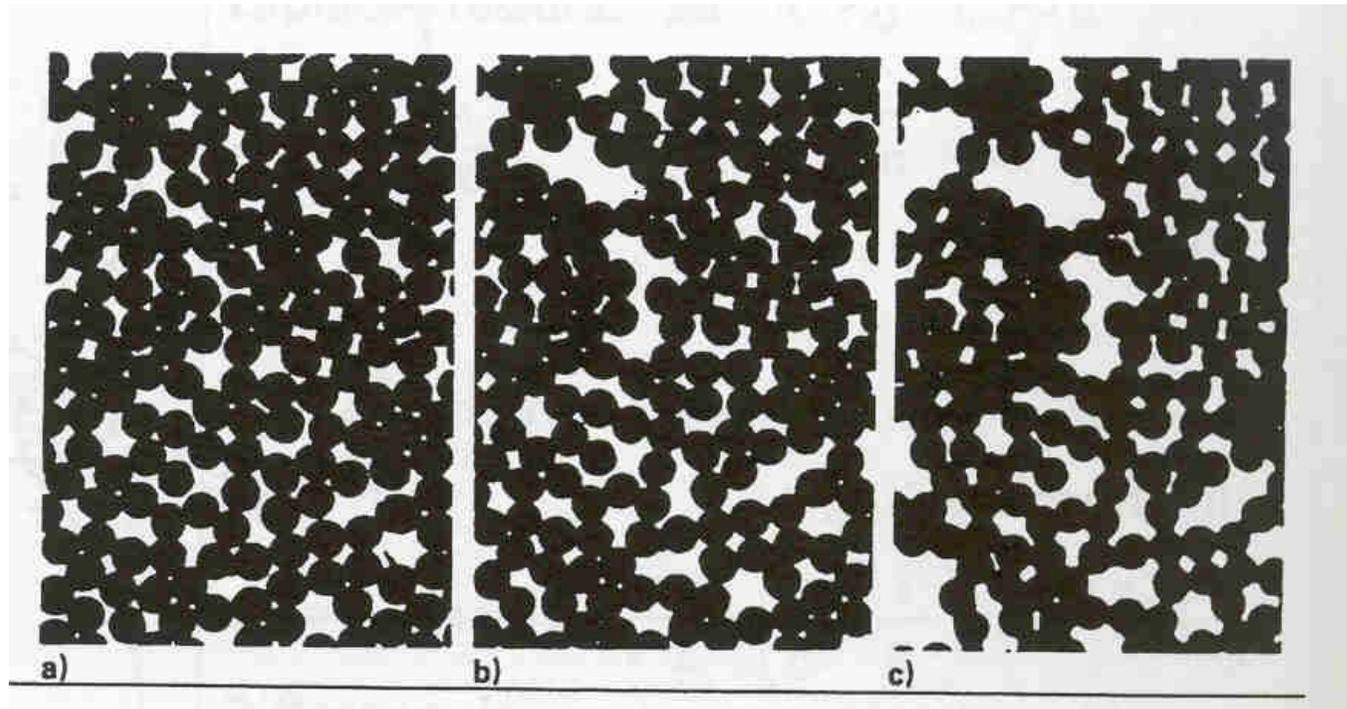
temperatura \longrightarrow



MOVILIDAD POROS: DIFUSIÓN
VOLUMEN, SUPERFICIE O
EVAPORACIÓN/CONDENSACIÓN

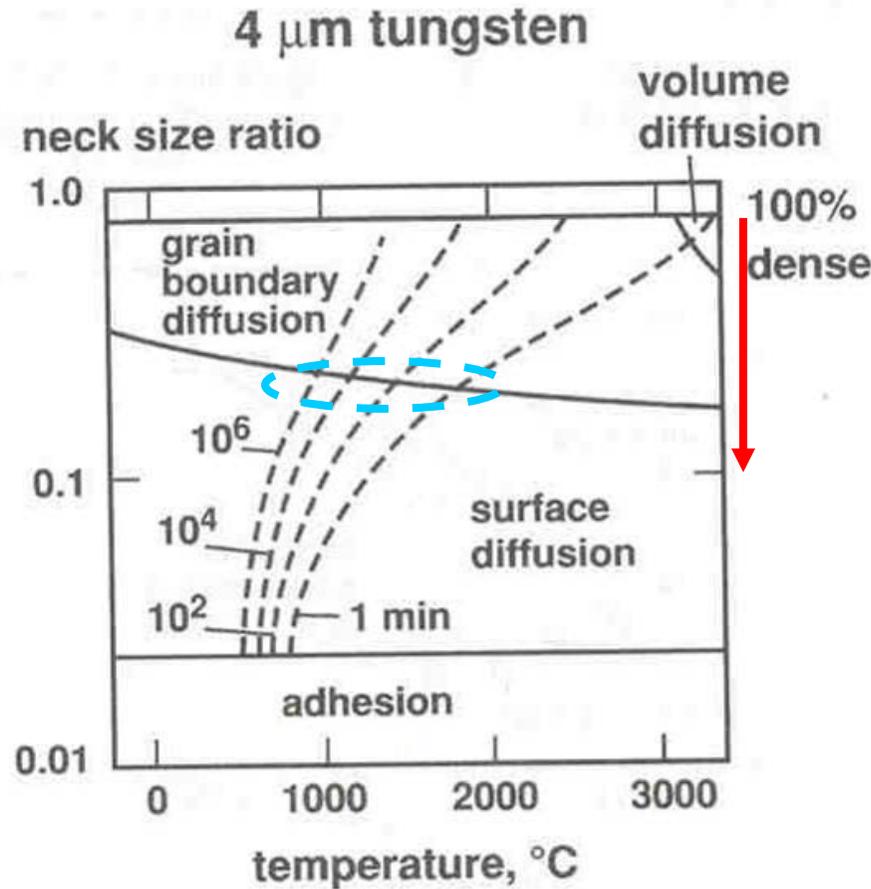
EL TAMAÑO DE GRANO MARCA LA
ESTRUCTURA DE POROS Y SU
CAPACIDAD PARA CONTROLAR EL
CRECIMIENTO EN LA ETAPA FINAL

Modelo de 2 esferas simplificado



DENSIDAD DE LLENADO.
NÚMERO DE COORDINACIÓN

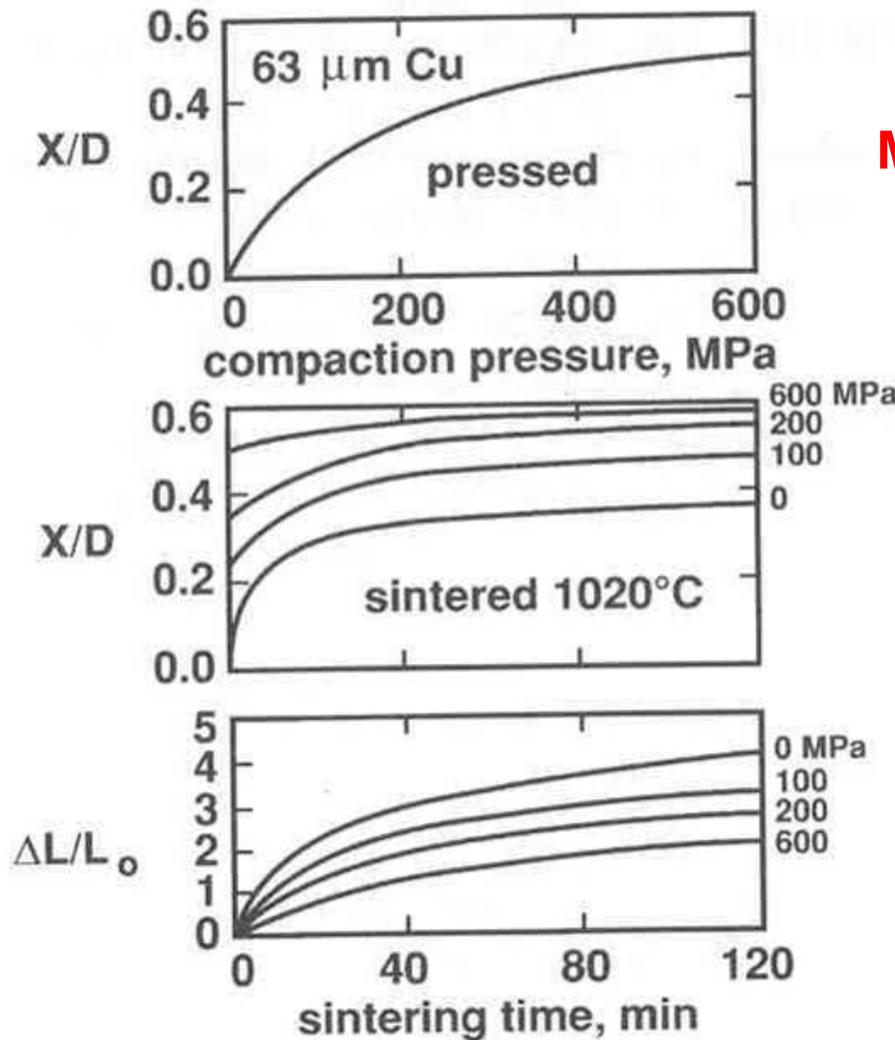
Diagramas de sinterizado



D ↑↑(difusión volumen)

Incluyen la presencia simultanea de varios mecanismos

Efectos de la compactación sobre el sinterizado

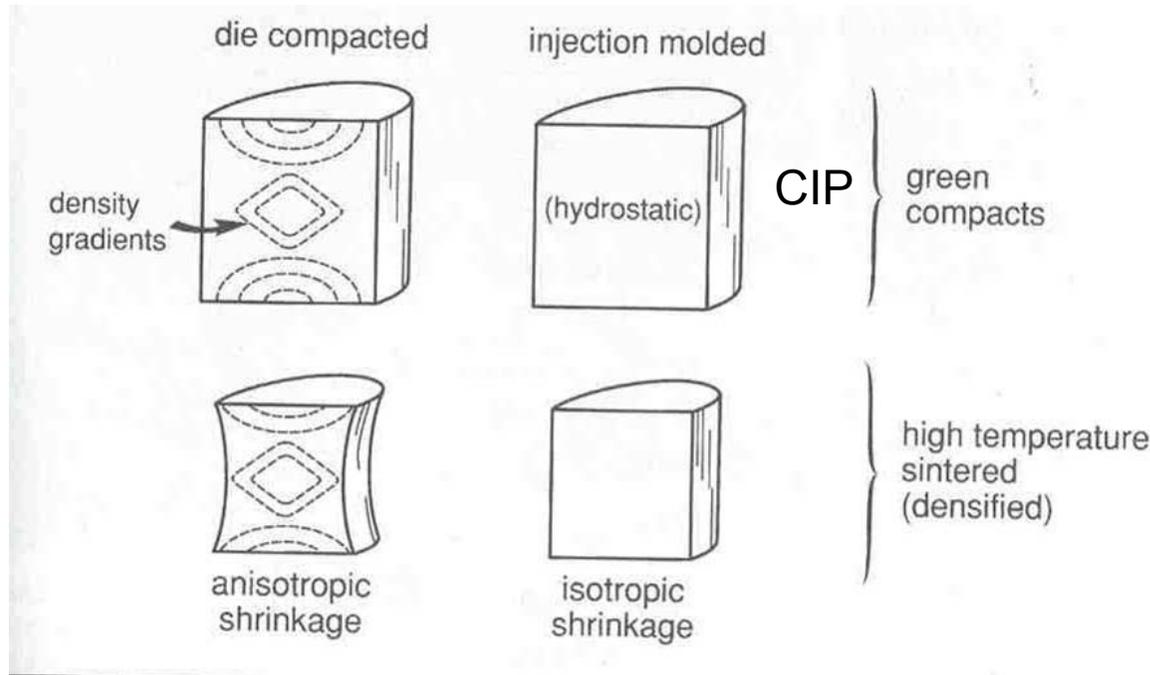


Mayor presión de compactación

- ✓ Mayor velocidad de densificación (asistida por trepado de dislocaciones: sumideros de vacantes)
- ✓ Mejor control dimensional
- ✓ Menor contracción durante el sinterizado
- ✓ Mejores propiedades

1020°C – 2h H2 puro

Efectos de la compactación sobre el sinterizado

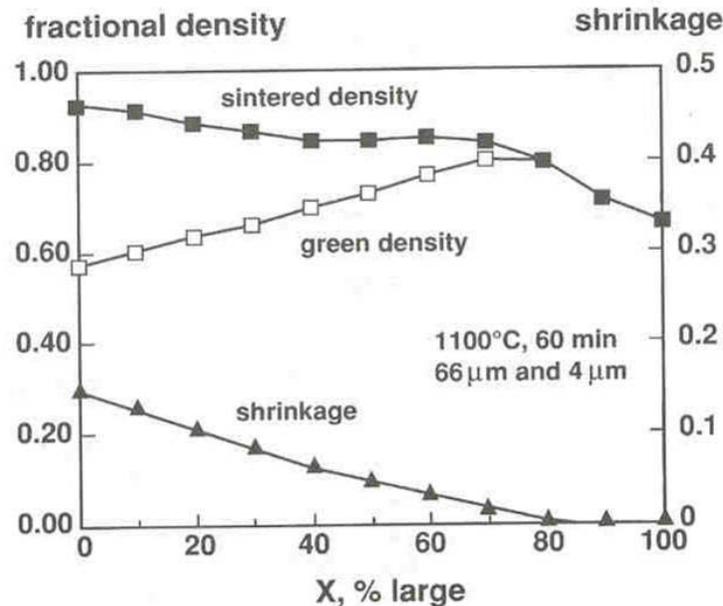


- ✓ Tamaño partícula grande
- ✓ Elevadas presiones de compactación
- ✓ T^a sinterizado baja
- ✓ Tiempo sinterizado corto
- ✓ H/D pequeñas

- ✓ Baja resistencia compactos
- ✓ Desgaste de matricería

Sinterización de mezclas de polvos

- ✓ Mezclas de tamaños (productos con alta densidad de llenado)
- ✓ Soluciones sólidas (homogenización de la mezcla por difusión)
- ✓ Materiales compuestos (materiales multifásicos)



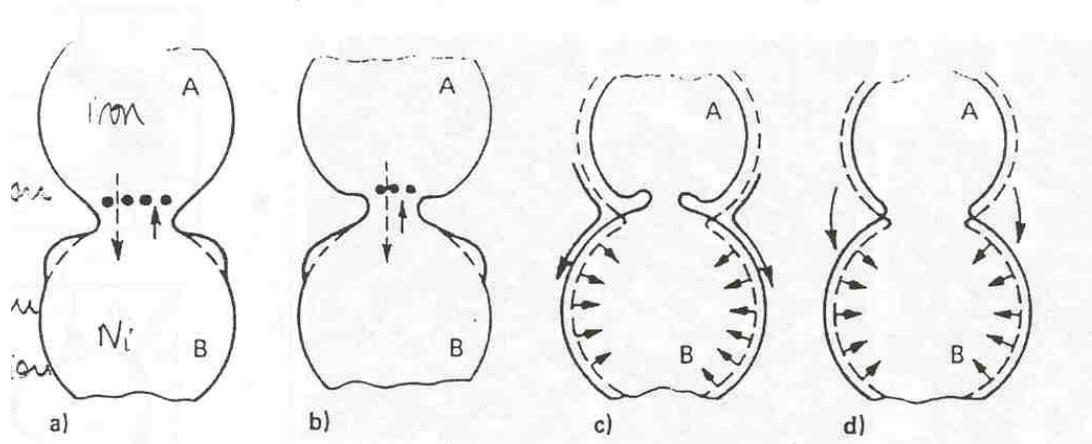
Incluir partículas gruesas mejora la densidad en verde pero empeora la densificación

También cierto en materiales compuestos (cermets)

MEZCLAS DE TAMAÑOS

- ✓Facilidad para modificar la composición
- ✓Prensado más fácil (dureza, y endurecimiento asociado a alear)
- ✓Mayor densidad y resistencia en verde
- ✓Formación de microestructuras únicas
- ✓Mejora la densificación (los gradientes de composición activan el movimiento de material)
- ✓Además pueden tener efectos de control del tamaño de grano (no siempre)

- ✓Necesidad de tiempo y temperatura adicionales
- ✓Porosidad (si los coeficientes de difusión de las diferentes especies son muy distintos)



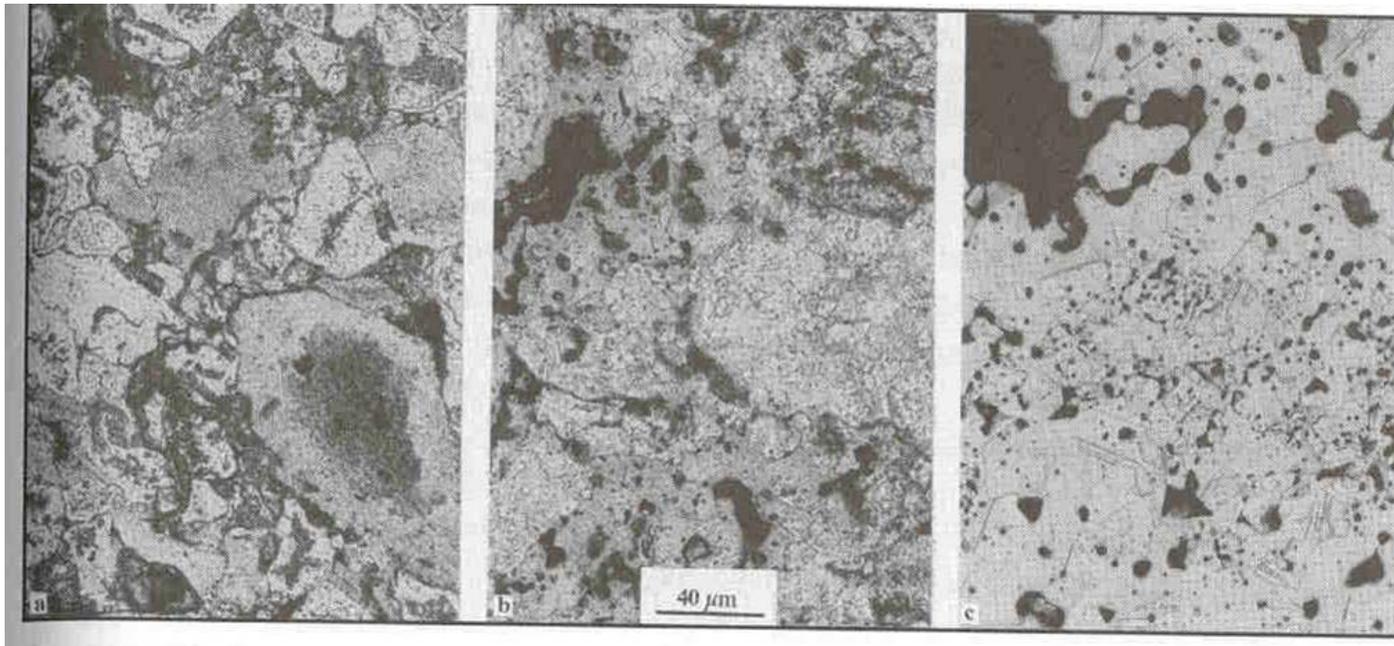
Efecto Frenkel

- ✓ Puntos de fusión muy diferentes. P.ej: Al-Fe. Hinchado por fusión
- ✓ Formación de intermetálicos

Ej: Formación de bronce : Cu + Sn

Hinchado,
líquido transitorio

No líquido.
Contracción

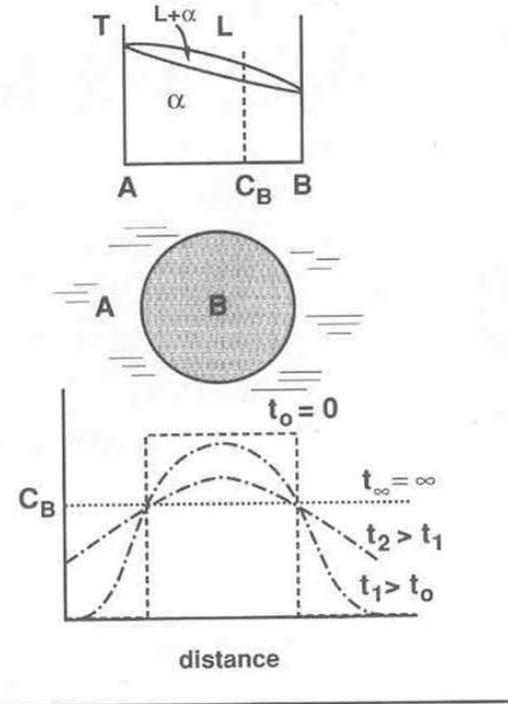


280°C

600°C

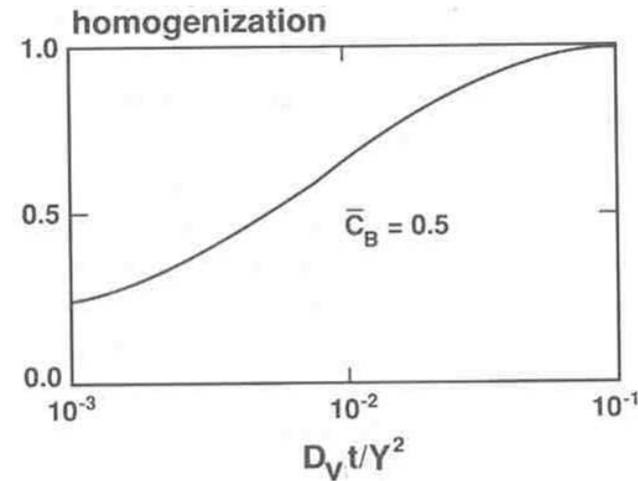
810°C

Sinterización de mezclas de polvos. Homogeneización
Diagramas de fases



FACTORES QUE FAVORECEN LA HOMOGENEIZACIÓN:

- ✓Tamaños pequeños
- ✓T^a elevada
- ✓Tiempos largos



$$h = D_V \frac{t}{Y^2}$$

Y: escala de la segregación

Activación de la sinterización en estado sólido

FUERZA IMPULSORA SINTERIZADO PEQUEÑA.

OBJETIVO: Bajar la energía de activación para el movimiento por difusión (Menor T^a , menor tiempo de sinterizado)

Estabilizar fases con máxima difusividad

Aditivos

Presión externa

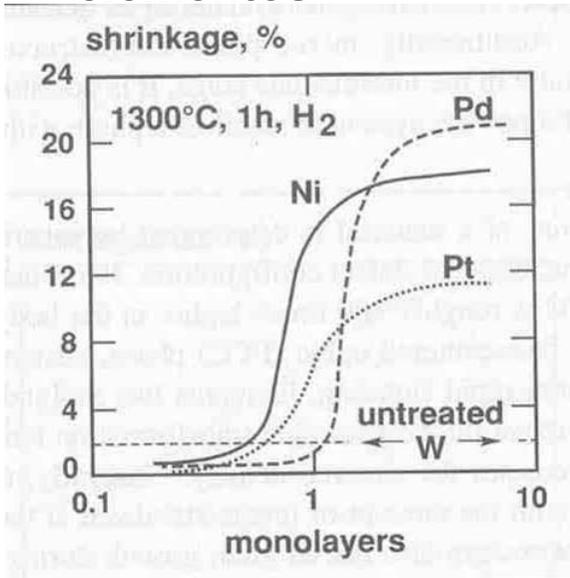
Ej1: Fe. Difusividad en volumen a 910°C. $D_\alpha = 300 D_\gamma$. Elementos alógenos aceleran la sinterización, aumentan ρ_s (Mo, P, Si). La presencia de fases mixtas dificultan el crecimiento de grano (Austenitic con alto Cr)

✓ **Ni prealeado baja la densidad, pero como recubrimiento de las partículas de Fe favorece la sinterización (genera más vacantes en intercara durante homogeneización)**

✓ **Adición de exceso de algunos elementos que se pierden en el calentamiento: C en WC-Co y Cr en aceros inoxidables.**

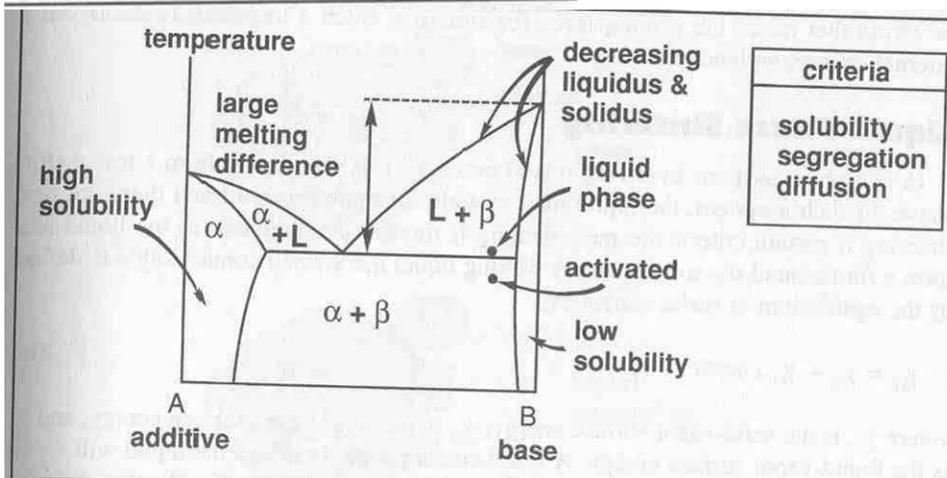
Activación de la sinterización en estado sólido

Ej2: W sinterizado con adiciones de otros elementos



NORMALMENTE LA CANTIDAD DE ACTIVADOR NO SUPERA EL 0.3% EN PESO. PROPIEDADES:

- ✧ **Generación de fases de bajo pto. fusión**
- ✧ **Alta solubilidad del material base en el activador**
- ✧ **Baja solubilidad del activador en el material base (ideal: segregación entre partículas del material base: HIGH DIFFUSIVITY PATH)**



$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \propto t^{1/3}$$

El mecanismo es el de difusión a través de junta

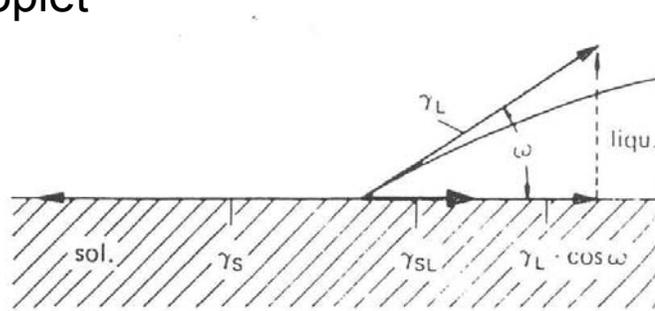
Sinterización en fase líquida

- Objetivos
 - Materiales compuestos que no se pueden obtener por colada
 - Activación de la sinterización para alcanzar mayores densidades (100%D.T.)
 - Aleación más homogénea y rápida (LPS transitorio)
- Propiedades de la fase líquida
 - Lubricante entre las partículas sólidas: reagrupamiento
 - Disolución parcial del sólido: ***difusión más rápida x 1000***
 - Llenado de la porosidad abierta (infiltración)
 - Portador de los elementos de aleación (liquido transitorio)
- Limitaciones:
 - Suficiente cantidad de fase líquida para la densificación
 - Pero no tanto que afecte a la estabilidad dimensional

Sinterización en fase líquida. Mojado

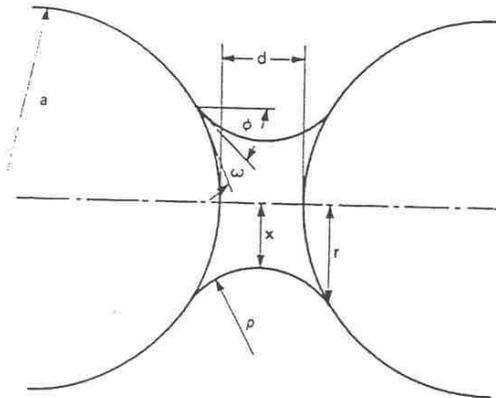
Método: Sessile droplet

$$\cos \omega = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_L}$$

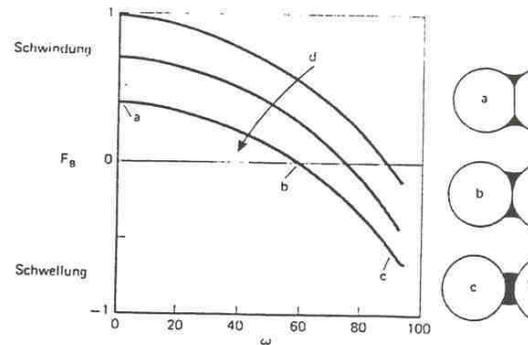


$\omega > 90^\circ$, el líquido no penetra entre las partículas
 $\omega = 0^\circ$ dispersión del líquido y llenado de poros
 $\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$ penetración en uniones entre partículas

Ej: WC-Co, W-Cu, Cu,Sn, W-Ni-Fe, Fe-P, TiC-Ni, Fe-Cu-C



$$F_B = 2\pi r \gamma_L \cdot \cos \Phi + \pi r^2 p$$

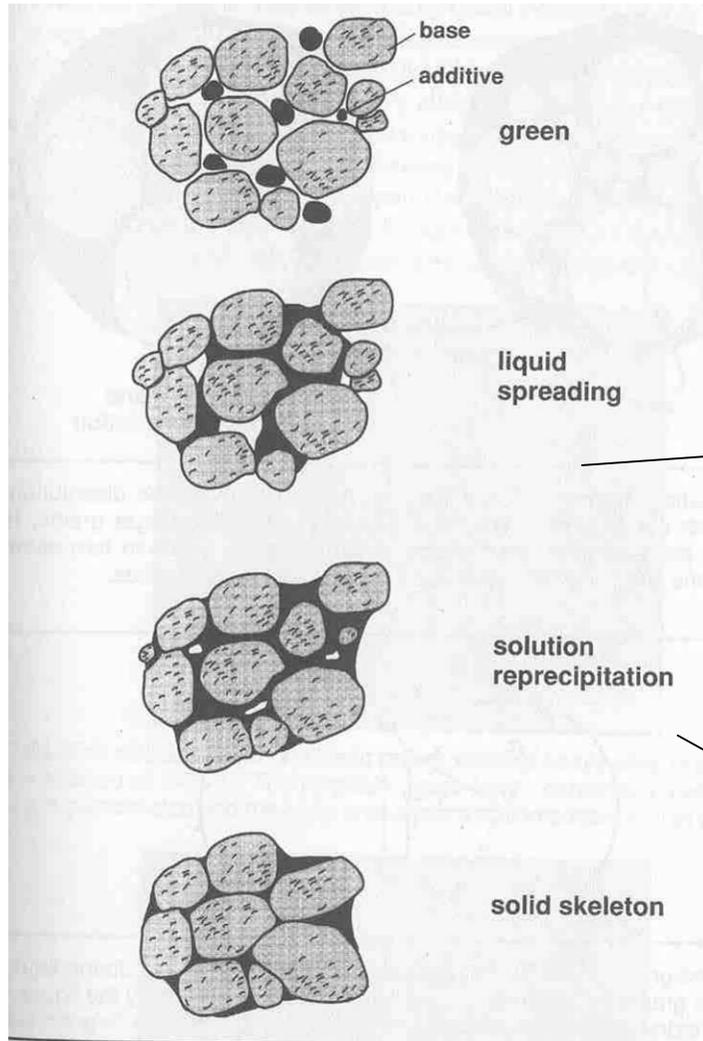


d – Direction of increasing melt volume

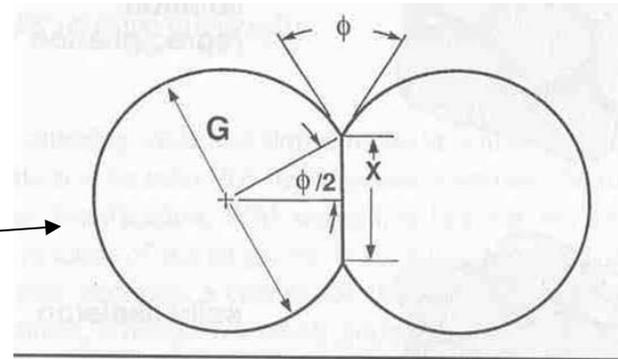
Fuerza impulsora para LPS
FUERZAS DE CAPILARIDAD (para alcanzar el mínimo de energía superficial)

REAGRUPAMIENTO: LIMITADO POR LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN
 INCENTIVADO POR LA DISMINUCIÓN TAMAÑO DE PARTICULA

Sinterización en fase líquida. Etapas

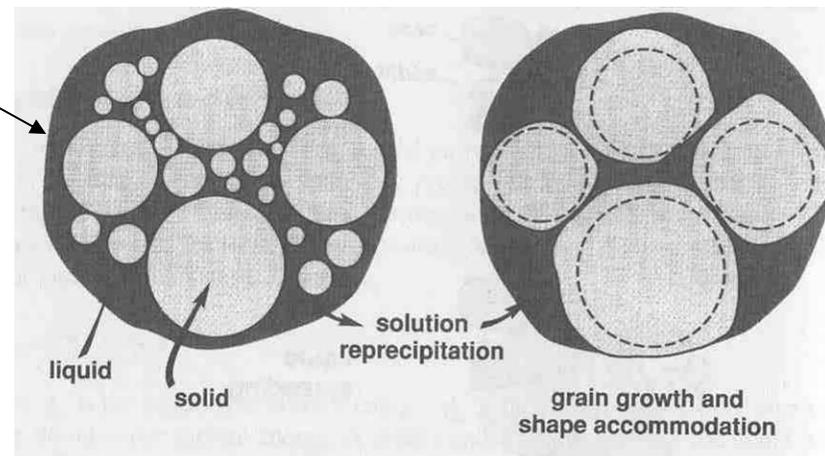


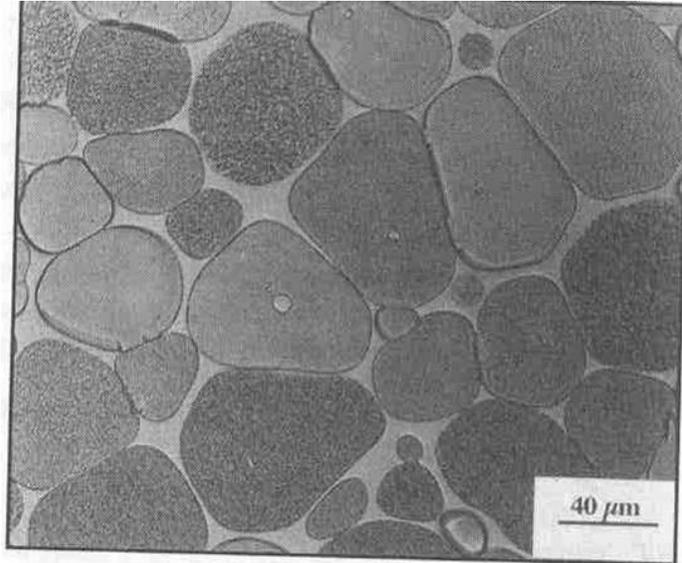
$$\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sl}} = 2 \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right)$$



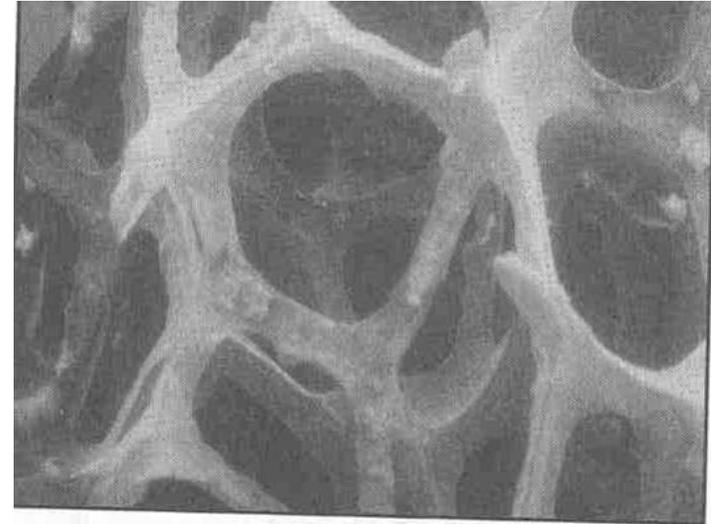
$$X = G \cdot \text{sen}\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

20° < φ < 40°
15% VOL LIQ.



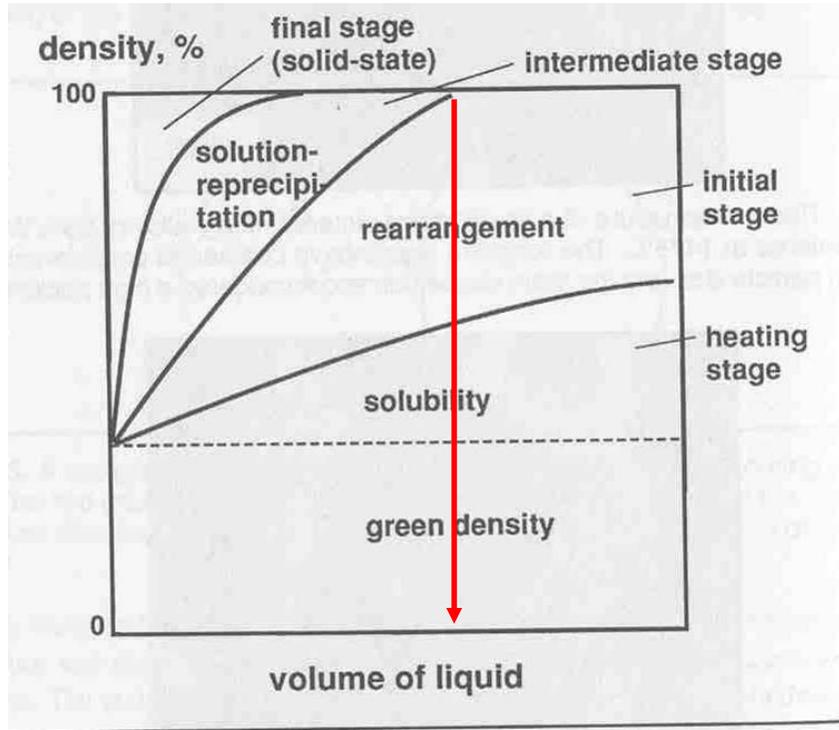


ACOMODACIÓN DE FORMA
W-FE-NI



CONECTIVIDAD 3D
EN LA FASE LÍQUIDA

Sinterización en fase líquida. Contracción

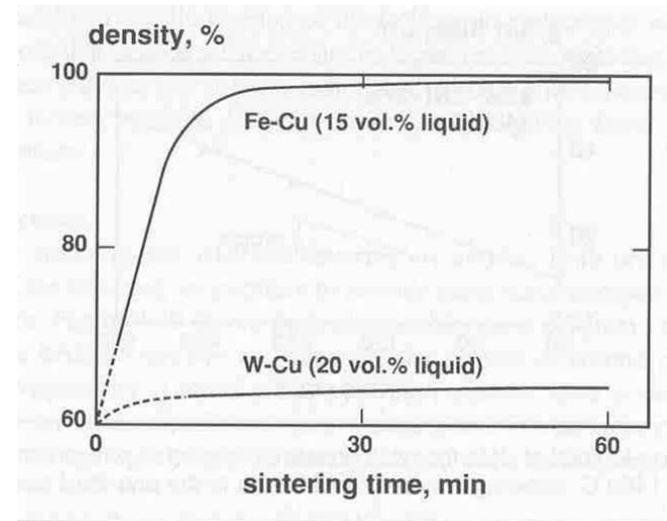


Densidad vs. Fracción de líquido

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \propto t^M$$

M = 1 reag.
M = 1/3 s+r

Formación del esqueleto sólido
Limita la velocidad de contracción

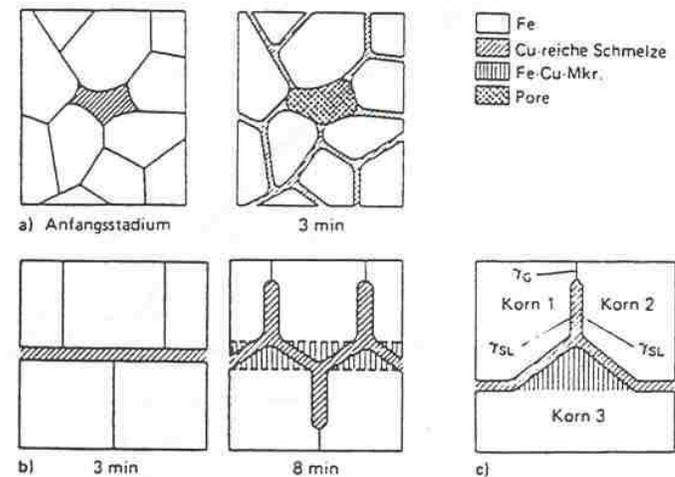
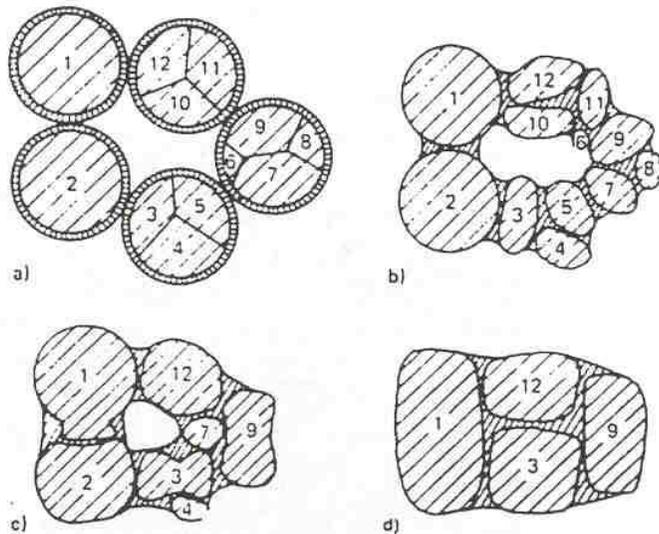


SOLUBILIDAD

Sinterización en fase líquida: Reagrupamiento secundario

Condición previa: Solubilidad parcial del sólido en el líquido

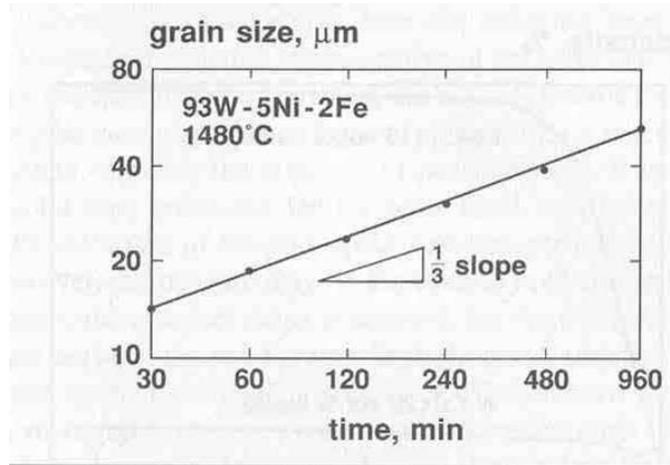
$$\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$$



W – Ni – system:
Additional shrinkage

Fe – Cu – system:
Swelling due to grain boundary penetration and solid solution

Sinterización en fase líquida. Engrosamiento microestructural



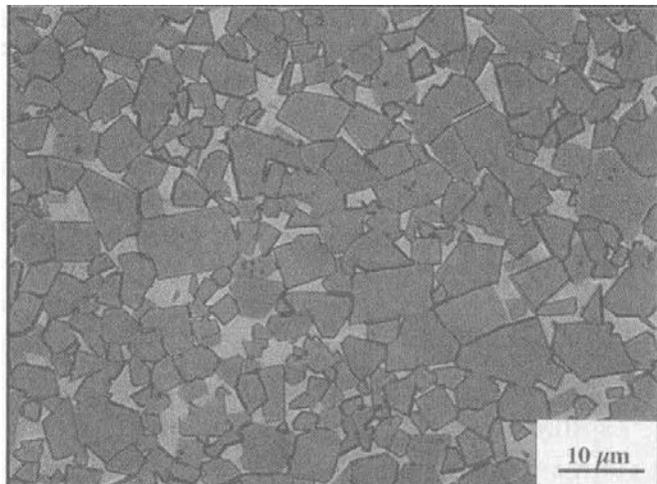
$$G \propto t^{1/3}$$

GRANOS CON
FORMA REDONDEADA

$$G^3 = G_0^3 + kt$$

$$K = \left[\frac{0.9 \gamma_{SL} \cdot \Omega S D_L}{k \cdot T (1 - V_s^{1/3}) (1 - \sqrt{C})} \right]$$

S solubilidad, D difusividad, C contiguidad,
Vs fracción de fase sólida (función de T^a)



$$G \propto t^{1/2}$$

GRANOS FACETADOS
CINÉTICA DOMINADA
POR REACCIÓN EN
INTERCARA

Sinterización en fase líquida. Engrosamiento microestructural

- Condicion previa: solubilidad parcial del sólido en el líquido
- Bajo estas condiciones se puede conseguir alta densidad con baja fracción de fase líquida
- Dos mecanismos: Ostwald ripening y mecanismo Kingery
- **Ostwald ripening:**
 - La solubilidad depende de la curvatura:
 - El gradiente de concentración (solubilidad) entre partículas grandes y pequeñas favorece la disolución de estas en la fase líquida y su precipitación en la superficie de las grandes.
 - Teoría LSW: $g \approx t^{1/3}$
 - Es posible la acomodación de forma entre partículas vecinas

$$C = C_0 \left(1 + \frac{4 \cdot \gamma_{sl} \cdot \Omega}{kT \cdot D} \right)$$

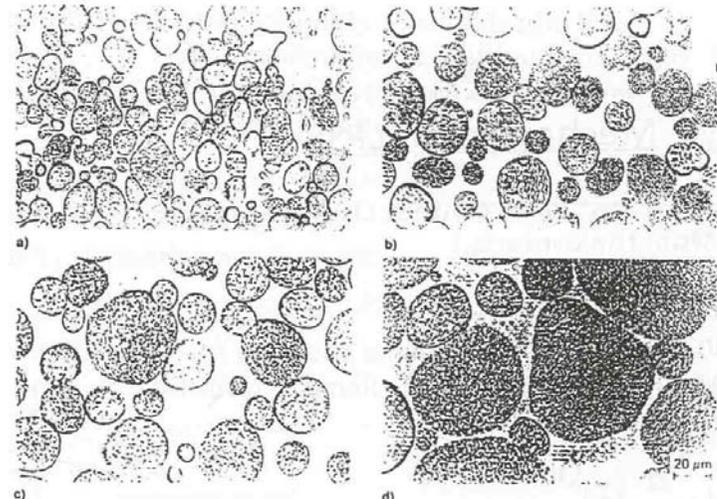
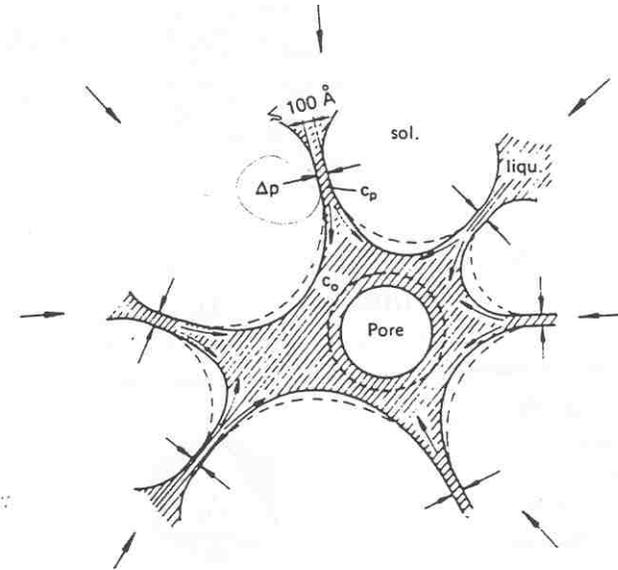
Sinterización en fase líquida. Engrosamiento microestructural

- Para bajos contenidos de líquido Oswald ripening no puede eliminar material de los contactos
- LPS controlado por difusión. Se postula la presencia de finas capas de líquido (100 Å) entre las partículas

$$\frac{\Delta l}{l_0} \approx r^{-4/3} (t - t_0)^{1/3}$$

$$C_P = C_0 \left(1 + \frac{\Omega}{kT} \Delta P \right)$$

DP se produce porque las partículas se aproximan en contra de las fuerzas de capilaridad, lo que hace que se disuelvan más en el líquido y precipiten lejos de los contactos



a) 1 min. b) 30 min. c) 60 min. d) 300 min.

- En metales PROTECCIÓN FRENTE A OXIDACIÓN A ELEVADA T^a (la presencia de capas de óxido limita la difusión). También puede reducir óxidos ya presentes en el polvo: **Tipicamente 1.5% de pérdida en peso**



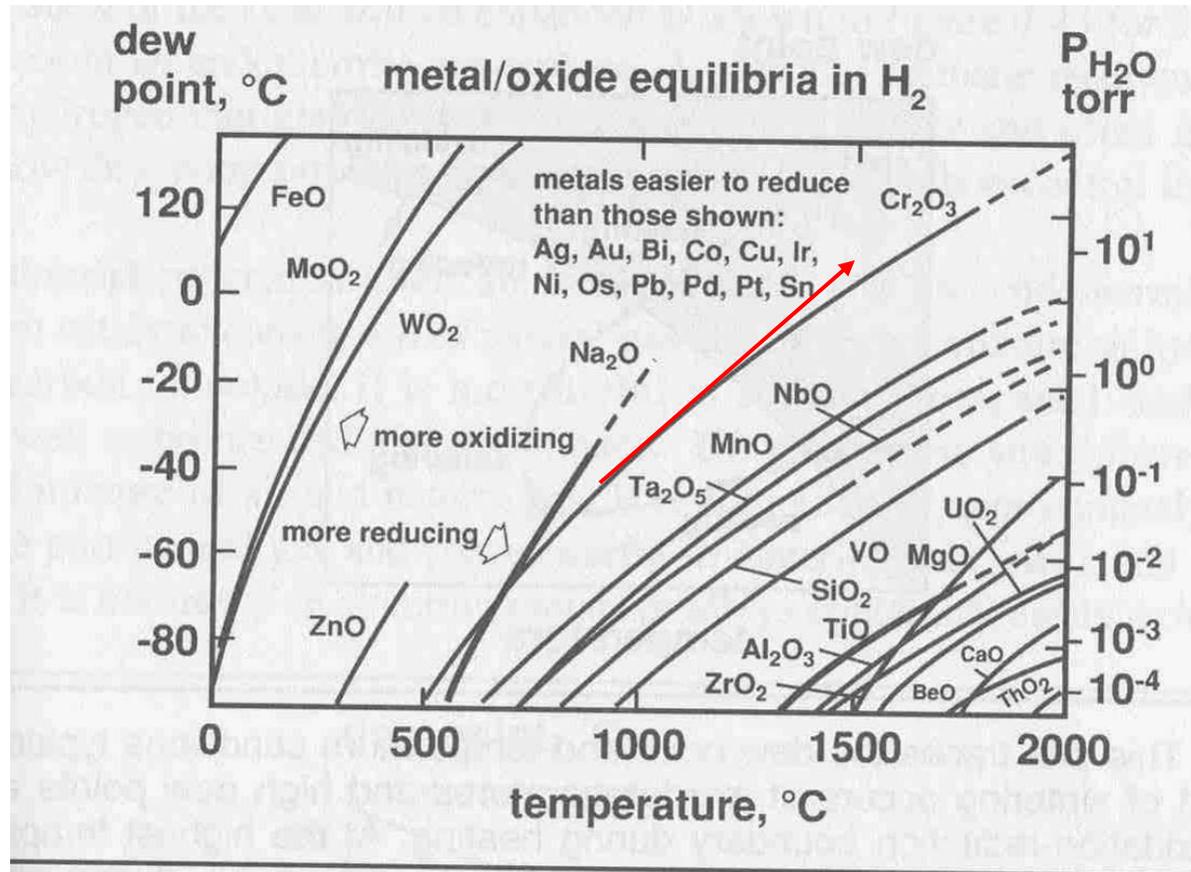
- ELIMINACIÓN DE LIGANTES ORGÁNICOS Y LUBRICANTES
- CONTROL DEL CONTENIDO EN INTERSTICIALES: C, N (mediante la utilización de atmósferas reactivas)

$$\text{Log}_{10} \left(V_{\text{H}_2\text{O}} \right) = -0.237 + 0.0336T_{dp} - 1.74 \cdot 10^{-4} T_{dp}^2 + 5.05 \cdot 10^{-7} T_{dp}^3$$

DEFINICIÓN PUNTO ROCÍO

Atmósferas de sinterizado

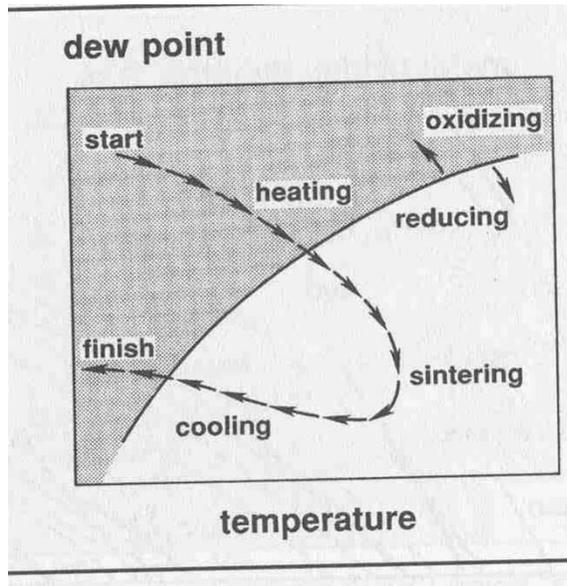
REDUCCION DE DIVERSOS ÓXIDOS
Punto de rocío y temperatura



7°C = 1% vol
-42°C = 0.01%vol

La reducción de
óxidos se facilita
a elevada T^a

Atmósferas de sinterizado



IMPORTANTE: Al comienzo los poros están llenos de aire y estamos en condiciones oxidantes. Al final si abrimos el horno demasiado pronto podemos decolorar o atacar la superficie.

TIPOS DE ATMÓSFERAS:

- ✓ **HIDRÓGENO**
- ✓ **AMONIO DISOCIADO**
- ✓ **GAS INERTE (ARGON)**
- ✓ **NITRÓGENO**
- ✓ **VACÍO**
- ✓ **GAS NATURAL**

LAS ESPECIES A CONTROLAR DURANTE LA SINTERIZACIÓN SON LAS PRESIONES PARCIALES DE:

- ✓ **OXIGENO**
- ✓ **NITROGENO**
- ✓ **CARBONO (CO, CH4)**
- ✓ **H2O**

a_C Depende del cociente P_{CO}/P_{CO2}

Atmósferas de sinterizado

Puntos de rocío bajos favorecen la reducción de óxidos y el control del contenido en carbono

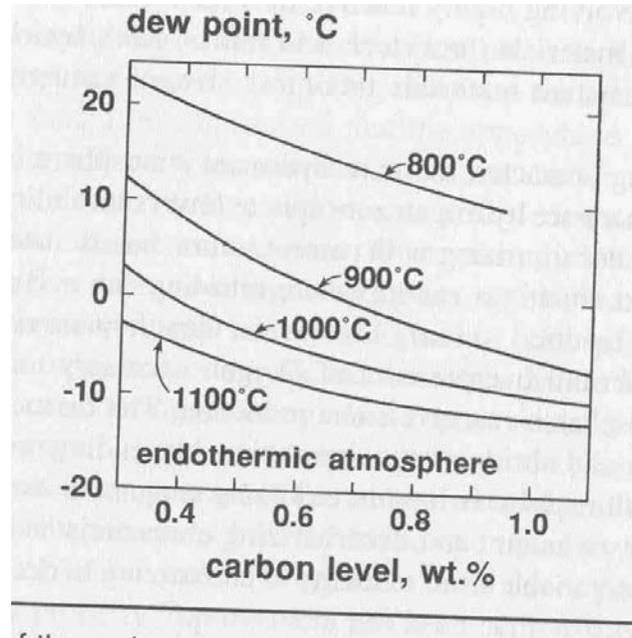


Table 7.2. Compositions of Sintering Atmospheres

factor	endothermic	exothermic	dissociated ammonia	nitrogen based
% N ₂	39	70 to 98	25	75 to 97
% H ₂	39	2 to 20	75	2 to 20
% CO	21	2 to 10	—	—
% CO ₂	0.2	1 to 6	—	—
ppm O ₂	10 to 150	10 to 150	10 to 35	5
dew point, °C	-16 to 10	-45 to -25	-50 to -30	-75 to -50

Gas natural + aire
(restos de CH₄)

N₂+H₂



a_C depende del cociente P_{H₂O}/P_{H₂}

También puede decarburar la reacción directa entre C e H₂ para dar CH₄, pero es más lenta y con frecuencia poco relevante

Atmósferas de sinterizado

SINTERIZACIÓN EN VACÍO TIENE CARÁCTER REDUCTOR. Algunos óxidos son inestables (P.e. FeO 1050°C 10^{-14} atm). Sinterización de metales reactivos, hidrurables o ricos en cromo.

SINTERIZACIÓN EN HIDRÓGENO (mayor carácter reductor) Cuidado con el vapor de agua **(COSTO 1)**

NITROGENO (neutral, excepto en presencia de formadores de nitruros)**(COSTO 0.6)**

GASES NOBLES (neutros o ligeramente reductores, depende de su punto de rocío que puede ser muy bajo)

AMONIO DISOCIADO (reductora y nitrurante) **(COSTO 0.4)**

ENDOGAS (Reductora a neutra) (Control C) **(COSTO 0.2)**

EXOTHERMIC GAS (OXIDANTE A NEUTRA) (Control C) **(COSTO 0.1)**

Atmósferas de sinterizado

Table 7.3. The Effect of HCl on Iron Sintered in Hydrogen

temperature, °C	time, min	% HCl	density, g/cm ³	strength, MPa	elongation, %
950	30	0	6.2	131	6
950	30	1	6.3	159	10
950	120	0	6.3	138	6
950	120	1	6.3	159	10
1375	30	0	7.0	193	11
1375	30	1	7.2	234	20
1375	120	0	7.5	234	17
1375	120	1	7.8	283	25

Rapido transporte de moléculas FeCl en fase vapor

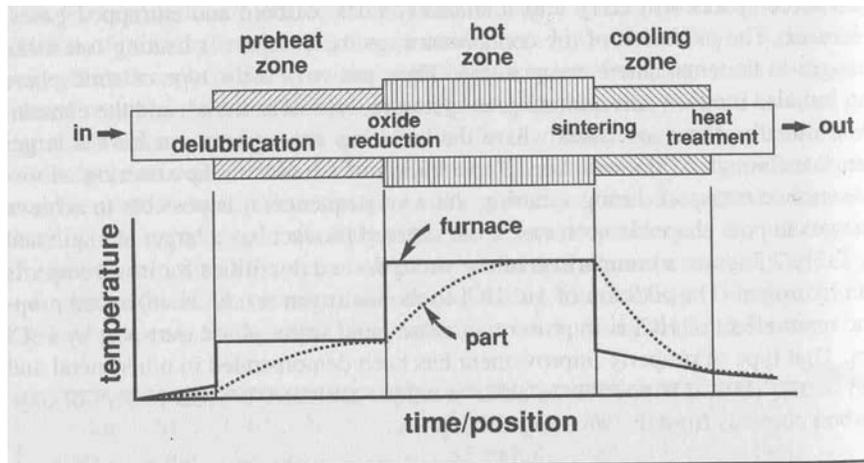
ELEMENTOS CALEFACTORES

Table 7.4. Furnace Heating Elements and Uses

heating element	maximum temperature, °C	atmosphere*
nichrome (Ni-Cr)	1150	1, 2, 3, 4, 5, 6
kanthal (Fe-Cr-Al-Co)	1300	1, 3, 4, 6
super kanthal (Fe-Si-Al)	1600	1, 3
silicon carbide (SiC)	1250	1, 2, 3, 5, 6
	1600	1, 3
platinum (Pt)	1500	1, 3, 4
molybdenum (Mo)	1800	2, 3, 4, 5, 6
	2200	4
tantalum (Ta)	1900	3, 4
	2400	4
tungsten (W)	1900	2, 3, 4
	2600	4
graphite (C)	2200	3, 4, 5
	3000	3, 4
zirconia (ZrO ₂)	2200	1, 3, 4
molybdenum disilicide (MoSi ₂)	1700	1, 3

*atmosphere key

1 = oxidizing, 2 = reducing, 3 = inert, 4 = vacuum, 5 = carburizing, 6 = decarburizing



Continuo vs. Batch

Aspectos prácticos

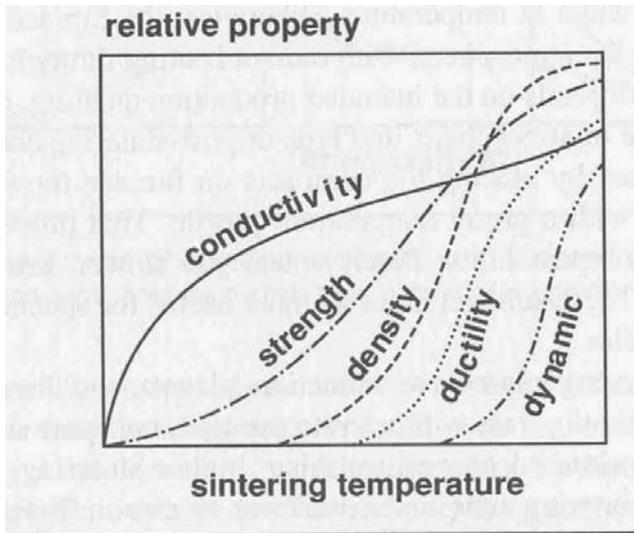


Table 7.5. Sintering Processing Effects

change to aid sintering	effects
decrease in particle size	faster sintering greater expense higher impurity level increased health hazards
increase in time	greater expense grain growth reduced productivity
increase in temperature	higher density faster sintering thermal decomposition grain growth greater expense furnace limitations pore coarsening
increase in green density	less shrinkage
increase in alloying level	higher strength homogeneity concerns
use of sintering aids	lower toughness lower sintering temperature rapid densification higher final density degraded creep strength distortion with shrinkage grain growth

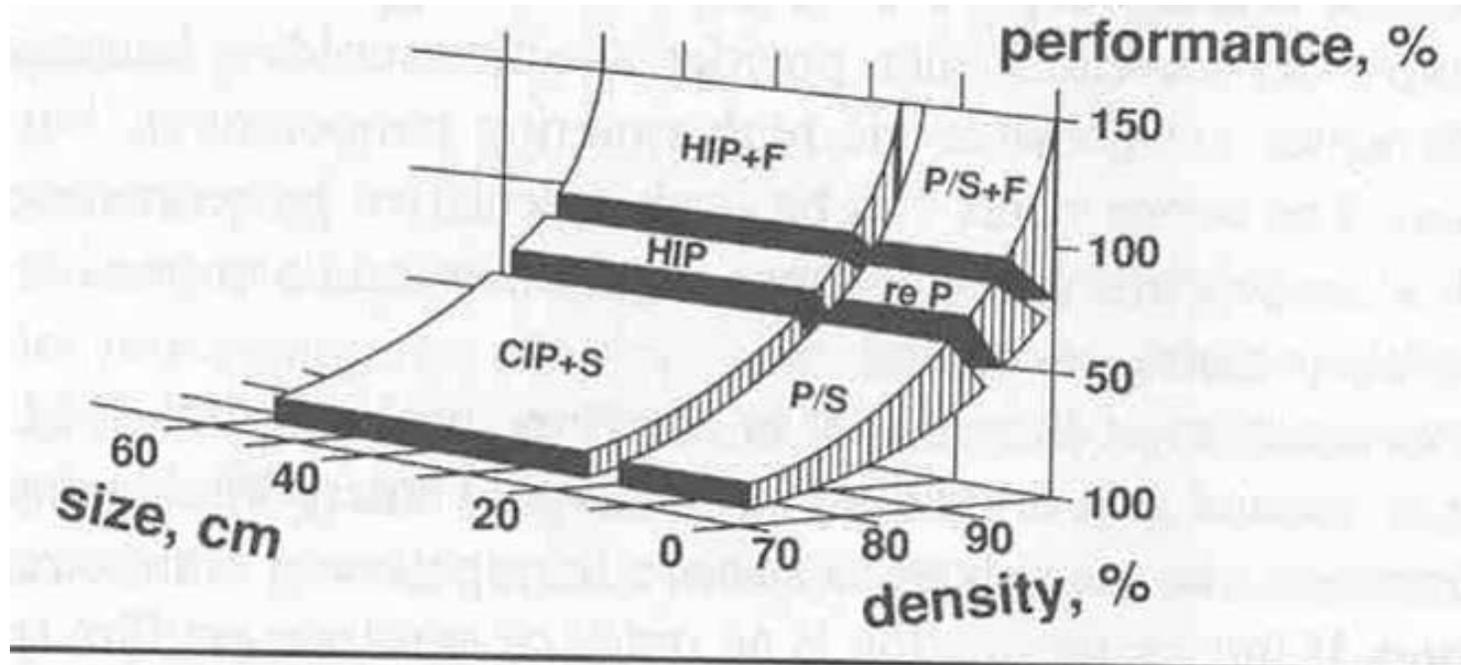
Aspectos prácticos

Table 7.6. Practical Sintering Cycles

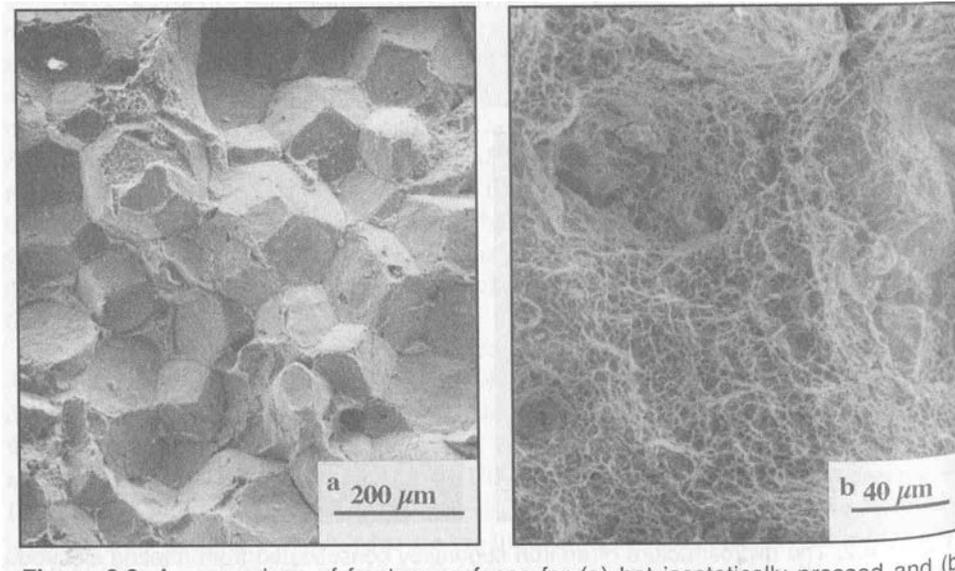
material	$D, \mu\text{m}$	$\rho_G, \%$	atms.*	DP, °C	$dT/dt, \text{°C/min}$	$T, \text{°C}$	t, min	$\Delta L/L_0, \%$
316L SS	15	62	H ₂	-40	5	1325	90	16
Cu	32	56	H ₂	-40	2	1045	120	19
Fe-2Ni	5	64	H ₂	-20	15	1250	60	15
WC-10Co	0.5	52	V	—	8	1400	60	23
W-7Ni-3Fe	3	40	H ₂	18	5	1500	120	35
Fe-2Ni-0.5C	80	90	NH ₃	-40	5	1200	60	0.04
4600 steel	80	89	NH ₃	-40	5	1120	30	-0.05
Cu-10Sn	75	70	N ₂	-40	15	820	5	2.2
Ni ₃ Al	20	70	H ₂	-50	10	1340	60	10
Fe-2Cu-0.8C	100	88	N ₂ -H ₂	-20	10	1120	30	0.0

HORNOS PARA HT SINTERING. 1120°C a 1260°C (cintas transportadoras cerámicas). +27% dureza, +45% resistencia, +115% límite elástico, +75% elongación, +100% resistencia impacto

Tecnologías de densificación total

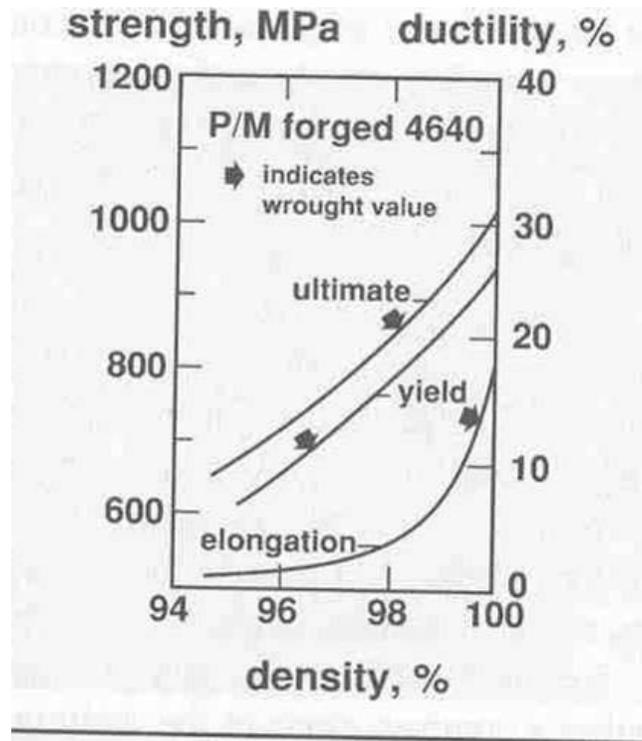


Campo de aplicación de técnicas de densificación total.
 TAMAÑO, DENSIDAD, PROPIEDADES (comparadas con el material de colada)



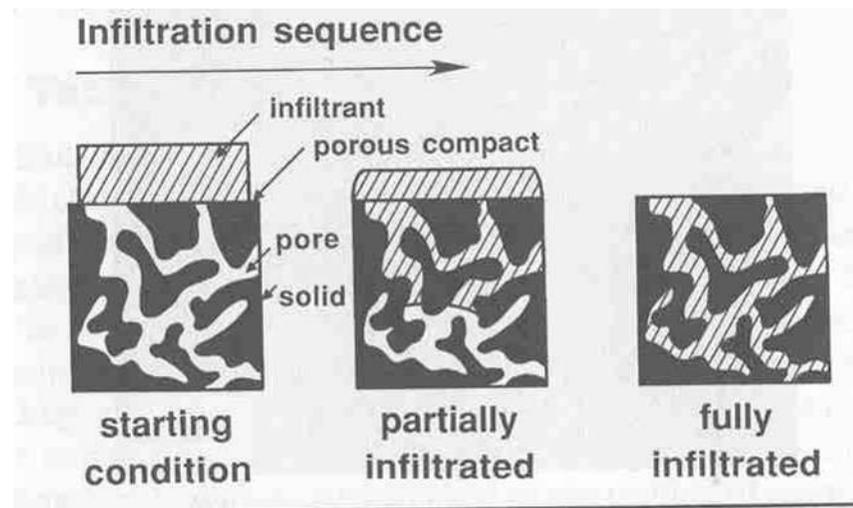
Precipitación de TiC en la junta de grano. Proceso incentivado por la ruta P/M.

Tecnologías de densificación total



P/M forjado

- **Sinterización en estado sólido:** Polvos muy finos pueden llegar al 100%D.T.
- **Sinterización en fase líquida:** (WC-Co)
- **Infiltración**



Tecnologías de densificación total

