# Tema 5. Sinterización

Definición y objetivos.

Toería de la sinterización

- El proceso de la sinterización.
- Etapas.
- Factores que afectan a la sinterización.
- Fuerzas motrices de la sinterización.
- Mecanismos de transporte de masa
- Tipos de sinterización
- Fenómenos que ocurren durante la sinterización

Tecnología de la sinterización.

# Definición y objetivos

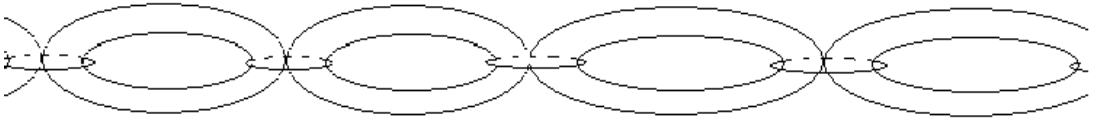
- **Definición ISO:**

  **Tratamiento térmico** de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la **unión de las partículas.**

- **F. Thümmler:**

  **Proceso de transporte de masa** térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o el **cambio de la porosidad y su geometría**, acompañada de una **reducción de la energía libre**. En el proceso, puede tener lugar una fase líquida.

# Teoría de la sinterización: el proceso de la sinterización

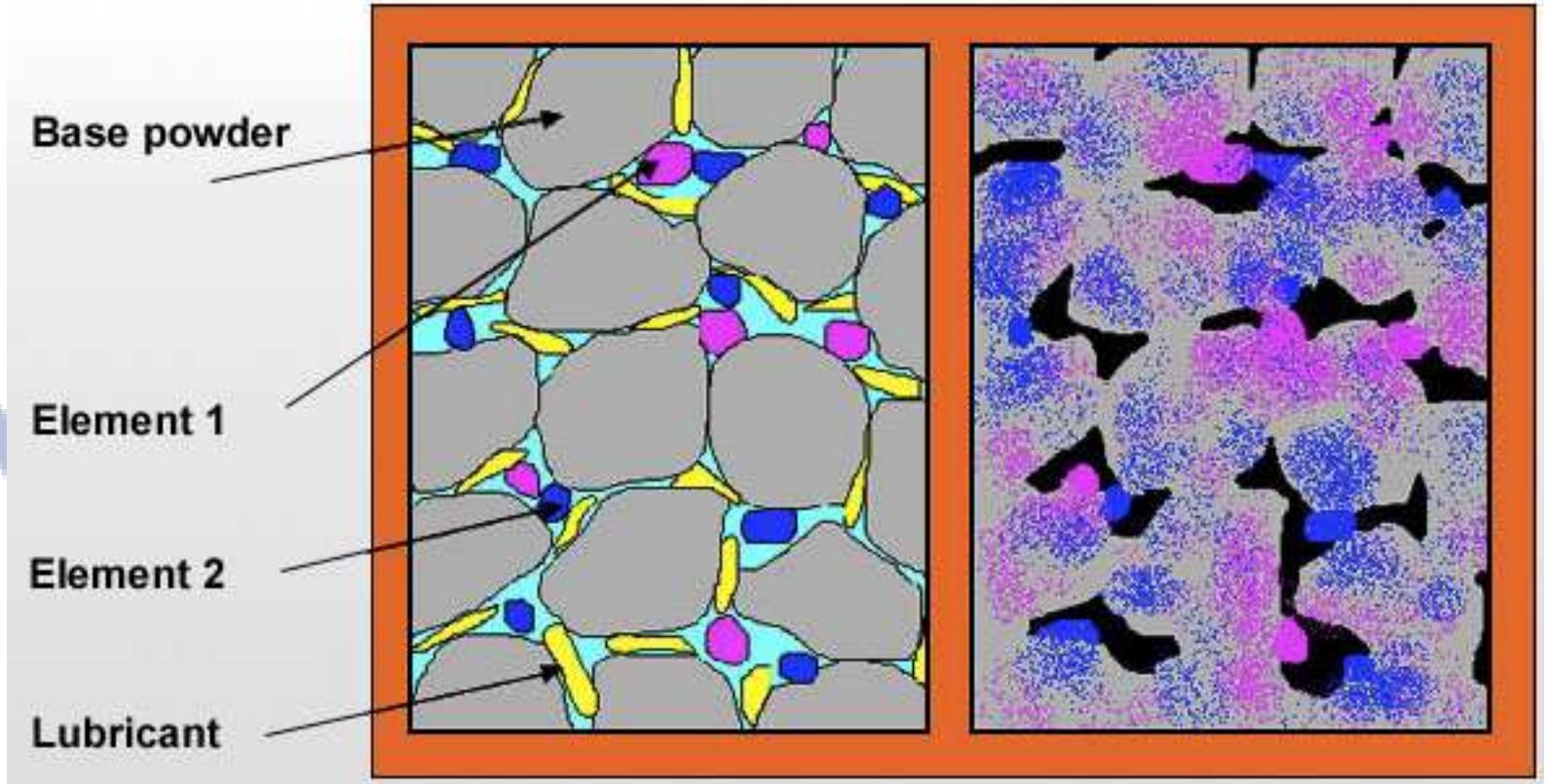


Estado en verde (unión mecánica)

Estado sinterizado (unión entre partículas)

Compacto de polvos metálicos ➔ Metal poroso

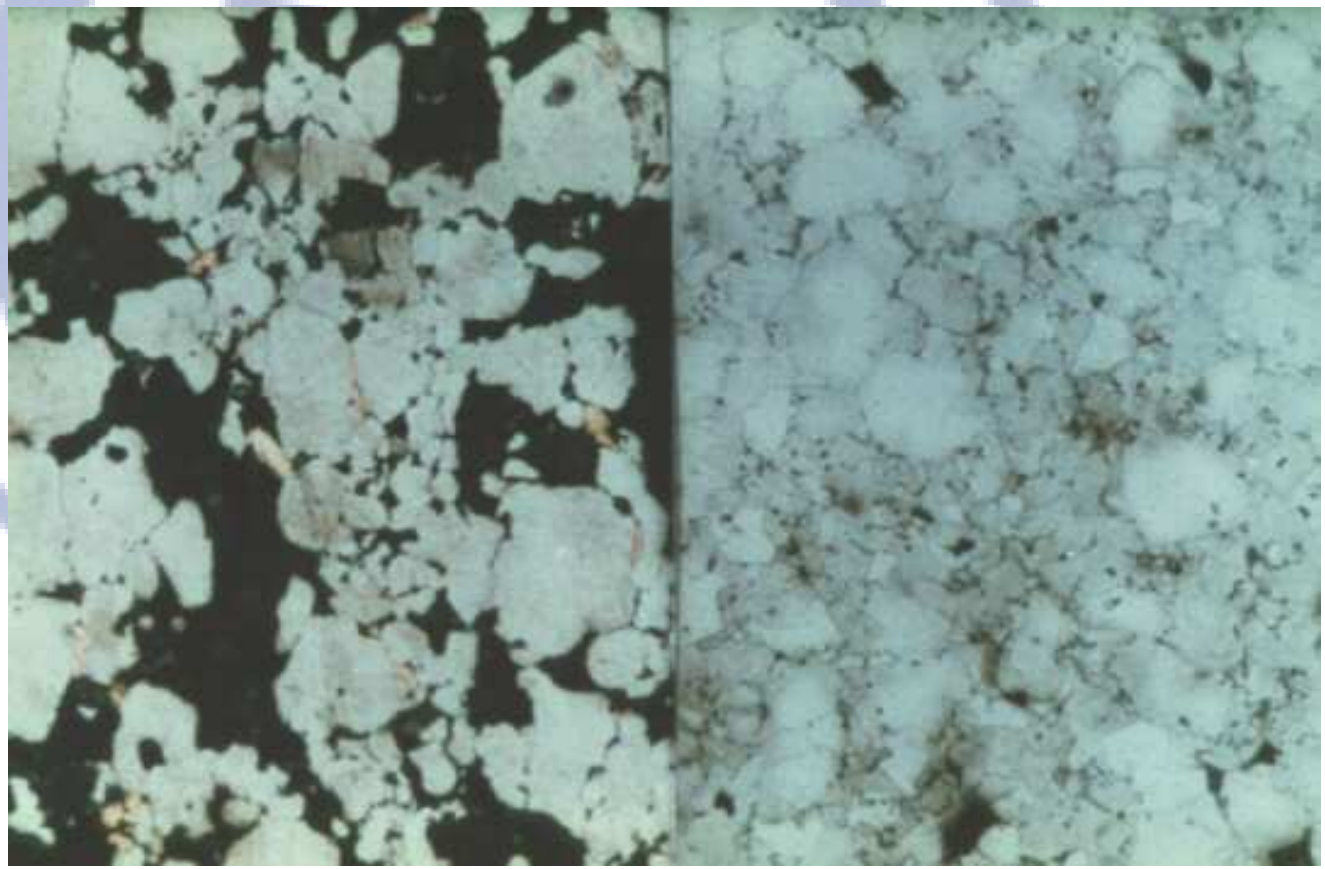
# Teoría de la sinterización: el proceso de la sinterización




"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

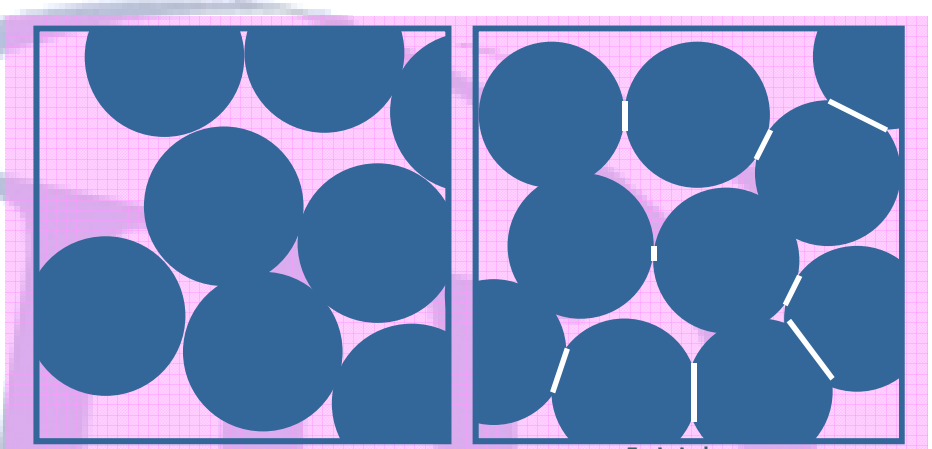
# Teoría de la sinterización: el proceso de la sinterización

## Estado "en verde" y estado sinterizado (mezcla de polvos)

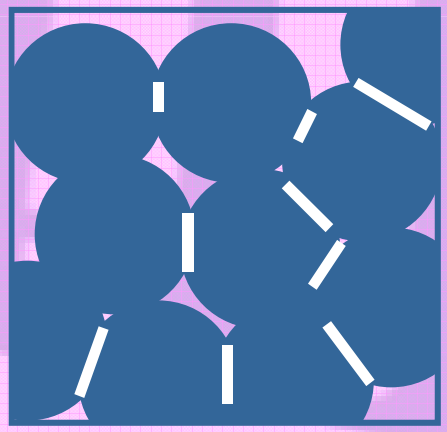


"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

# Teoría de la sinterización: etapas



Inicial
Uniones: Contactos entre las partículas



Intermedia
Comienza la densificación
Los poros se mantienen abiertos→ Fluye gas in-out.

Final
Los poros se cierran →
NO Fluye gas in-out
Densidad 85-98%

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

## Factores que afectan a la sinterización

- Temperatura
- Tiempo
- Atmósfera
- Composición del material
- Método de aleación
- Contenido en lubricante
- Velocidades de calentamiento y enfriamiento

# Factores que afectan a la sinterización: Sinterización de alta T

- La difusión se activa enormemente entre 1120 –1300 °C:
  - Se acelera el movimiento de átomos entre partículas (mayor crecimiento de cuellos).
  - Se mejora la reducción de superficie durante la sinterización (sinterización activada).
  - Se aumenta la densidad de sinterización.
  - Se mejora la homogeneización.
  - Mejora el tipo de porosidad (redondeada y cerrada).

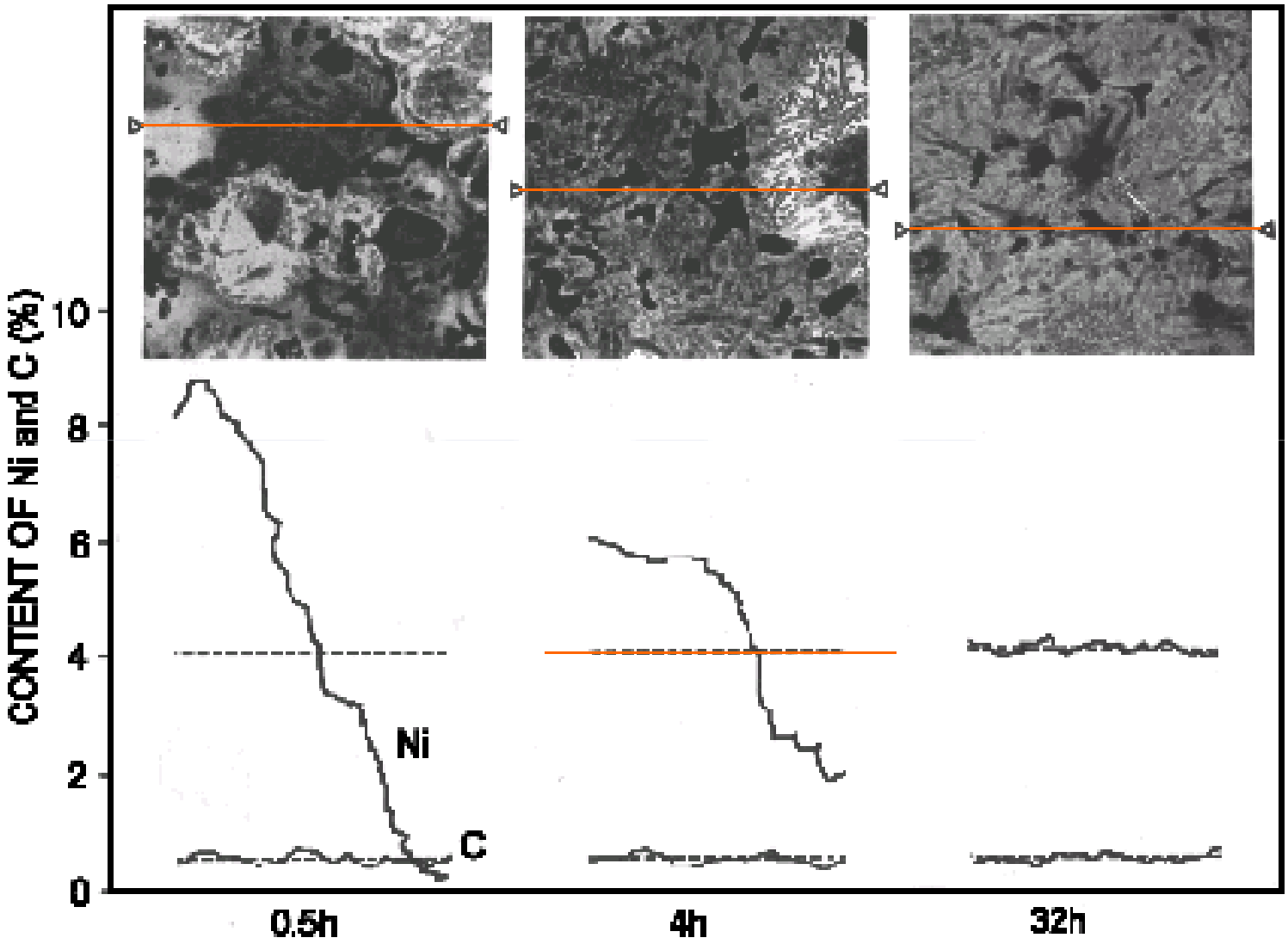
- SE MEJORAN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

## Factores que afectan a la sint.: Efectos de la aleación

- Activación o inhibición (etapas iniciales).
- Homogeneización y formación de la solución sólida (durante la sinterización).
- Transformaciones de fase (enfriamiento).
- Precipitación de carburos (enfriamiento).
- Cambios dimensionales .

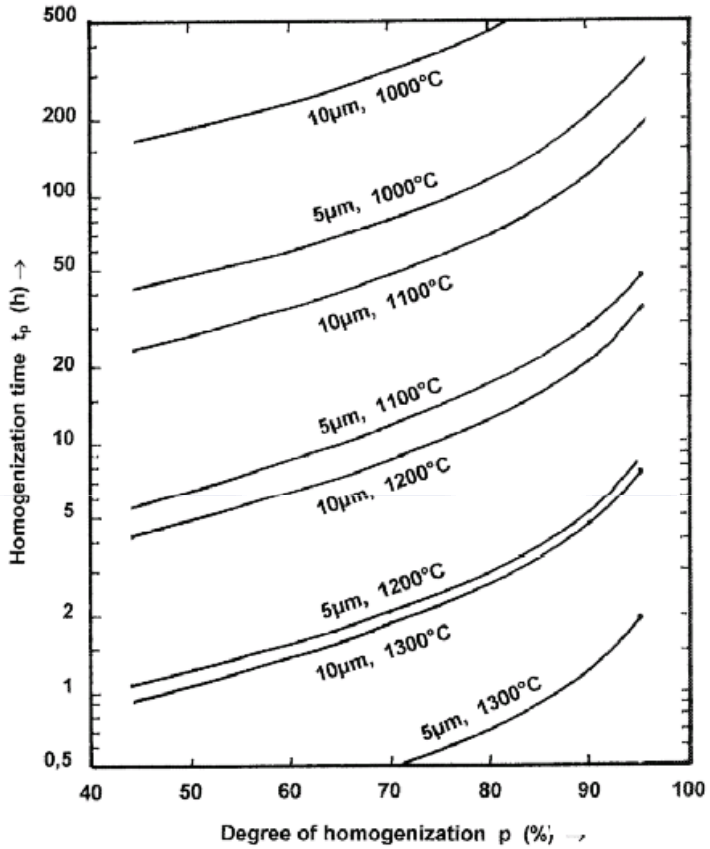
Fe + *C* + (*Cu, Ni, Mo, Cr, P,* ...) + O, N...

# Factores que afectan a la sinterización: tiempo




Höganäs AB, PM School, www.hoganas.com

# Factores que afectan a la sinterización




- **Tamaño de partícula a** del Ni: 5µm, 10µm
- **Temperatura:** 1000 - 1300 °C
- **Tiempo** 0,5 - 500 h

- **Factor de peso**
  - Temperatura
  - Tamaño de partículas del Ni
  - Tiempo de homogenización

$$t = \frac{a^2}{4D\pi}\left[\frac{\pi}{6}\frac{C_0}{C_a}\frac{P}{(1-P)}\right]$$

Grado de Homogenización P:

$$P = \frac{C_{min}}{C_{max}}$$

$C_0$ concentración inicial del aleante
$C_a$ Concentración media del aleante en el metal base

Höganäs AB, PM School, www.hoganas.com

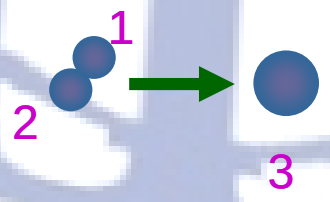
# Fuerzas motrices de la sinterización

La sinterización se produce por transporte de masa ⇨ Principal fuerza motriz ⇨ Reducción de la energía libre superficial

## 1) La reducción de energía libre superficial $\Delta G_s<0$

- Compactos tienen un exceso de energía libre superficial, $\uparrow\uparrow \Sigma/_V$ ➔ si $\downarrow\Sigma$ ➔ se reduce la energía libre superficial ➔ $\Delta G <0$
- Esta f.m. será mayor cuanto más pequeñas e irregulares sean las partículas

Termodinámicamente este fenómeno se explica en términos de la tensión superficial.



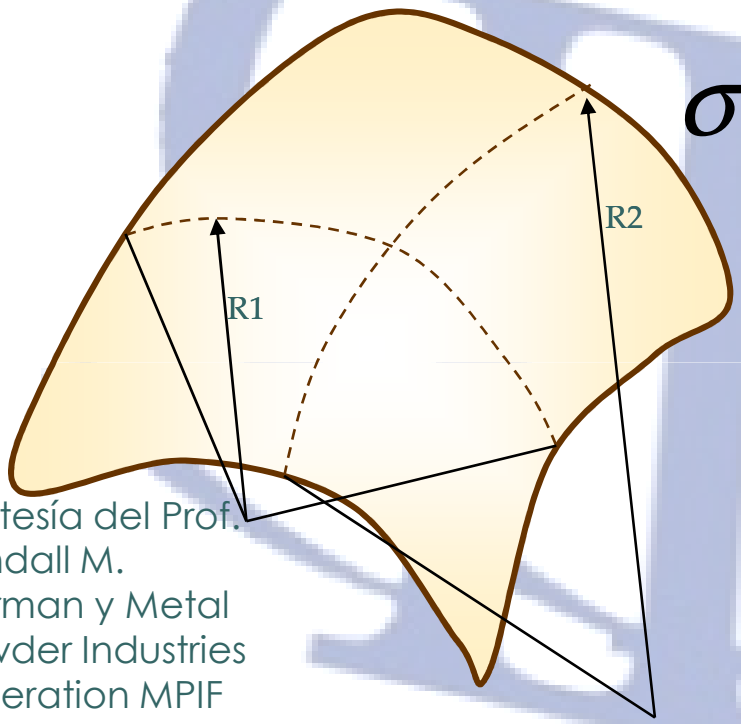

$V_1 + V_2 = V_3$

$\Delta G_{1,2} > \Delta G_3$

Las partículas tienen superficies curvas, que la sinterización intenta eliminar ⇨ Las superficies almacenan una gran cantidad de Energía, y si se curvan, la cantidad de superficie aumenta, y con ello la energía almacenada.

# Fuerzas motrices de la sinterización

¿Por qué durante la sinterización las partículas tienden a tener superficies planas?



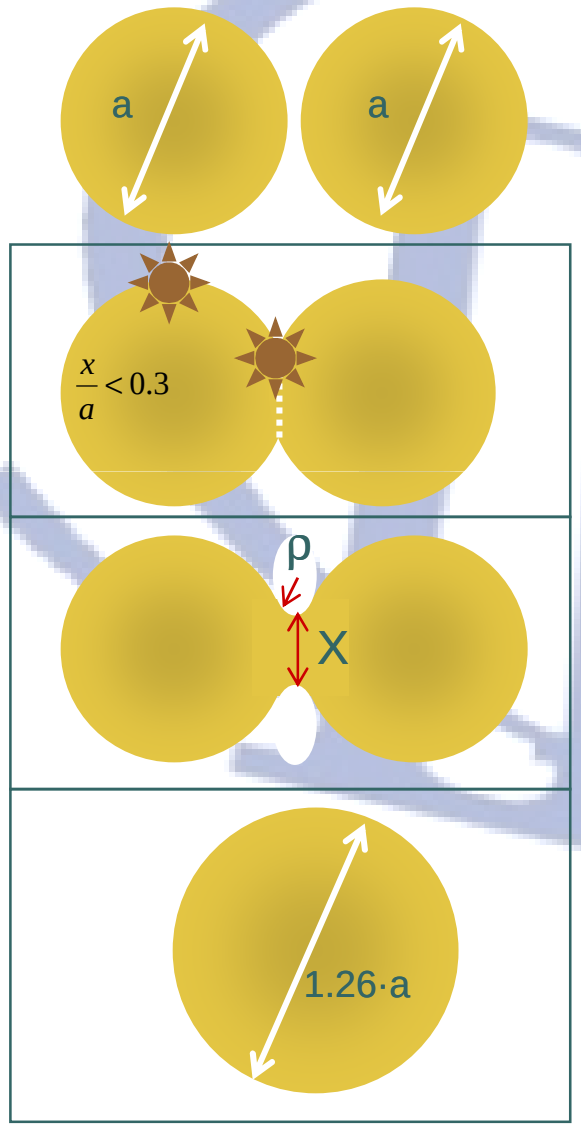

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

$$\sigma = \frac{\gamma \cdot \Omega}{KT}\left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right]$$

$\sigma$: Tensión de vapor de la superficie
$\Omega$: Volumen atómico
$\gamma$: Tensión superficial
$R_i$: radios de curvatura principales

La presión en el interior de una superficie curva siempre es mayor que en el exterior, independientemente de las fases que separa la superficie.

# Fuerzas motrices de la sinterización




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

En la esfera $R=R_1=R_2$

$$\sigma \propto \frac{2\cdot\gamma}{R}$$

En el cuello $R_1=x/2$ y $R_2=-\rho$

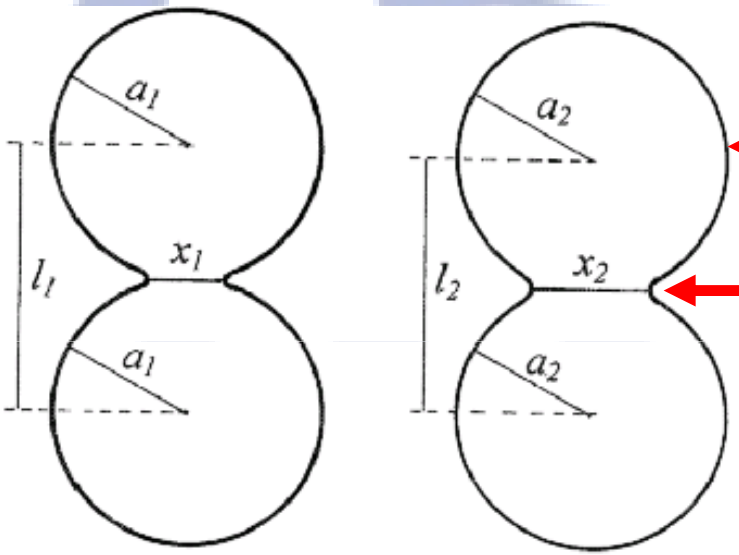
$$\sigma \propto \gamma\left(\frac{2}{x}-\frac{4D}{x^2}\right)$$

$\sigma$(cuello) < $\sigma$(esfera) ⇨ crecen los cuellos

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

## Fuerzas motrices de la sinterización

2) La tensión de vapor sobre zonas cóncavas, es menor que sobre zonas convexas.

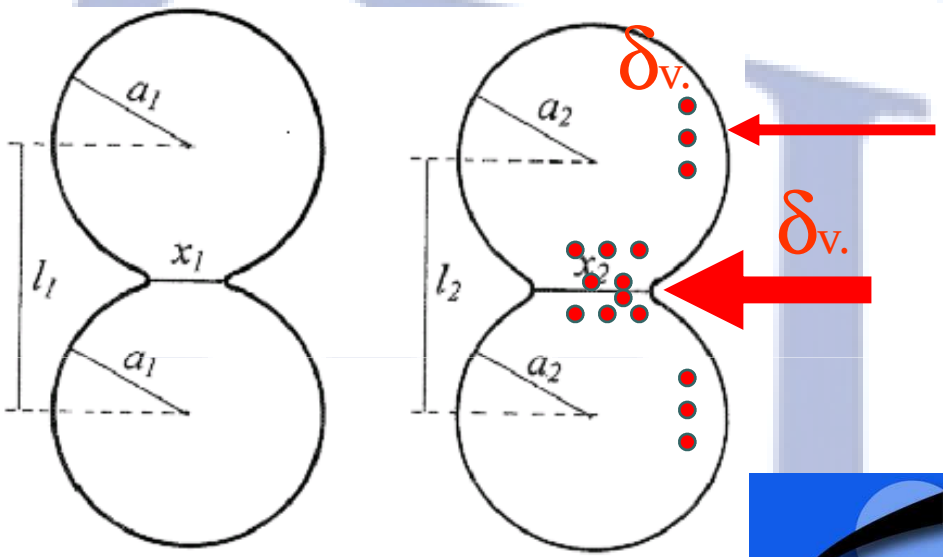



$x_2 > x_1$ , $l_2 < l_1 < 2a_1$ , $a_2 \leq a_1$

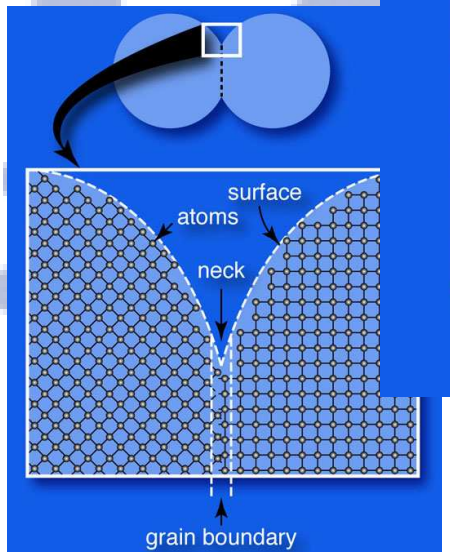
$\sigma$(cuello) < $\sigma$(esfera) ⇨ crecen los cuellos

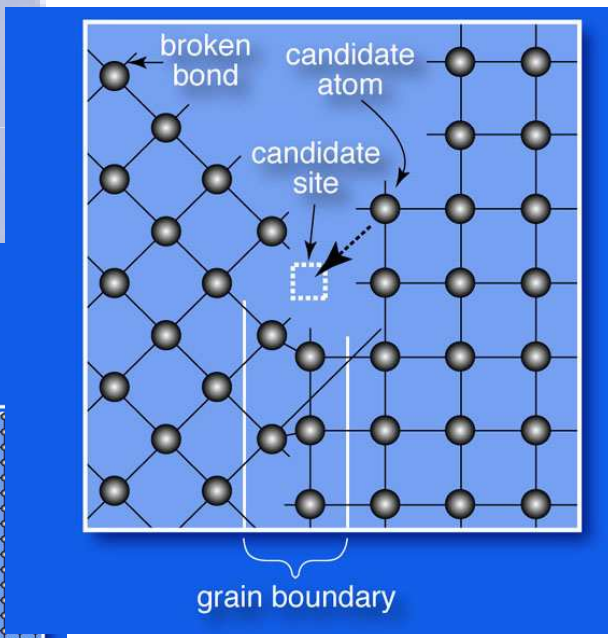
## Fuerzas motrices de la sinterización:

3) La concentración de vacantes en zonas de cuellos, es mayor que en otras zonas ⇨sumidero de átomos ⇨+ difusión




$$x_2 > x_1 \; , \; l_2 < l_1 < 2a_1 \; , \; a_2 \leq a_1$$



# Fuerzas motrices de la sinterización

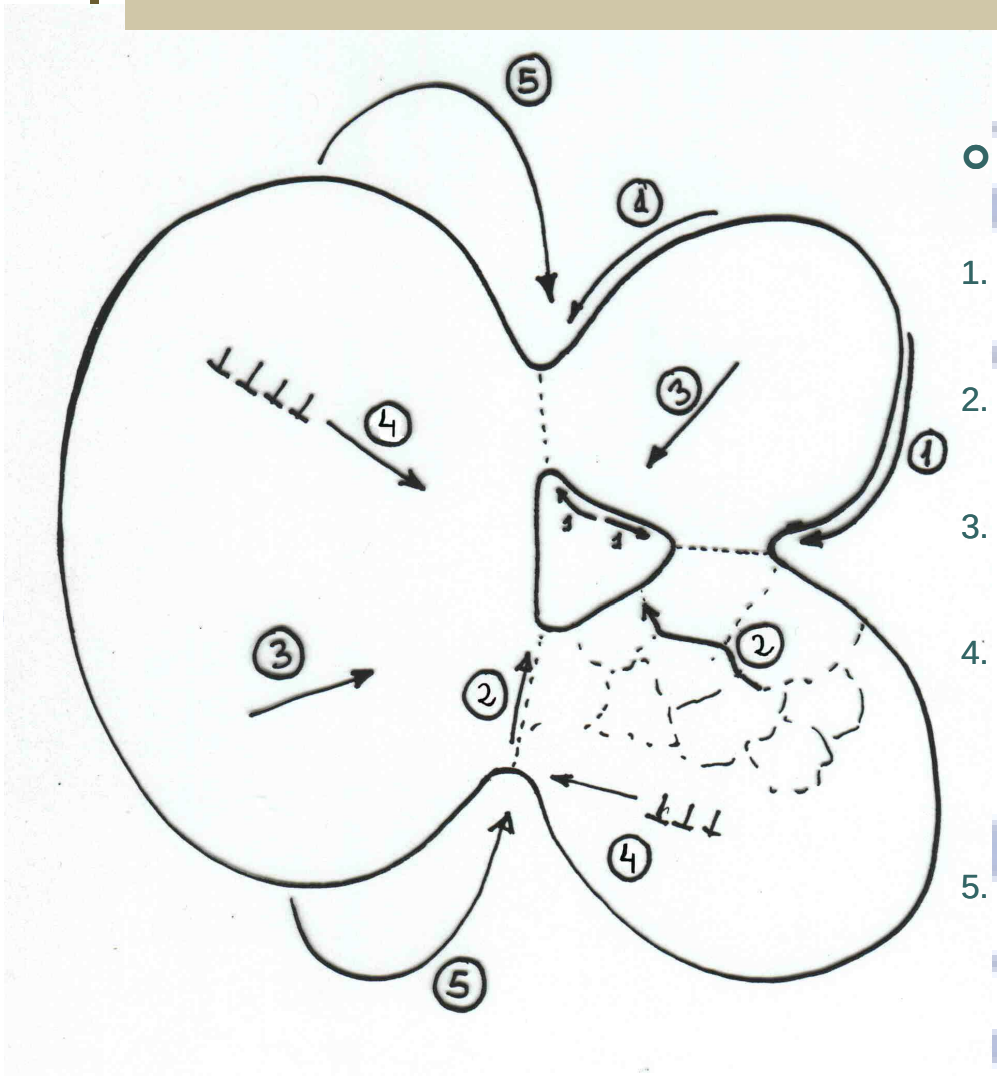
1) La reducción de energía libre superficial $\Delta G_s < 0$

2) La tensión de vapor sobre zonas cóncavas.

3) La concentración de vacantes en cuellos

Flujos de masa a través de 5 mecanismos básicos

# Mecanismos de transporte de masa

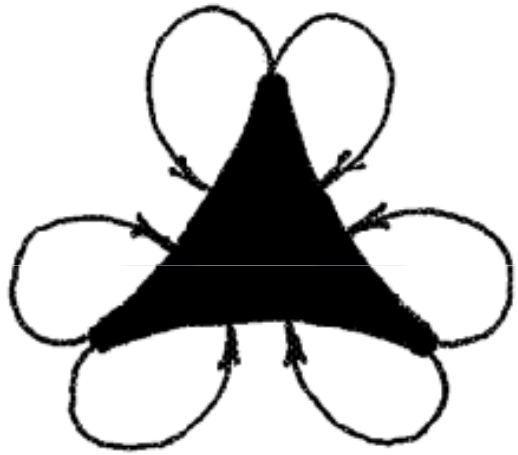


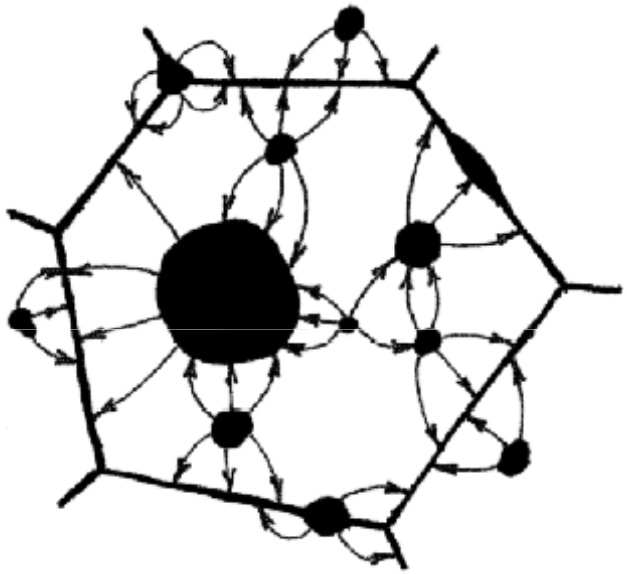

- Mecanismos de transporte de masa:

1. Difusión superficial.
2. Difusión por borde de grano.
3. Difusión en volumen.
4. Fluencia plástica. Mov de dislocaciones bajo σ entre cuello y partícula, sobre todo en partículas muy deformadas
5. Evaporación condensación.

## Mecanismos de transporte de masa

¿Cómo se produce la migración de vacantes?





Desde las zonas agudas a las planas (redondeamiento)

Desde los poros pequeños a los grandes adyacentes y a los BG cercanos

Höganäs AB, PM School, www.hoganas.com

# Tipos de sinterización

## En función de sus parámetros

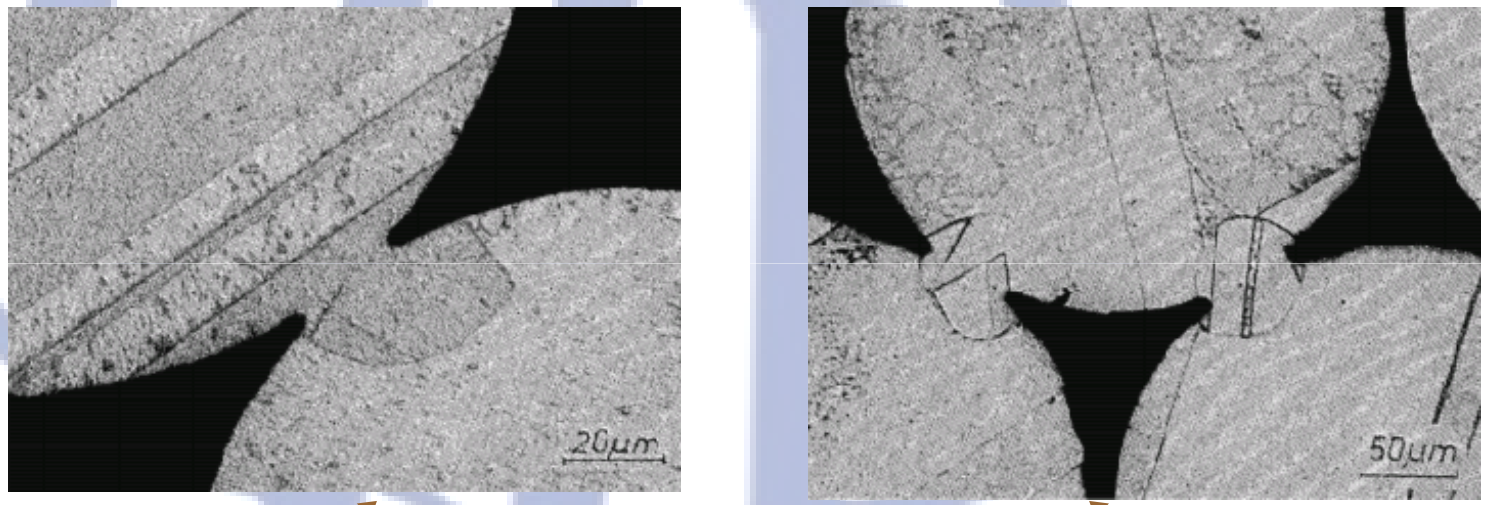
- Estado (líquido, sólido, supersólidus, reactiva)
- Activación de la energía (tamaño de partícula, forma; sistema aleación)
- Temperatura (ALTA T >80% $T_f$)
- Atmósfera (vacío, Endo gas, inerte, $N_2$-$H_2$)
- Presión (atmosférica, presión-asistida)
- Horno (mufla, empujadores, rodillos, cinta, viga galopante)

# Tipos de sinterización

# Tipos de sinterización: Sinterización en estado sólido

**Por difusión de los átomos metálicos**

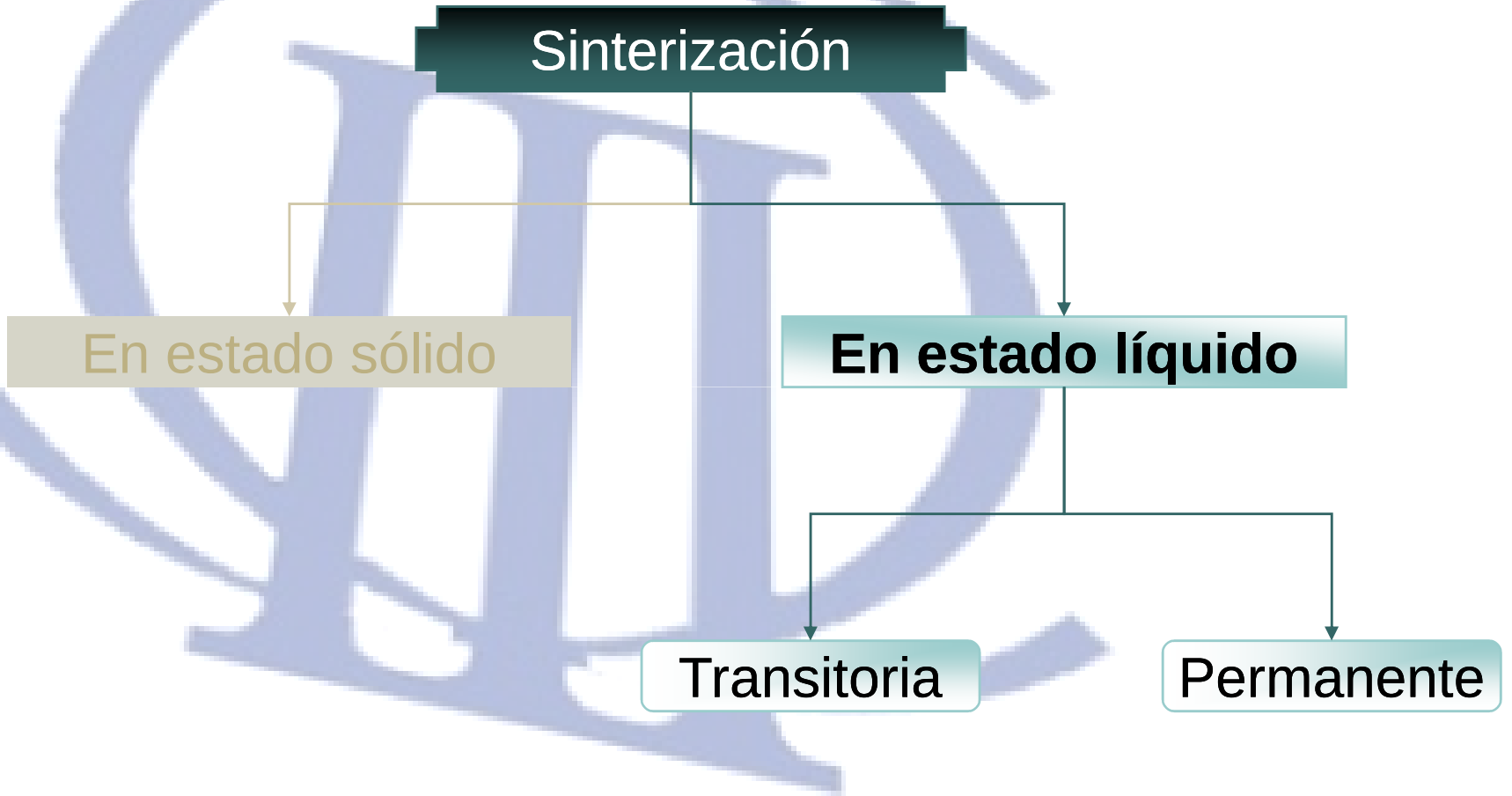
$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}$$



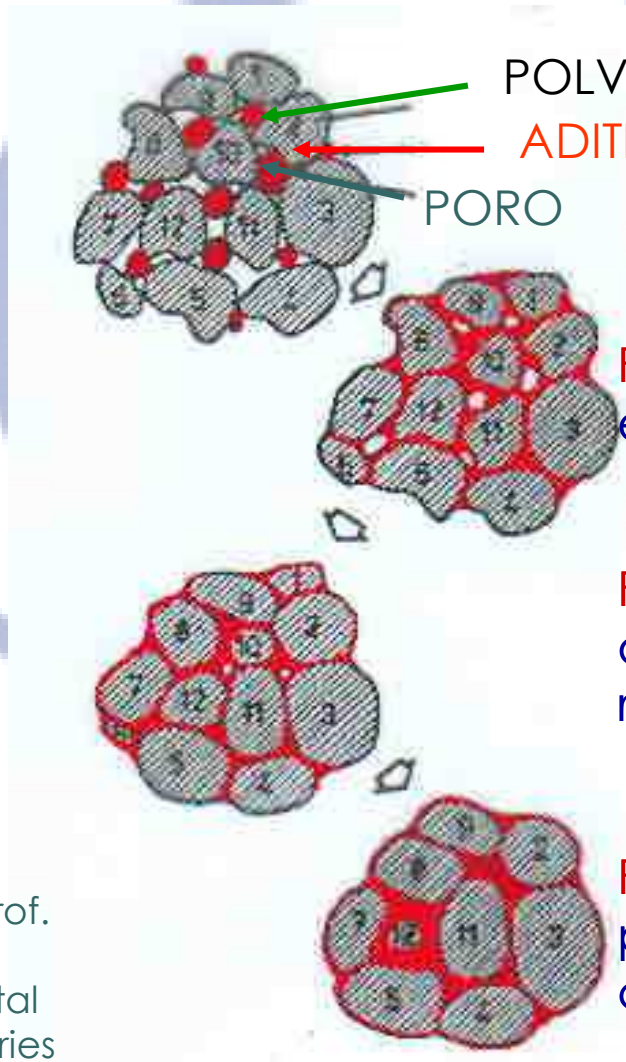

Esferas de Cu

Höganäs AB, PM School, www.hoganas.com

# Tipos de sinterización



# Sinterización con fase líquida




Fase I. Reapilamiento: formación y extensión del líquido.

Fase II. Disolución y reprecipitación: difusión, crecimiento de grano y reapilamiento de formas.

Fase III. Coalescencia: eliminación de poros, crecimiento de cuellos, crecimiento de granos.

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

# Sinterización en fase líquida

## Objetivos

Activación de la sinterización para conseguir densidades más altas
Aleación más homogénea y rápida (Transitoria)

## Propiedades Fase Líquida

Disolución parcial del sólido para ↑ Difusión.
Portador de E.A.

## Limitaciones

Formación de Porosidad Secundaria
Control de la cantidad de fase líquida, que mejore la densificación sin que se pierda la estabilidad dimensional

# Tipos de sinterización: Sinterización con fase líquida transitoria

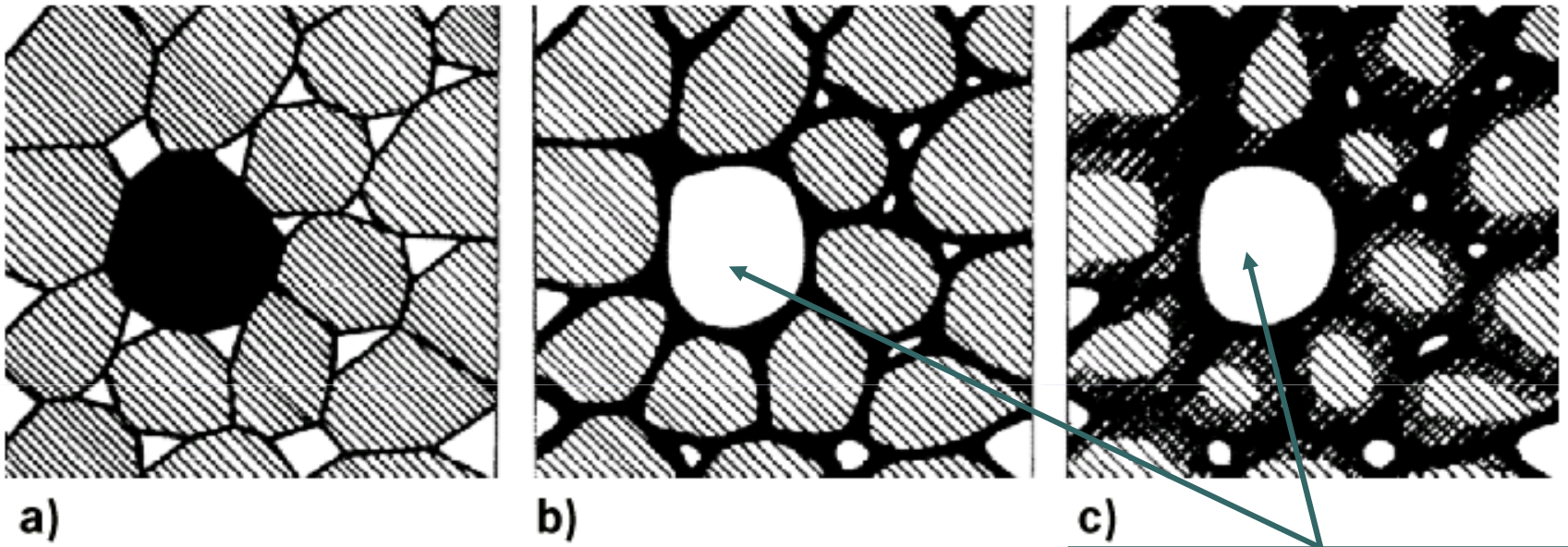
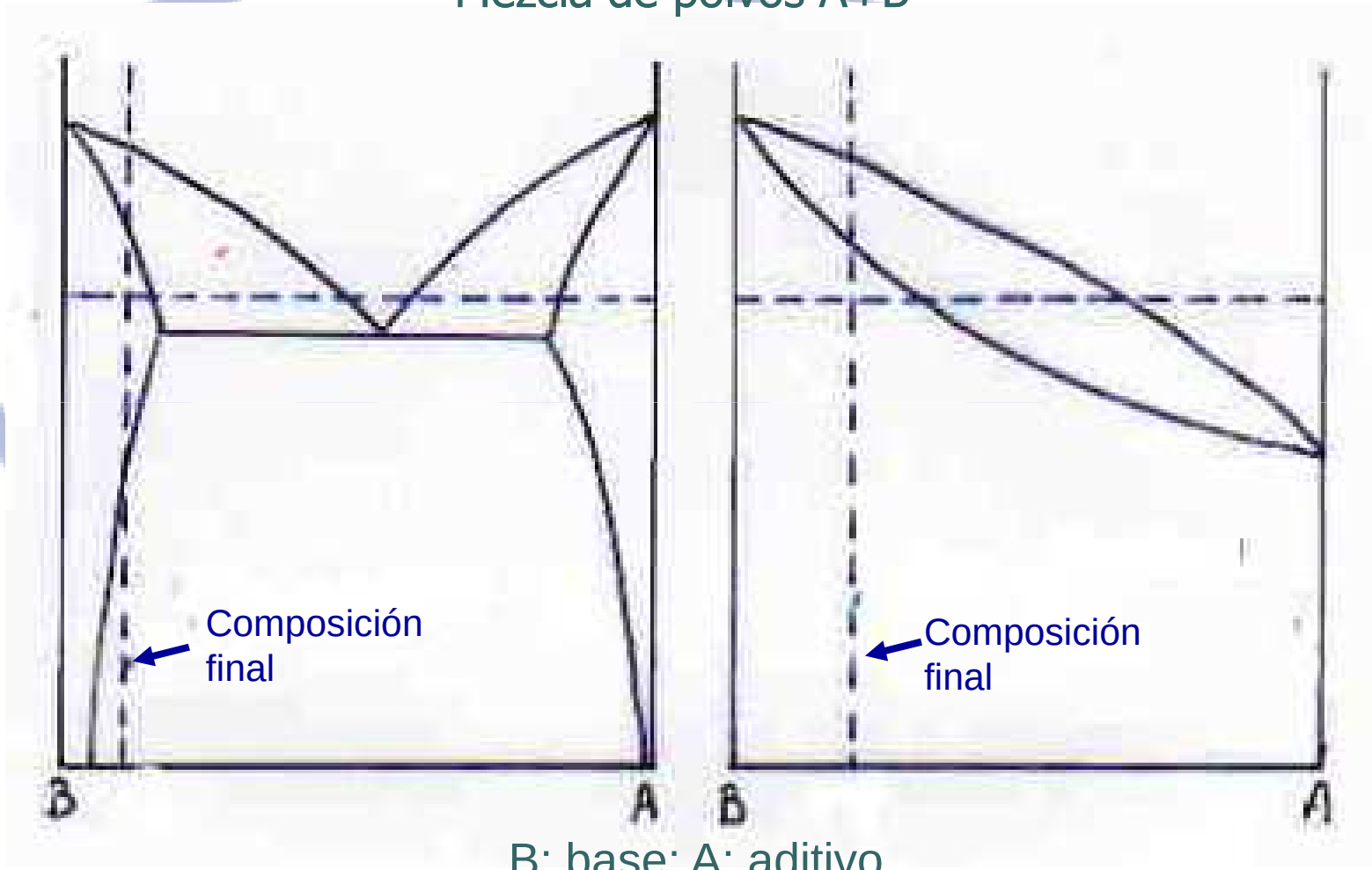



Figure. 6.11. Sintering with a transient liquid phase (schematically);
a) initial heterogeneous powder compact ,
b) one component of the powder mix melts and infiltrates the narrow gaps between the solid particles leaving large pores behind,
c) alloying takes place between liquid and solid phase, and the liquid phase gradually disappears again.

Höganäs AB, PM School, www.hoganas.com

# Tipos de sinterización: Sinterización con fase líquida transitoria

Mezcla de polvos A+B




B: base; A: aditivo

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

# Sinterización con fase líquida: Infiltración

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

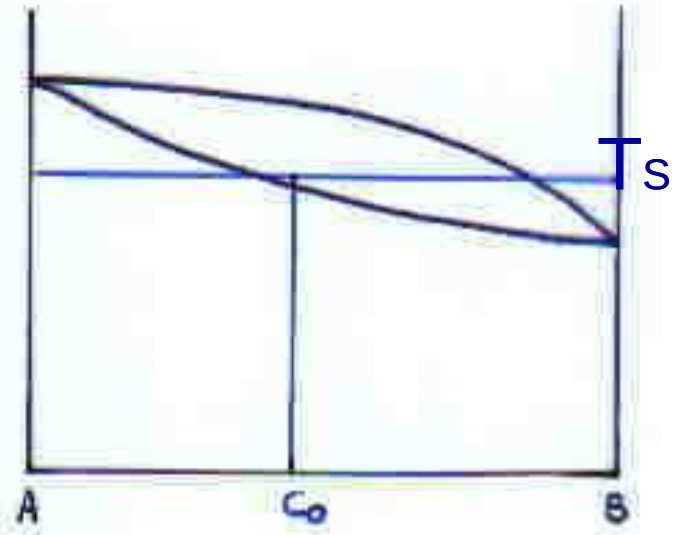
# Tipos de sinterización: Sinterización supersólidus

## T sinterización [$T_{liquidus}$-$T_{solidus}$]

- Proceso de sinterización en sol-liq aplicado a un polvo prealeado dónde la $T_{sinter}$ >$T_{solidus}$ ➔ se nuclea el líquido desde el interior de las partículas.
- La velocidad de solidificación es 15 veces superior que en el estado sólido

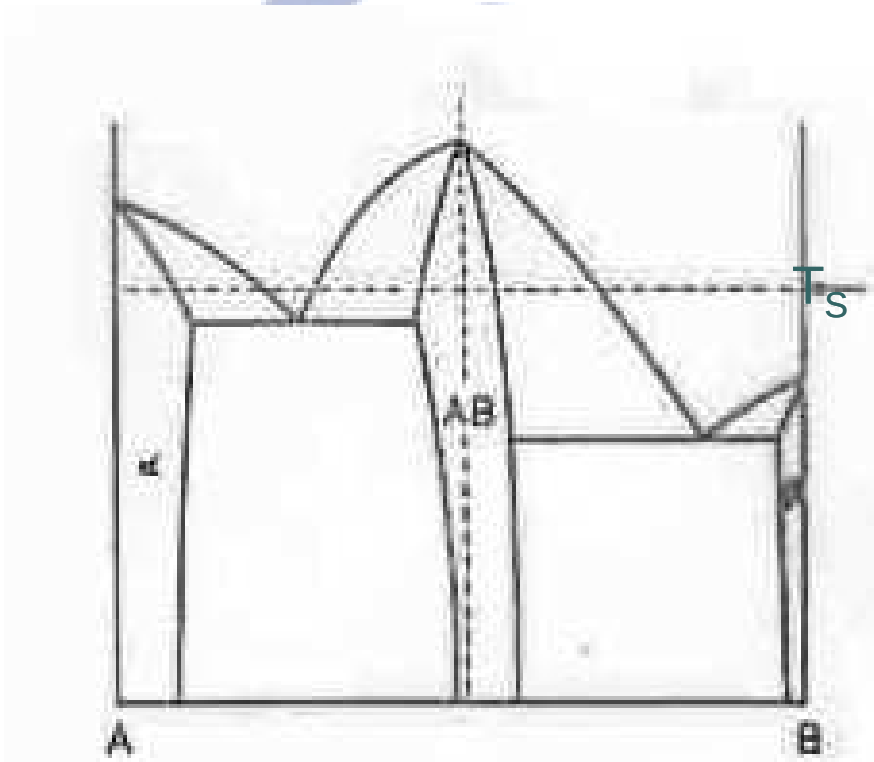
FLUJO LÍQUIDO

DENSIFICACIÓN

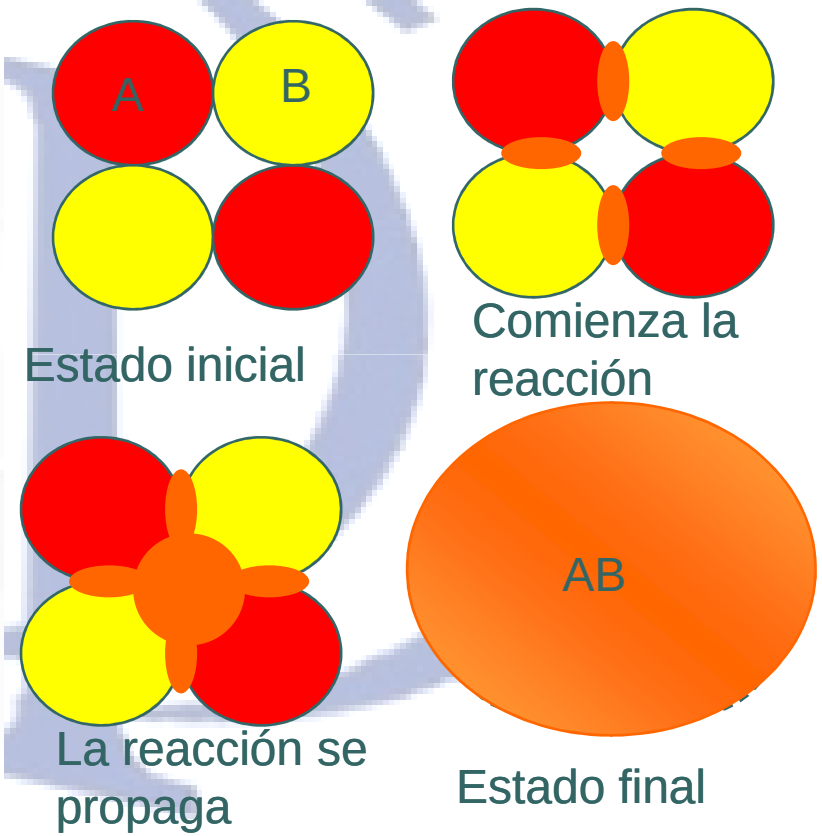



Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

# Tipos de sinterización: Sinterización reactiva




$A + B + T^a \rightarrow AB$



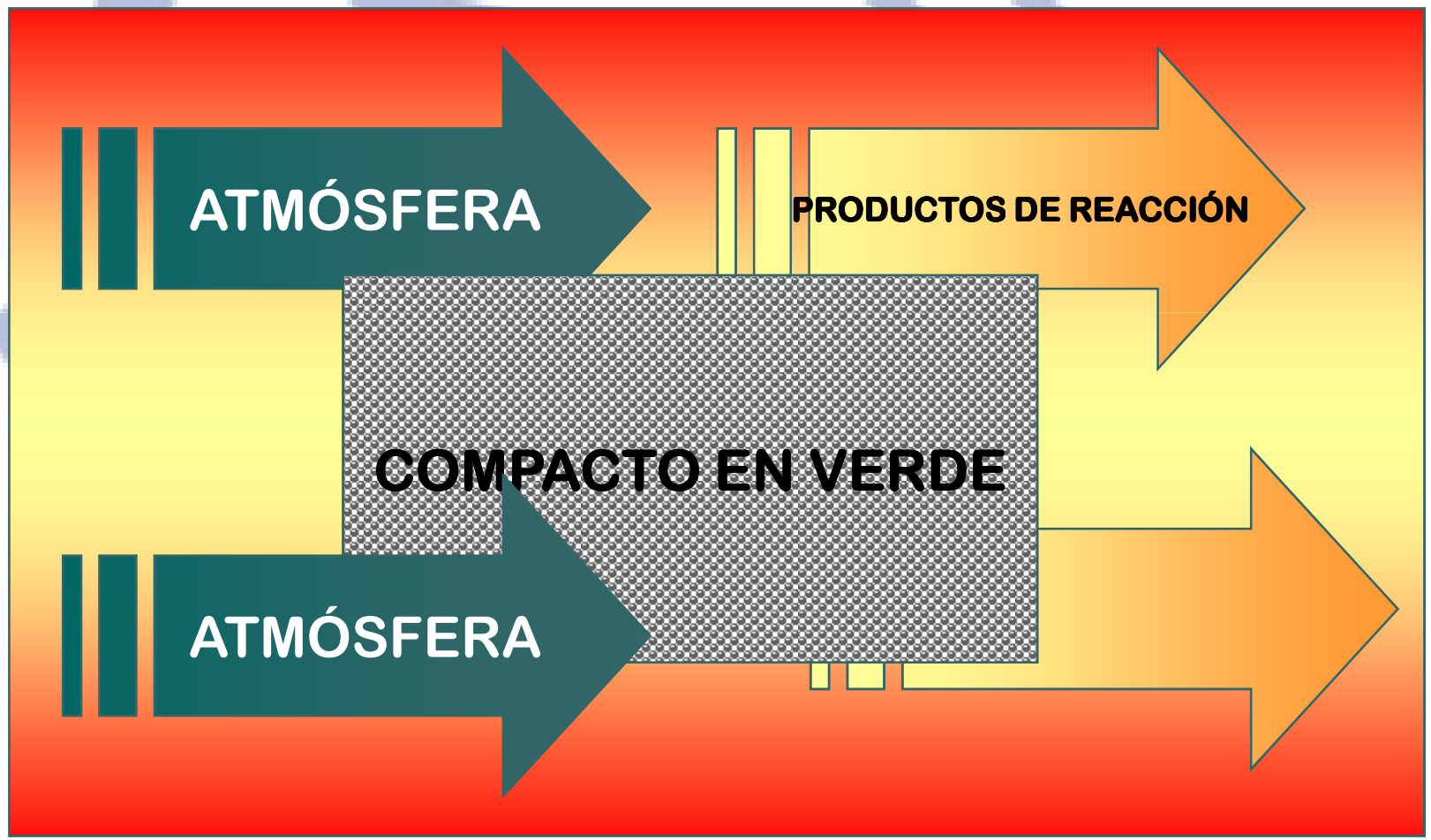

Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)

# Fenómenos que ocurren durante la sinterización

- Unión entre partículas → Cuellos de sinterización
- Formación de la microestructura → Porosidad → Tamaño, Forma
- Formación de la microestructura → Composición → Aleación, Homogeneización
- Variaciones dimensionales

# Tecnología de la sinterización: la atmósfera de sinterización

**Objetivo:** proteger el compacto de la oxidación y reducir óxidos superficiales en las partículas para mejorar los cuellos manteniendo la composición inicial.




"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

## Tecnología de la sinterización: la atmósfera de sinterización, Funciones de la atmósfera

- Facilitar la eliminación del lubricante.
  - Evitar la oxidación y reducir óxidos (zona de quemado).
- Mantener el potencial de carbono
  - Evitar la descarburación y la cementación de la muestra.
- Asegurar una atmósfera inerte o reductora
  - Proteger las piezas en verde de la oxidación
  - Reducir los óxido superficiales en las partículas metálicas
  - Evitar la oxidación en la zona de enfriamiento.
  - Asegurar un purgado seguro para mantenerlo limpio/protegido.
  - Mantener un una cierta presión positiva a la salida del horno para evitar la entrada de aire

**Problema: Control adecuado de la velocidad y dirección del flujo**

# Tecnología de la sinterización: tipos de hornos

## Continuos:

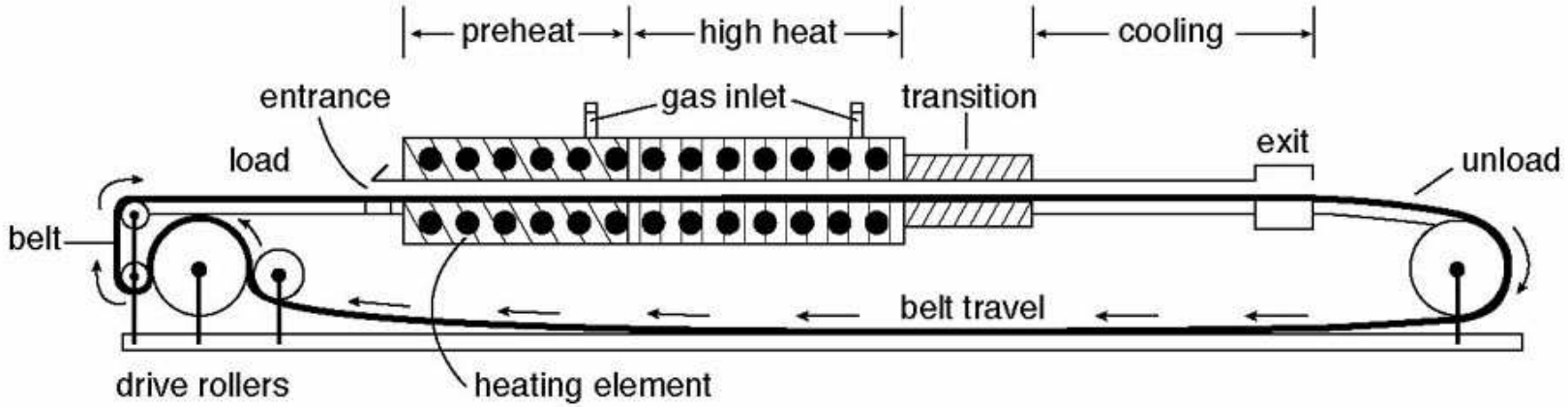
Grandes producciones, atmósfera controlada. Aplicaciones: componentes estructurales, metal duro, cojinetes…..

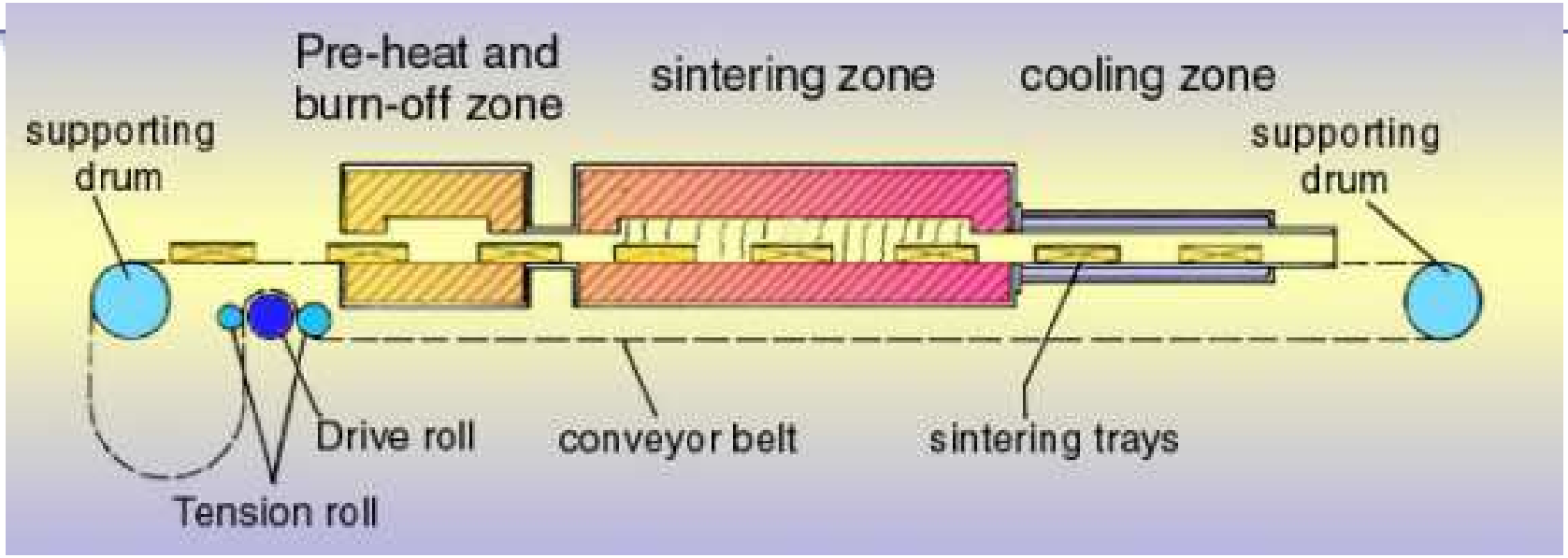
- Cinta
- Empujadores
- Viga galopante
- Rodillos

## Discontinuos:

- Mufla → mejor control atmósfera. Metales refractarios, Carburos cementados
- Vacío → Metales refractarios, aceros inoxidables, aceros de herramientas, Carburos cementados

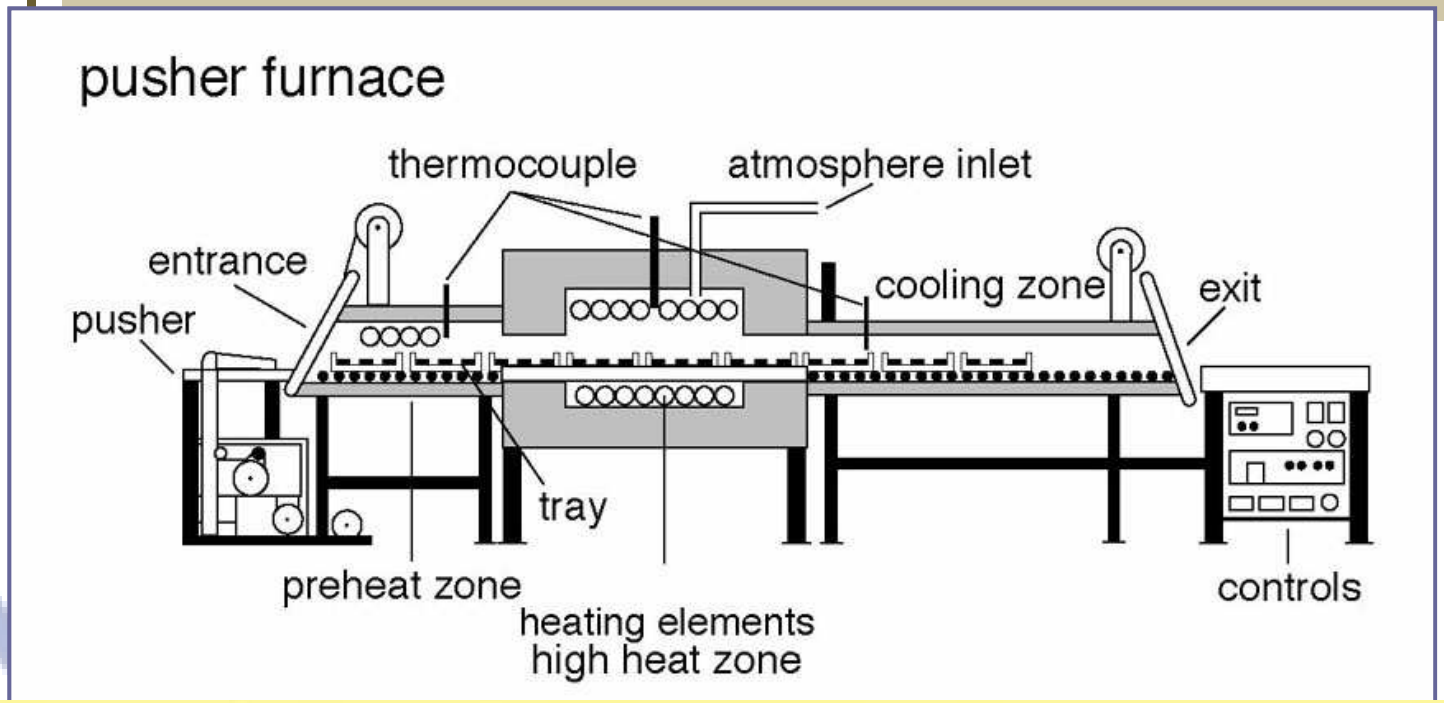
# Tecnología de la sinterización: horno de cinta

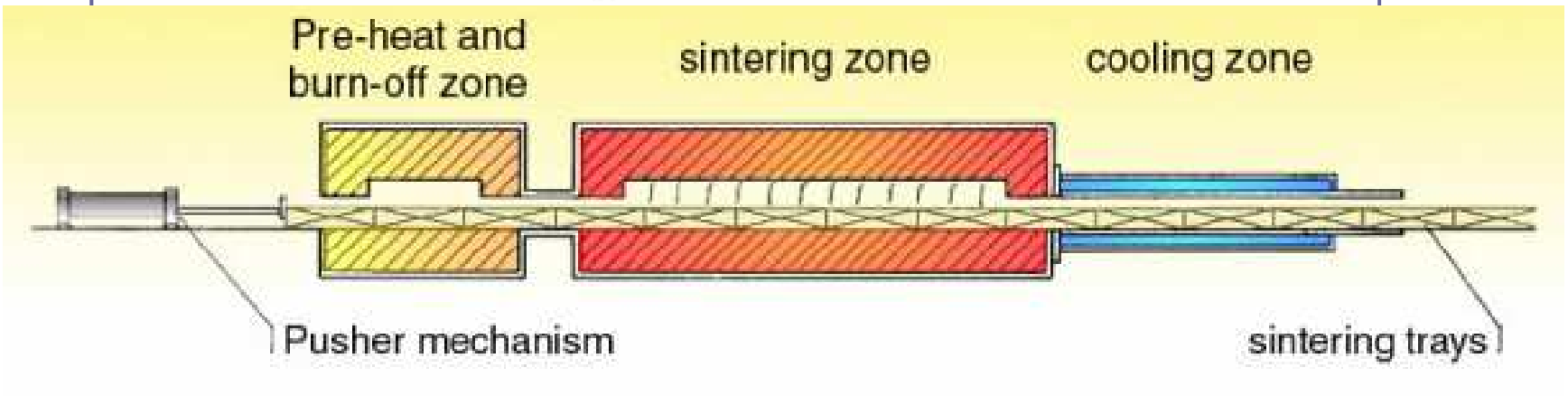



"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

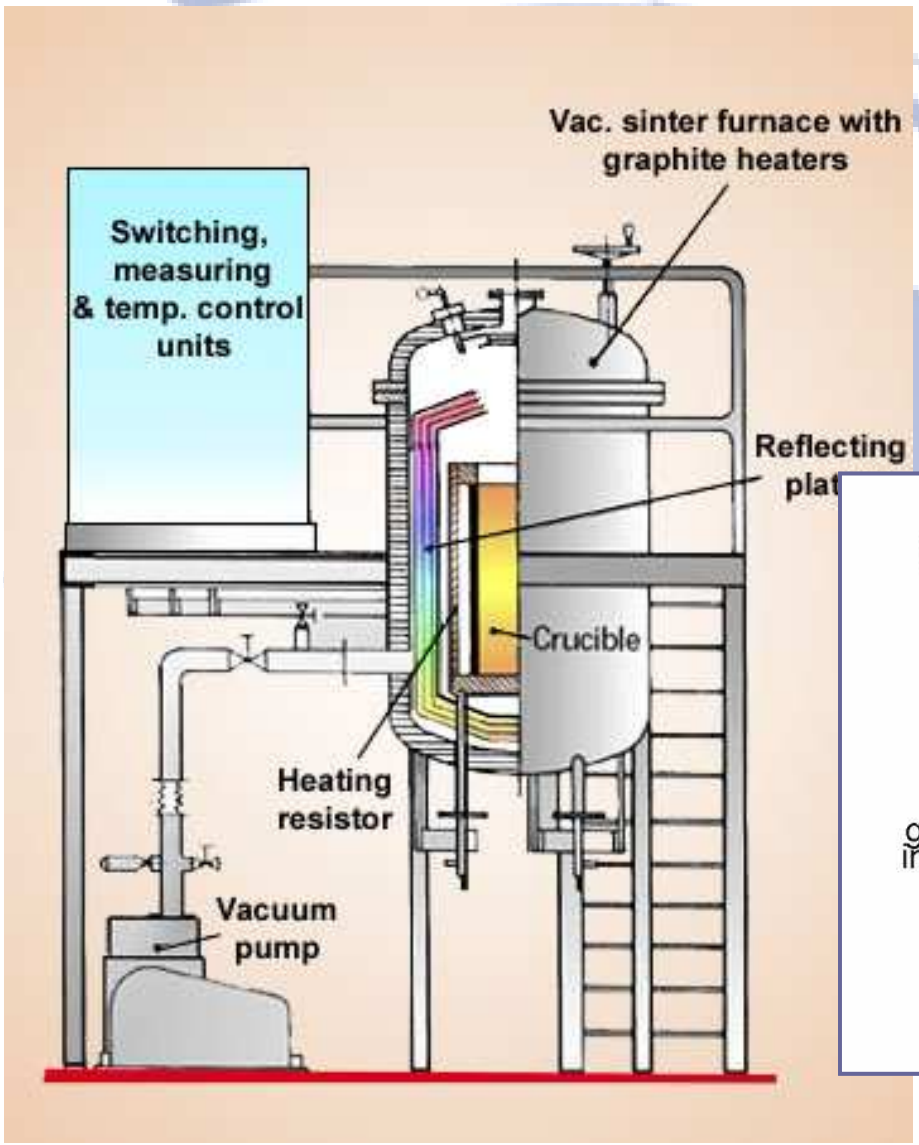
# Tecnología de la sinterización: horno continuo de empujadores

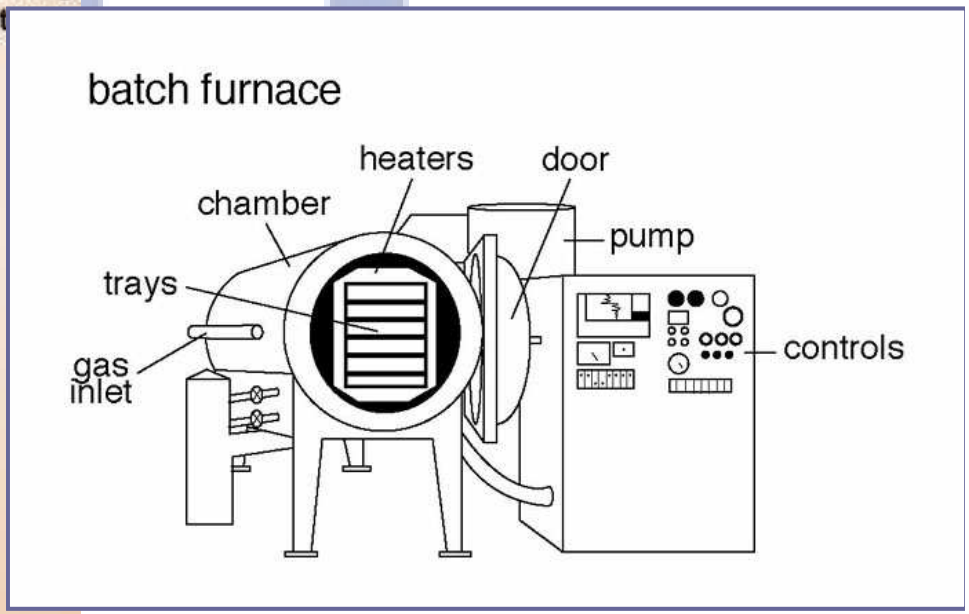



"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

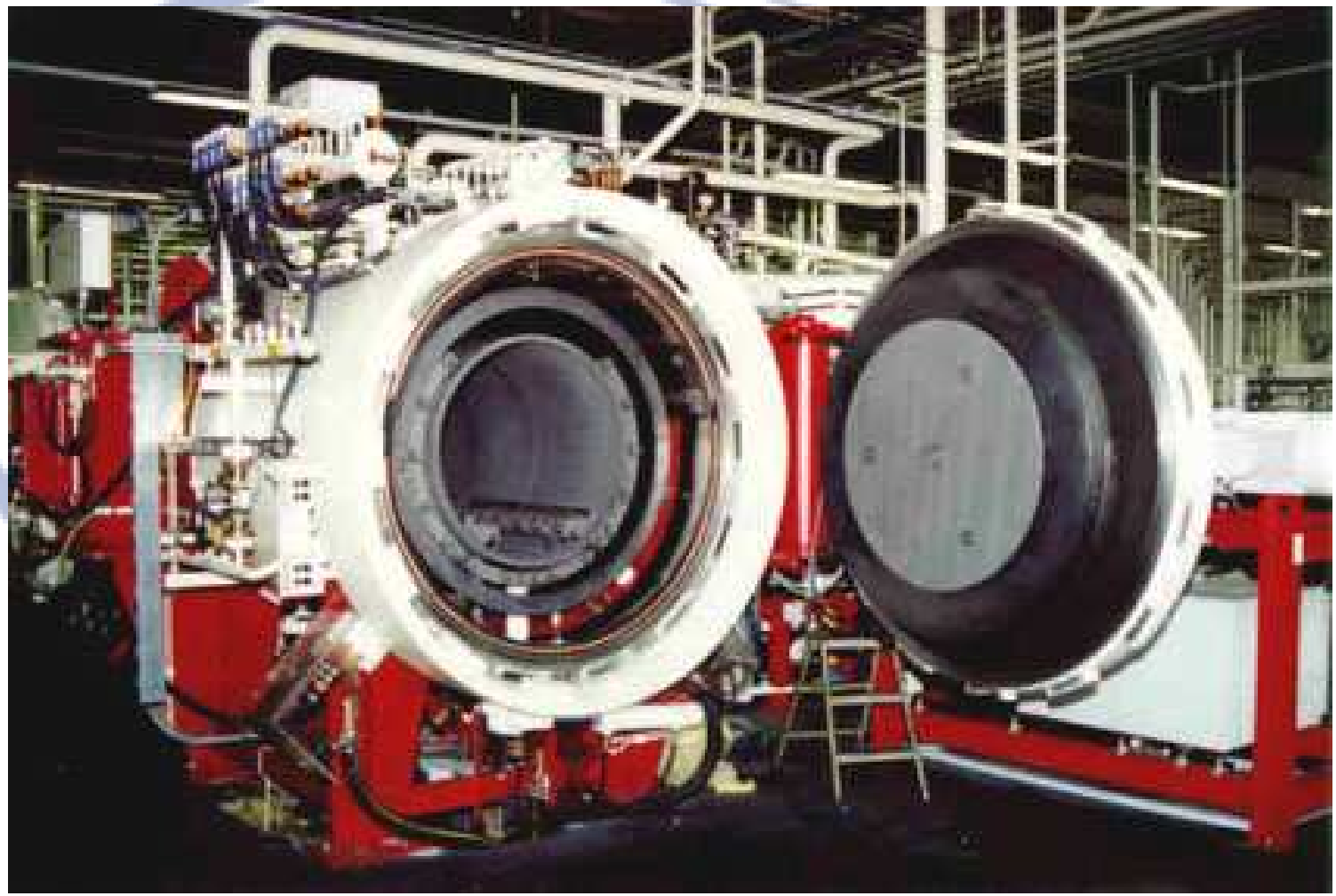
# Tecnología de la sinterización: horno discontinuo de vacío




"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC

# Tecnología de la sinterización: horno discontinuo de mufla



"Powder Metallurgy, materials, processes and applications", European Commission's Leonardo ds Vinci Programme Contract nº EUR/97/2/00202/PI/II.1a/FPC