

2. BASES TEÓRICAS

2.1 DEFINICIÓN DE SINTERIZACIÓN

Es un proceso de transporte de materia activado por la temperatura en una masa de polvos o en un compuesto poroso, en el que disminuye la superficie específica por el crecimiento de contacto entre partículas, contrayéndose el volumen de porosidad, cambiando la geometría de los poros.[1]

También se define como el tratamiento térmico de partículas individuales o de un cuerpo poroso, con o sin aplicación de presión externa, en la cual algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificadas por la reducción de la entalpía libre, en el sentido de las del sistema sin porosidad. A este respecto quedan retenidas las suficientes fases sólidas para asegurar la estabilidad de la forma. [2]

Otra forma de definirla podría ser la cohesión por la acción combinada del calor y la temperatura. [3]

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LA SINTERIZACIÓN

Sus características esenciales son:

- Reducción de la entalpía libre del sistema, que representa la fuerza motriz del proceso de sinterización, debido a: [2]
 - Disminución del área específica debido a la iniciación y/o crecimiento de los contactos.
 - Reducción del volumen de poros y de su superficie.
 - Eliminación de los estados de no equilibrio de la red.
- La existencia de fase líquida solamente en el grado en que deja tras de sí una parte sólida esencial. [2]

El objetivo primordial de la sinterización es la eliminación de la porosidad. Un material sinterizado tiene importantes propiedades análogas al material compacto sin porosidades, incluso se pueden conseguir materiales prácticamente exentos de porosidades, evitando el crecimiento del grano demasiado rápido y grueso.

Mediante la reacción de sinterización se consigue una igualación de presiones de vapor, o la supresión de las zonas que contienen exceso de vacantes como resultado de los desplazamientos de átomos.

2.3 ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN

Se distinguen tres etapas durante la misma: [1]

1. Crecimiento de los cuellos de enlace.
2. Densificación y crecimiento de grano.
3. Fase final con espacio de poros cerrado.

Durante la primera fase ocurre una disminución de energía, sin apenas cambio dimensional. En la segunda fase se produce una red coherente de poros, lo que provoca que sea la etapa donde se produce un mayor cambio dimensional y la mayor parte de la densificación. En la última etapa los poros aislados adquieren una esfericidad cada vez mayor, produciéndose una mayor densificación, y una disminución de la porosidad en la mayoría de los casos.

2.4 PROBABLES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIAL EN LA SINTERIZACIÓN

1. **Mecanismo de adherencia:** aparece en cualquier tipo de contacto, aunque su relevancia no es destacable, exceptuando en el caso de sinterización por impacto. [2]
2. **Restauración y recristalización:** son incapaces de producir un proceso de sinterización por si solas, pero tienen importancia porque aparecen en polvos con grandes deformaciones y también durante el crecimiento de grano. [2]
3. **Proceso de evaporación y recondensación:** es un proceso que puede llegar a ser el dominante durante la sinterización en algunos casos, aunque el problema que tiene es que no produce contracción alguna. [2]
4. **Proceso de difusión superficial:** produce el redondeo de las superficies externas e internas de los poros, apareciendo preferentemente a bajas temperaturas debido a la baja energía de activación que requiere. Al producirse no provoca ni densificación ni contracción de los poros. [2]
5. **Proceso de difusión por límites de granos:** este mecanismo implica la existencia de contracción, aunque esta no puede ser explicada solamente por la aplicación del mismo. [2]
6. **Proceso de difusión merced a un mecanismo de vacantes:** controla los procesos de difusión en función de la disposición geométrica de las fuentes y los sumideros de vacantes. [2]

2.5 SHRINKAGE O CAMBIO DIMENSIONAL

Durante un proceso de sinterización se produce el llamado *shrinkage* o cambio dimensional, que consiste en la contracción de la pieza. Para que se produzca, en teoría, los límites de grano deben ser los sumideros más importantes del flujo de vacantes, aunque se han observado casos en los que se ha producido contracción en ausencia de límites de granos.

Debido a la complicada geometría de las partículas y a la disposición de los poros, resultante de la forma irregular y al mayor estado de actividad existente en los polvos reales con respecto a los de los modelos, la predicción teórica de la contracción y propiedades del sinterizado en función de la temperatura, el tiempo, la densidad en verde, etc. se hace prácticamente imposible. Para acercarnos en las predicciones teóricas a la realidad, se han ido exponiendo una serie de modelos y formulas, resultado de estudios experimentales parte de las cuales se expondrán aquí.

En primer lugar, antes de ver el cambio dimensional general se va a ver el caso particular de la contracción de poros en función del mecanismo de difusión, ya que en el se basan algunas de las formulas que se aplican a la contracción del material en general. Kuczynski explicó cuantitativamente la contracción de los poros mediante un mecanismo de difusión por medio de la siguiente (1 [4], la cual ha sido confirmada experimentalmente:

$$r_0^3 - r^3 = \frac{3\gamma V_0}{RT} * D_v t \quad (1)$$

Basándose en la (1) aparecen varias formulas para distintos casos, en los que la sinterización es isoterma. Coble suponiendo al borde de grano como sumidero de vacantes y el modelo esfera-esfera, da la Ecuación (2. [5]

$$\frac{\Delta l}{l_0} = - \left(2 \frac{\gamma D_v V_0}{RT a^3} \right)^{0.5 t^{1/2}} \quad (2)$$

Con las mismas condiciones que Coble, Kuczynski junto con Ichinose dedujeron la Ecuación (3. [6]

$$\frac{\Delta l}{l_0} = - \left(\frac{\pi \gamma D_v V_0}{3 \sqrt{2} RT a^3} \right)^{0.5 t^{2/3}} \quad (3)$$

: Ecuación de Kuczynski e Ichinose.

Para el modelo esfera-esfera y la superficie de la partícula como sumidero de vacantes en sinterización isoterma, la (3 se modifica, obteniendo como resultado la Ecuación (4. [6]

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 0 \quad (4)$$

Por otra parte, Kingery y Berg partiendo de la formula de Kuczynski determinaron para el primer caso, es decir suponiendo el borde de grano como sumidero de vacantes, el modelo esfera-esfera y la sinterización isoterma, la Ecuación (5. [7])

$$\frac{\Delta l}{l_0} = - \left(10\sqrt{2} \frac{\gamma D_v V_0}{RT a^3} \right)^{0.4} t^{2/5} \quad (5)$$

Y para el segundo caso, es decir para el modelo esfera-esfera y la superficie de la partícula como sumidero de vacantes en sinterización isoterma, el resultado es la Ecuación (6. [7])

$$\frac{\Delta l}{l_0} = - \frac{n}{8} \left(40 \frac{\gamma D_v V_0}{RT a^3} \right)^{0.8} t^{4/5} \quad (6)$$

En el caso de que los contactos no fueran circulares, el acercamiento transversal en el caso isoterma, según Bockstiegel, cumple la relación de proporcionalidad recogida en la Ecuación (7. [8])

$$\frac{\Delta l}{l_0} \propto t^{\frac{2}{\alpha\beta+1}} \quad (7)$$

Estas formulas no son aplicables en el caso de largos periodos de tiempo y largos intervalos de temperatura, siendo necesaria algo más que una simple ley exponencial. Para solucionar esto Johnson y Cutler establecieron modificaciones de las leyes exponenciales, suponiendo que los contactos son puramente circulares. Obteniendo la (8 [9]) para la sinterización isoterma, una vez que ha dejado la sinterización no ideal de la primera fase.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \left(K \frac{\gamma D_v V_0}{RT a^p} \right)^m \cdot t^m \quad (8)$$

Los valores de las constantes de la ecuación se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores de las constantes de la ecuación de Johnson y Cutler.

Constantes	K	p	m
Difusión de volumen	$31/\pi^2$	3	0.46
Difusión de límites intergranulares	$30b/7\pi$; siendo b el espesor de los límites intergranulares.	4	0.31

También se puede plantear una ecuación de contracción basada en constantes empíricas, tal como se recoge en la Ecuación (9. [10])

$$(\Delta l + \beta)^n = l_0 \cdot K \cdot (t - t_s) + \beta^n \quad (9)$$

La Ecuación (9) contendrá tres constantes empíricas y unos valores de n, que serán los siguientes:

- Difusión en límites intergranulares: $n = 3.13$.
- Difusión en volumen: $n = 2.08$.

Pines postula una ley general de la contracción en el caso isoterma de la siguiente forma:

$$l(t) = m(T) + n(T)\sqrt{t} \quad (10)$$

En la Ecuación (10 [11], $m(T)$ es la contracción en el precalentamiento inicial o cualquier otra precontracción.

Torkar, Oel e Illigen, partiendo de la cinética de reacción en la cual la disminución de la porosidad se considera como un intercambio de material de una reacción química de enésimo orden, obteniendo la Ecuación (11. [12])

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \left[A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot t \right]^n \quad (11)$$

La Ecuación (12 [5] recoge la ecuación de contracción, por Thumler y Thoma obtenida al representar la contracción mediante leyes exponenciales.

$$\log \frac{\Delta l}{l_0} = \log K + n \log t \quad (12)$$

En la Ecuación (12, $n = f(\text{material, relación de mezcla, temperatura})$.

La Ecuación (13 [13] recoge la ecuación de contracción de óxidos de Morgan y Welch.

$$\frac{dl}{dt} = -Kt \quad (13)$$

De la ecuación de la Ecuación (13, la variable K está determinada por la Ecuación (14.

$$K = K_0 \cdot \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (14)$$

Las condiciones de aplicación de la ecuación de óxidos de Morgan y Welch son las siguientes:

- $T < 1400^\circ \text{C}$.
- Diferentes grados de porosidad.
- t grande.
- K constante.

Aspectos generales del cambio dimensional desde el punto de vista meramente cualitativo:

- Está controlado por la densidad en verde, el tamaño de las partículas, la composición y la homogeneidad de la mezcla, en caso de que la haya.
- El cambio dimensional es mayor si se produce solo difusión volumétrica, que si esta se combina con la difusión superficial, ya que este solo depende de la difusión volumétrica.
- En los polvos finos la contracción es mayor que en los polvos gruesos.
- En los polvos gruesos se produce un predominio de la difusión superficial por la lejanía del sumidero más próximo.
- A mayor actividad superficial, menor temperatura de sinterización y mayor contracción.
- La forma de fabricación de los polvos influye en la contracción.
- Si existe compresión hay distinta contracción en función de la dirección, produciéndose por lo tanto un cambio dimensional de forma anisótropa, aunque esto no solo se produce en caso de compresión, también puede aparecer debido a la gravedad o a la forma de los poros.

2.7 DENSIFICACIÓN Y POROSIDAD

Junto con el cambio dimensional, durante la sinterización se producen dos importantísimos fenómenos que son la densificación y la eliminación de la porosidad. Estos dos van asociados y al disminuir la porosidad aumenta la densidad a su vez.

Ahora vamos a ver unas características generales de la densificación:

- La mayor parte de la densificación se produce al comenzar el desplazamiento del límite intergranular a partir del puente de enlace, es decir desde el momento en que es posible que se produzca el crecimiento de grano a través de las partículas individuales de los polvos. [2]
- El acortamiento de las trayectorias de difusión al sumidero más próximo o al canal de cortocircuito es de efecto decisivo en la densificación. [2]
- Los factores numéricos de la ecuación de densificación dependen solamente, hasta un pequeño grado, de la forma de los granos. [2]
- La energía de activación para el crecimiento de grano es la misma que la de la densificación, pero no tiene nada que ver con la del material sin porosidad. [2]
- El crecimiento de grano y la densificación se controlan mutuamente. [14]
- La densidad total aumentará con la densidad en verde, aunque la densidad en verde aumenta con el tamaño de las partículas y esto hace disminuir la densidad final, luego hay que elegir entre mayor densidad en verde o menor tamaño de grano, dando mejores resultados de densidad un grano menor. [15]
- En caso de que haya varios tamaños de partículas distintos, entonces en caso de bajas temperaturas y cortos tiempos de sinterización, la densidad en verde es dominante a la hora de obtener la densidad final, si el tiempo es largo o la temperatura es alta, entonces lo fundamental es el tamaño de grano. [15]
- Las densidades mayores se obtienen a mayor tiempo de sinterización y mayor temperatura. [15]
- La densificación puede inhibirse en caso de que haya un crecimiento excesivo de granos, que ocurra una separación de los límites de grano con los poros o que se produzca un aumento del tamaño de los poros. [15]
- La densificación es más rápida cuanto menor es el tamaño del grano. [15]
- Se hay inertes en el polvo, se disminuye la densificación y aumenta el tiempo de sinterización. [15]

Procedemos ahora a cuantificar la disminución de la porosidad, para ello suponemos que los granos son de tamaño y forma uniforme, como tetradecaedros, y a lo largo de los bordes de estos cuerpos se encuentran poros de forma cilíndrica, suponiendo que los límites intergranulares sean sumideros de vacantes. De esta forma se obtienen la Ecuación (15 [16] y la Ecuación (16. [17]

$$P = P_0 - K'' \frac{D_v \gamma V_0}{RT} \ln \frac{t + K'''}{t_0 + K'''} \quad (15)$$

En el caso en el cual d fuera mucho menor al diámetro inicial, la Ecuación (15) se modificaría resultando la Ecuación (16).

$$P = P_0 - K \cdot \frac{D_v \gamma V_0}{RT} \ln \frac{t}{t_0} \quad (16)$$

Estas ecuaciones no son válidas en el caso de que haya grandes proporciones de poros cerrados o granos sumamente gruesos.

La porosidad debe disminuir siempre, aunque hay casos que hay que evitar en los que esta puede aumentar, que son los siguientes:

- Cuando se produce un fundido o reacción de elementos, al calentar a la temperatura de sinterización.
- Cuando hay gas retenido.

REFERENCIAS

¹ F. Thümmler and R. Oberacker.

Introducción to powder metallurgy.

² F. Thümmler and R. Oberacker.

El proceso de sinterización.

³ Y. Wanibe and T. Itoh.

New quantitative approach to powder technology.

⁴ P. Schawarzopf y otros.

Powder Metallurgy. New Cork (1947).

⁵ R.L. Coble.

J. AMER. Ceram. Soc. 41(1958).

⁶ H. Ichinose y G. C. Kuczynski.

Acta Met. (1962).

⁷ W.D. Kingery y M. Berg.

J. Appl. Physics, 26 (1955).

⁸ F. Thümmler.

Fortschritte der Pulvimetallurgie, Berlín, Vol. 1 (1963).

⁹ J. Frenkel.

J. Physics (URSS), 9 (1945).

-
- ¹⁰ H. G. Crone y J. H. McKee.
Brit. Coal Utilisation Research Assoc. Monthly Bull., 14 (1950).
- ¹¹ M. Eudier.
Bull. Soc. Franç. Minéral Crist., 77 (1954).
- ¹² J. A. Hedvall.
Ceramic age, 65 (1955).
- ¹³ R. L. Coble.
Kinetics of High-Temperature Processes, New Cork (1959).
- ¹⁴ J. R. MacEwan.
J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962).
- ¹⁵ R. M. German.
Sintering Theory and Practice.
- ¹⁶ T. J. Gray.
The Defect Solid State. New York y London. (1957).
- ¹⁷ R. A. Andrievsky.
Voprosy Poroshkovoi Met. Prochnosti Materialov, Kiev (1958).