

Tesis de Posgrado

Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido

Ozols, Andrés

1998

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ozols, Andrés. (1998). Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3067_Ozols.pdf

Cita tipo Chicago:

Ozols, Andrés. "Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3067_Ozols.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

**Producción y Caracterización de Polvos Metálicos
Obtenidos por Atomización y Enfriado Rápido**

Por
Andrés Ozols

Director: Dr. Hugo Sirkin

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Facultad de Ingeniería
de la Universidad de Buenos Aires



FCE y N BIBLIOTECA

3 967

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Física
Noviembre 1998



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Producción y Caracterización de Polvos Metálicos Obtenidos por
Atomización y Enfriado Rápido
por
Lic. Andrés Ozols

Director: Dr. Hugo Sirkin

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Buenos Aires

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas

Noviembre de 1998

Índice		Pág.
<i>Capítulo 1</i>	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Referencias	2
<i>Capítulo 2</i>	ATOMIZACIÓN	
2.1	Pulvi metalurgia	1
2.2	Producción de metal en polvo	2
2.2.1	Molienda	2
2.2.2	Proceso químico	2
2.2.3	Reducción de estado sólido	3
2.2.4	Electrólisis	3
2.2.5	Atomización	3-4
2.2.5.a	Atomización gaseosa	4-5
2.2.5.b	Atomización líquida	5-6
2.2.5.c	Atomización gaseosa y líquida	6
2.3	Atomización centrífuga	6
2.3.1	Copa o disco giratorios	6-7
2.3.2	Electrodo giratorio	7-8
2.4	Referencias	8-10
<i>Capítulo 3</i>	TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ALEACIONES ATOMIZADAS	
	Introducción	1
3.1	Muestreo de metales en polvo	1-2
3.2	Colección y preparación de una muestra representativa	2
3.3	Tamaño de partículas y distribución de tamaños	3-4
3.3.1	Método de separación	4-5
3.3.2	Método de sedimentación	6
3.3.3	Métodos de conteo	6
	a) Radiación láser	6-8
	b) Métodos metalográficos	8-9
3.4	Análisis de la forma de las partículas	9
3.4.1	Análisis cualitativo y cuantitativo por microscopía electrónica de barrido	9-10
3.5	Análisis de la estructura de solidificación de partículas	10
3.6	Análisis químico de metales en polvo	11
3.6.1	Microanálisis	11-12
3.7	Análisis de la estructura cristalina	12-13
3.8	Referencias	14
<i>Capítulo 4</i>	DESARROLLO DEL EQUIPO DE ATOMIZACIÓN	
4.1	Introducción	1
4.2	Elección de la técnica de atomización	1-2
4.3	Prototipo I: copa giratorio	2-4
4.3.1	Mejoras de diseño	5
	A Cámara de atomización	5-6
	B Sistema de refrigeración	6-7
4.4	Prototipo II	7-10
4.4.1	Mejoras al prototipo II	10-12

4.5	Prototipo III: electrodo giratorio	12
4.5.1	Sistema de fusión	13-14
4.5.2	Electrodo consumible	14
4.5.3	Cámara de atomización	14
4.5.4	Sistema de vacío	15
4.5.5	Sistema de rotación	15
4.5.6	Sistema de extracción del polvo	15
4.6	Operación del equipo	15-18
4.7	Referencias	19

TRABAJO de MODELIZACION

<i>Capítulo 5</i>	PROCESOS de TRANSFERENCIA de CALOR	
5.1	Tecnologías de solidificación rápida	1
5.2	Problema de enfriamiento de gotas	2-4
5.3	Crecimiento dendrítico	4-5
5.4	Modelo Newtoniano	6-7
5.4.1	Velocidad de enfriamiento media	7-10
5.4.2	Evolución térmica	10-11
5.4.3	Evolución entálpica	11-13
5.5	Velocidad de crecimiento del cristal	13-14
5.6	Sistema de ecuaciones de transferencia de calor y crecimiento de fase sólida	14
5.6.1	Resolución numérica	15-19
5.6.2	Discusión	20
5.7	Espaciado dendrítico secundario y la velocidad de solidificación	21-23
5.7.1	Discusión	23
5.8	Conclusiones	24-25
5.9	Referencias	25-26

TRABAJO EXPERIMENTAL

<i>Capítulo 6</i>	MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS	
6.1	Introducción	1
6.2	Procedimiento experimental	1-2
6.3	Resultados	3
6.3.1	Formación directa de gota (FDG)	3-4
6.3.2	Desintegración de ligamento (DL)	5-7
6.3.3	Desintegración de film (DF)	8
6.4	Discusión	9
6.4.1	Formación directa de gota	9-11
6.4.2	Desintegración de filamento	11-12
6.4.3	Mecanismos de atomización	13-16
6.4.4	Diagrama de colisión y coalescencia	16-17
6.5	Conclusiones	17
6.6	Referencias	18

<i>Capítulo 7</i>	ALEACIONES BASE HIERRO	
7.1	Introducción	1-2
7.2	Diagrama de Fases en el Sistema Fe-Mn-Al	3-4
7.3	Referencias	4-5

<i>Capítulo 8</i>	ATOMIZACIÓN DE ALEACIONES BASE HIERRO	
8.1	El ensayo del equipo	1
8.1.1	El desarrollo de aleaciones	1
8.2	Preparación de los electrodos	1
8.2.1	Electrodos de acero inoxidable	1-2
8.2.2	Electrodos de Fe-Mn-Al	2-3
8.3	Condiciones de atomización	3-4
8.4	Análisis de la aleación colada y de los polvos metálicos	5
8.4.1	Microestructura de los electrodos	5-11
8.4.2	Microestructura de los polvos	12-16
8.5	Discusión	17-19
8.6	Conclusiones	19
8.7	Referencias	20
<i>Capítulo 9</i>	ALEACIONES BASE COBALTO	
9.1	Introducción	1-2
9.2	Diagramas de fases del sistema Co-Cr-W-C	2-5
9.3	Influencia de las condiciones de solidificación sobre la microestructura	5-6
9.4	Referencias	7
<i>Capítulo 10</i>	ATOMIZACIÓN DE ALEACIONES BASE COBALTO	
10.1	Selección de la aleación	1
10.2	Preparación de los electrodos	1-2
10.3	Condiciones de atomización	2
10.4	Análisis de la aleación colada y de los polvos metálicos	2-4
10.4.1	Microestructura de los electrodos	4-5
10.4.2	Fases del material colado	6-7
10.4.3	Tamaño y forma de los polvos atomizados	7-8
10.4.4	Segregación de los polvos	8-9
10.4.5	Composición química del material colado y del polvo	10-11
10.4.6	Distribución de fases en las partículas	11-12
10.5	Discusión	12-14
10.6	Conclusiones	14-15
10.7	Referencias	16-17
<i>Capítulo 11</i>	ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN DE PARTÍCULAS	
11.1	Introducción	1-2
11.2	Procedimiento Experimental	2-3
11.3	Método de Cálculo	3-4
11.4	Resultados	4
	a Región Periódica	4-6
	b Análisis de las aleaciones	6-7
11.5	Discusión	7
11.6	Conclusiones	7-8
11.7	Referencias	8
<i>Capítulo 12</i>	CONCLUSIONES	1-4

12.1	Referencias	4
Apéndice A	PULVI METALUGIA	
A.1	Ventajas del proceso pulvimetalúrgico	1
	Grupo 1: Metales refractarios	1
	Grupo 2: Materiales compuestos	1
	Grupo 3: Materiales porosos	2
	Grupo 4: Piezas estructurales (o mecánicas)	2
	Grupo 5: Aleaciones especiales de prestaciones elevadas	2
A.2	Aplicaciones de los polvos metálicos	2-4
A.3	Referencias	4
Apéndice B	ESPECTROS DE RAYOS X DE ALEACIONES BASE HIERRO	
B.1	Polvos de Acero AISI 304	1
B.2	Polvos de Acero AISI 308	2-3
B.3	Polvo de acero AISI 310	3-4
	ALEACIONES Fe-Mn-Al-C-Si	4
B.4	Aleación A solubilizada	4-5
B.5	Aleación B solubilizada	5-6
B.6	Aleación C solubilizada	6-7
B.7	Aleación F solubilizada	7-8
B.8	Aleación G solubilizada	8
B.9	Aleación H solubilizada	9
B.10	Polvo A	10-11
B.11	Polvo B	11-12
B.12	Polvo C	12-13
B.13	Polvo D	13-14
B.14	Polvo E	14-15
B.15	Polvo F	15-16
B.16	Polvo G	17
B.17	Polvo H	18
B.18	Expansión de la red de las fases austenítica y ferrítica	19
Apéndice C	ESPECTROS DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES DE COBALTO	
C.1	Aleación Stellite colada	1
C.2	Aleaciones atomizadas	2-3

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

Dentro de la variedad de procesos de producción que permiten en la actualidad obtener nuevos productos en el área de materiales, las tecnologías de solidificación rápida (SR) asociadas a velocidades de enfriamiento comprendidas entre 10^4 a 10^{10} K s⁻¹, ocupan un lugar destacado [Meh82].

En ese sentido, en el Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Facultad de Ingeniería de la U.B.A. se ha trabajado en las últimas décadas en la producción y caracterización de vidrios metálicos obtenidos por SR a partir de la fase líquida. Las técnicas disponibles para tal fin han sido el enfriamiento por impacto, *Splat Cooling*, y la colada continua, *Melt Spinning* [Meh82, Jac94], con las que se producen materiales cuyos espesores, del orden de micrones, limitan sus aplicaciones tecnológicas. Esta situación condujo a explorar otras técnicas alternativas, como la atomización de metal fundido seguida de una solidificación rápida para la elaboración de aleaciones en polvo.

La intensión inicial estuvo dirigida hacia la síntesis de estructuras amorfas con volúmenes significativos mediante un proceso de atomización del material fundido seguido de una solidificación rápida y una ulterior compactación de los polvos metálicos vítreos evitando la recrystalización. Sin embargo, esta técnica permite obtener mayoritariamente estructuras con fases cristalinas metaestables [Tri94] y, solo eventualmente, amorfas [Meh82, Jac94]. Pero aún en el caso de no obtenerse estructuras completamente amorfas, el material producido por el método de atomización y enfriamiento rápido posee propiedades mecánicas y químicas muy superiores a las de los materiales sintetizados con técnicas metalúrgicas convencionales. La formación de estructuras microcristalinas (compuestas por granos de 0,2 a 0,3 μ m. de tamaño) o con una dispersión fina de fases intermetálicas (boruros, nitruros y carburos), es la más adecuada para en la fabricación de herramientas de corte y de abrasión, de piezas de matricería, de revestimientos anti corrosivos y de electrodos de soldadura por arco [Ray84].

Por otra parte, el enfriamiento rápido permite extender los rangos de solubilidad sólida, controlar el tamaño del grano cristalino [Ato84, Per85] y la homogeneidad del material. Asimismo, mediante estas técnicas es posible analizar fenómenos ocurridos lejos del equilibrio, seguir los procesos de relajación estructural y difusivos [Alt87], etc.

Lo expuesto ha motivado encarar los trabajos de esta Tesis a partir de tres aspectos básicos:

1. El desarrollo del proceso y del equipo adecuados para la obtención de aleaciones en polvo en condiciones de enfriamiento rápido.
2. El estudio de los mecanismos de fragmentación de aleaciones líquidas involucrados en la atomización y los correspondientes cambios energéticos ocurridos durante la solidificación rápida ulterior.
3. La producción de distintos sistemas de aleaciones y su caracterización, realizando una comparación estructural entre los materiales producidos por fundición y colada convencionales con los

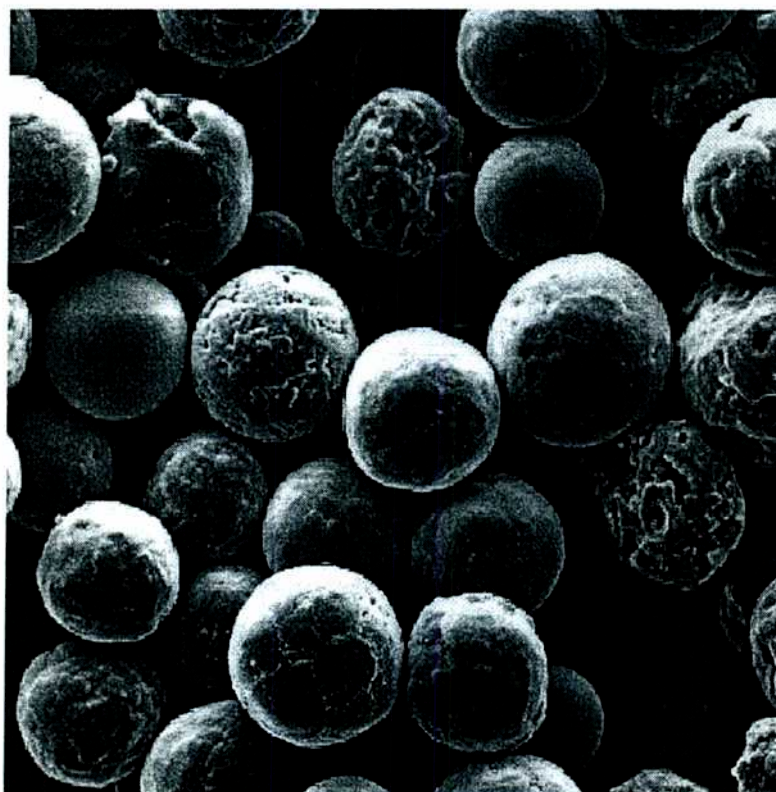
obtenidos por atomización.

1.1 Referencias

- [ASM84] American Society of Metals, *Atomization*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 25-51 (1984).
- [Alt87] Altounian, Z. *Proc. 6th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, (Montreal), Elsevier Science Publishers B. V. p.461 (1987).
- [Boe93] Boettinger, W.J. y J. H. Perepezko. *Fundamental od Solidification at High Rates*, en *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties and Applications*, Liebermann editor, Marcel Dekker Inc. (New York) 17-77 (1993).
- [Jac94] Jacobson, L.A. y J. McKittrick. *Rapid Solidification, Material Science and Engineering Reports II* (8) 355-408 (1994).
- [Meh82] Mehrabian, R., *Rapid Solidification, Intern. Metals Reviews* 27 185-208 (1982).
- [Per85] Perepezco, J.H., B.A. Mueller, J.J. Richmond y K. P. Cooper, *Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, (Wurzburg,), Elsevier Science Publishers B. V. p. 43 (1985).
- [Ray84] Ray, R. *Amorphous Powder Metals* en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 794-797 (1984).
- [Tri94] Trivedi, R. y W. Kurz, "Dendritic Growth", *Int. Mat. Rev.* 39 (1994) 49-74.
- [Tur83] Turnbull, D. *Rapid Solidification Technology*, American Society for Metals eds, (Ohio) 30 (1983)

Capítulo 2

ATOMIZACIÓN



Capítulo 2 ATOMIZACIÓN

2.1 Pulvi metalurgia

La pulvi metalurgia (*PM*) comprende la producción de metales en forma de polvo y la manufactura, a partir de los mismos, de objetos útiles por medio del proceso conocido como *sinterizado*. Éste ha sido usado por más de 60 años para fabricar una amplia variedad de componentes estructurales, tales como: bujes autolubricados, herramientas de corte, engranajes, piezas de maquinarias de diversas aplicaciones, etc. En muchos casos, los productos de uso tecnológico son elaborados por sinterizado y son denominados indiscriminadamente como componentes sinterizados, partes sinterizadas, o partes *PM* [ASM84a, Sch97a]. Además, los metales en polvo pueden ser utilizados directamente como materiales de insumo en un número creciente de desarrollos científicos prometedores y de gran potencial industrial (ver *apéndice A*).

El proceso pulvi metalúrgico involucra la compresión del polvo, normalmente en un recipiente contenedor, para producir una pieza compactada de cohesión suficiente para permitir un manipuleo seguro y, luego, el calentamiento del compactado, usualmente en una atmósfera protectora, hasta temperaturas por debajo del punto de fusión del constituyente principal del polvo. Esta etapa involucra la soldadura de las partículas individuales entre sí, por efecto de la difusión atómica de los componentes químicos, y confiere al material una tenacidad y resistencia mecánica suficientes para el uso al que ha sido destinado. Este paso de calentamiento es denominado como sinterizado [ASM84a, Ger84, Sch97a].

La *PM* juega un papel muy importante en la tecnología del procesado de metales y ofrece, respecto a los procesos de manufactura convencionales, algunas de las ventajas siguientes [ASM84a]:

1. menor costo de producción por ítem de piezas complejas con de baja tolerancia,
2. menor consumo de energía,
3. mejor utilización de las materias primas, y
4. proceso de producción compatible con la protección del medio ambiente.

Además, es viable la modificación de los procesos para la obtención de productos semi terminados. Los materiales de la *PM* pueden exhibir propiedades que no son alcanzadas por métodos convencionales [Sch97], tal como se expone en más detalle en el *apéndice A*.

Por otro lado, el proceso *PM* ha permitido el desarrollo de nuevos tipos de materiales basados en los polvos con estructuras microcristalinas y aun amorfas producidos por enfriamiento de gotas de metal fundido a velocidades elevadas [Ray84, Ino89, Sai91, Ino93, Ino94, Kim94, Pro94, Yos94]. El producto final consolidado está caracterizado por una alta tenacidad, ductilidad y estabilidad térmica [Ray84].

2.2 Producción de metal en polvo

Los polvos metálicos están constituidos por partículas discretas de elementos o aleaciones metálicas cuyos tamaños están comprendidos entre 0,1 y 1000 μm [Yul94]. Estas partículas pueden ser de forma esférica (usadas en filtros porosos), escamada (empleadas en pigmentos para pinturas), irregular (utilizadas en el conformado de piezas de la *PM*), dendrítica o fibrosa.

Estos materiales se emplean en muy diversas áreas de la tecnología. Algunos de los usos más frecuentes de los distintos tipos de metales en polvos se mencionan en el *apéndice A*.

Los métodos por los que pueden producirse metales en forma de polvo son diversos: la molienda del metal sólido, la precipitación de una sal, la descomposición térmica de un compuesto químico en estado sólido (usualmente óxido), la electro-deposición y la atomización de un metal fundido. La mayoría de los polvos utilizados es elaborada por alguno de los tres últimos procedimientos mencionados.

2.2.1 Molienda

Los materiales frágiles como los compuestos intermetálicos y las ferro-aleaciones (ferro-cromo, ferro-silicio, etc.) son pulverizados mecánicamente en molinos de bolas. Además, una técnica conocida como *corriente fría* (*Coldstream Process*) está encontrando aplicación creciente en la producción de polvos muy finos, tales como los requeridos por los procesos de conformado por inyección [ASM84b, Sch97b, Ger84]. En este caso el material grueso, obtenido por atomización, es suministrado a una corriente de gas bajo presión a través de un venturi. Así, el material es enfriado y fragilizado por la expansión adiabática del gas antes de impactar un blanco.

2.2.2 Proceso químico

La descomposición térmica de un compuesto químico es usada algunas veces, como en el caso del níquel carbonilo. El proceso carbonilo (*Carbonyl Process*) fue originalmente desarrollado como un medio de refinar níquel [Ant84]. El metal en bruto es sometido a la reacción selectiva con monóxido de carbono bajo presión (7 a 30 MPa), para formar carbonilo ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), que es gaseoso a la temperatura de reacción (200 a 250 $^{\circ}\text{C}$) y que se descompone por incremento de la temperatura y disminución de la presión [Sch97b]. El mismo proceso es utilizado para hierro, y el polvo de carbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) encuentra limitada aplicación donde se requieren altas purezas. Típicamente el tamaño de las partículas es de 1-5 μm , pero en el caso del níquel, puede ser controlada para los requerimientos particulares. Otro caso de descomposición térmica es el polvo de platino hecho de esponja producida por calentamiento de cloruro de amonio-platino. La precipitación química de metal a partir de una solución de una sal soluble es usada en otras aplicaciones donde se requieran partículas de pocos micrones y nanómetros de tamaño [Sch97b].

2.2.3 Reducción de estado sólido

Este ha sido por mucho tiempo el método más ampliamente empleado para la producción de polvo de hierro. El óxido seleccionado es molido, mezclado con carbón, y pasado a través de un horno continuo donde la reacción tiene lugar dejando una torta de esponja de hierro, la que es luego tratada por molido [Len84, Hoe97]. La pureza del polvo obtenido es dependiente del material de partida, pues no hay una operación de refinación ulterior. Las partículas en forma de esponja irregular son dúctiles y fácilmente compresibles, y dan compactados de buena tenacidad. Los metales refractarios son normalmente hechos por reducción de óxidos y el mismo proceso puede ser utilizado para el cobre.

2.2.4 Electrólisis

Algunos metales pueden ser depositados en estado de esponja o de polvo, eligiendo las condiciones apropiadas de un electrolito: composición, temperatura, densidad de corriente, etc. El material resultante requiere de un procesado ulterior consistente en: lavado, secado, reducción, recocido y molido. El cobre es el metal principal producido en esta forma, pero también, el cromo y el manganeso son obtenidos por electrólisis [Tau84, Sch97b]. Sin embargo, el depósito formado es denso y frágil, necesitando una molienda para pulverizarlo. El hierro electrolítico fue tradicionalmente elaborado en una escala substancial, pero ha sido reemplazado por polvo fabricado por procesos más económicos [Sam84, Sch97b]. La pureza elevada de estos materiales es una característica distintiva del proceso.

2.2.5 Atomización

Este método consiste en la fragmentación de un chorro fino de metal líquido por medio del impacto de chorros gaseosos o líquidos. Estos fluidos inyectados a presiones elevadas sobre el metal líquido, que cae en régimen de flujo laminar, generan un flujo turbulento que lo desintegra en gotas que solidifican rápidamente antes que entren en contacto con una superficie sólida [ASM84c].

Los dos posibles mecanismos de desintegración del metal líquido conducen a la formación de filamentos o de películas de líquido (*fig.2.1*). Luego, estos fragmentos pueden transitar por más estadios de desintegración formando gotas aun más finas que, a su vez, pueden chocar o unirse entre sí. El resultado del proceso son partículas casi esféricas (*fig.2.2*), en forma de membrana, o muy irregular como consecuencia de colisiones entre las partículas (*fig.2.3*). Estos fenómenos son tratados con más detalle en el *capítulo 6*.

Los fluidos atomizadores más utilizados son aire, nitrógeno, argón y agua. Otros fluidos pueden ser empleados, siempre que las ventajas tecnológicas del proceso justifiquen comercialmente los costos adicionales.

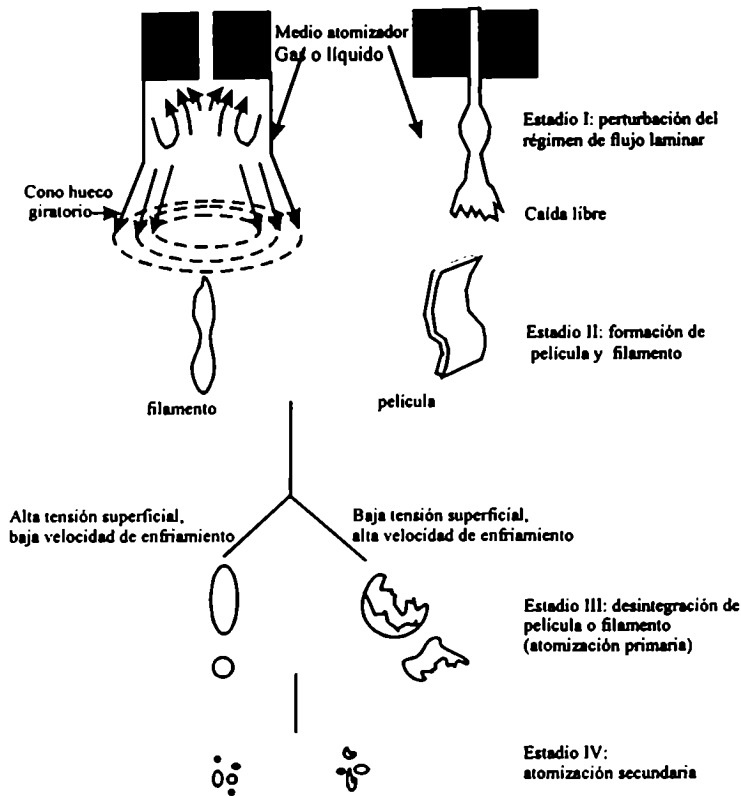


Figura 2.1: Diferentes estadios durante la formación de partículas durante la atomización con fluidos [ASM84c].

La variación de los parámetros operativos del atomizador (diseño de toberas, configuración de los chorros, presión y volumen del fluido atomizador, espesor del chorro de metal, etc.) permite controlar la distribución de tamaño sobre un rango amplio [Bur89]. Además, los parámetros propios del material afectan la forma de las partículas [Nic68]. Ésta es determinada principalmente por la velocidad de enfriamiento y varía desde esférica, si un gas de calor específico bajo es empleado, a altamente irregular si es empleada agua. La atomización permite la solidificación rápida del metal en fase líquida, con velocidades de enfriamiento mayores que $10^4 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$. En principio, la técnica es aplicable a todos los metales que pueden ser fundidos, y es empleada comercialmente para la producción de hierro, cobre, aceros de herramientas, aleaciones de aceros, bronce y metales de bajo punto de fusión (tales como aluminio, estaño, plomo, zinc, cadmio) [ASM84c], etc. Los metales fácilmente oxidables (aleaciones de cromo, circonio y titanio, por ejemplo) están siendo atomizados en una escala creciente por medio de un gas inerte, especialmente argón.

2.2.5.a Atomización gaseosa

La atomización gaseosa de metales líquidos está relativamente desarrollada, habiendo sido empleada desde la década de los años 30 para producción a regímenes altos y a costos razonables de una amplia variedad de polvos metálicos para diversas aplicaciones.

El proceso consiste en la disgregación de un chorro de metal líquido en gotas provocada por la interacción de un flujo de gas (Ar, N₂, He) [Kla84, Yul94]. Este último también opera como medio

refrigerante, produciendo velocidades de enfriamiento de 10^2 a 10^5 K s⁻¹ (figs. 2.1 y 2.2). El flujo de gas puede ser continuo y a velocidad subsónica, como ocurre en la mayoría de los procesos industriales, o bien pulsado hasta una frecuencia de 80 KHz y a velocidad supersónica [Bac86].

El método permite obtener partículas esféricas de diámetros comprendidos entre 1 y 200 μ m con baja contaminación con O₂ (menor a 200 p.p.m.). Las condiciones de enfriamiento rápido pueden conducir a la formación de fases metaestables.

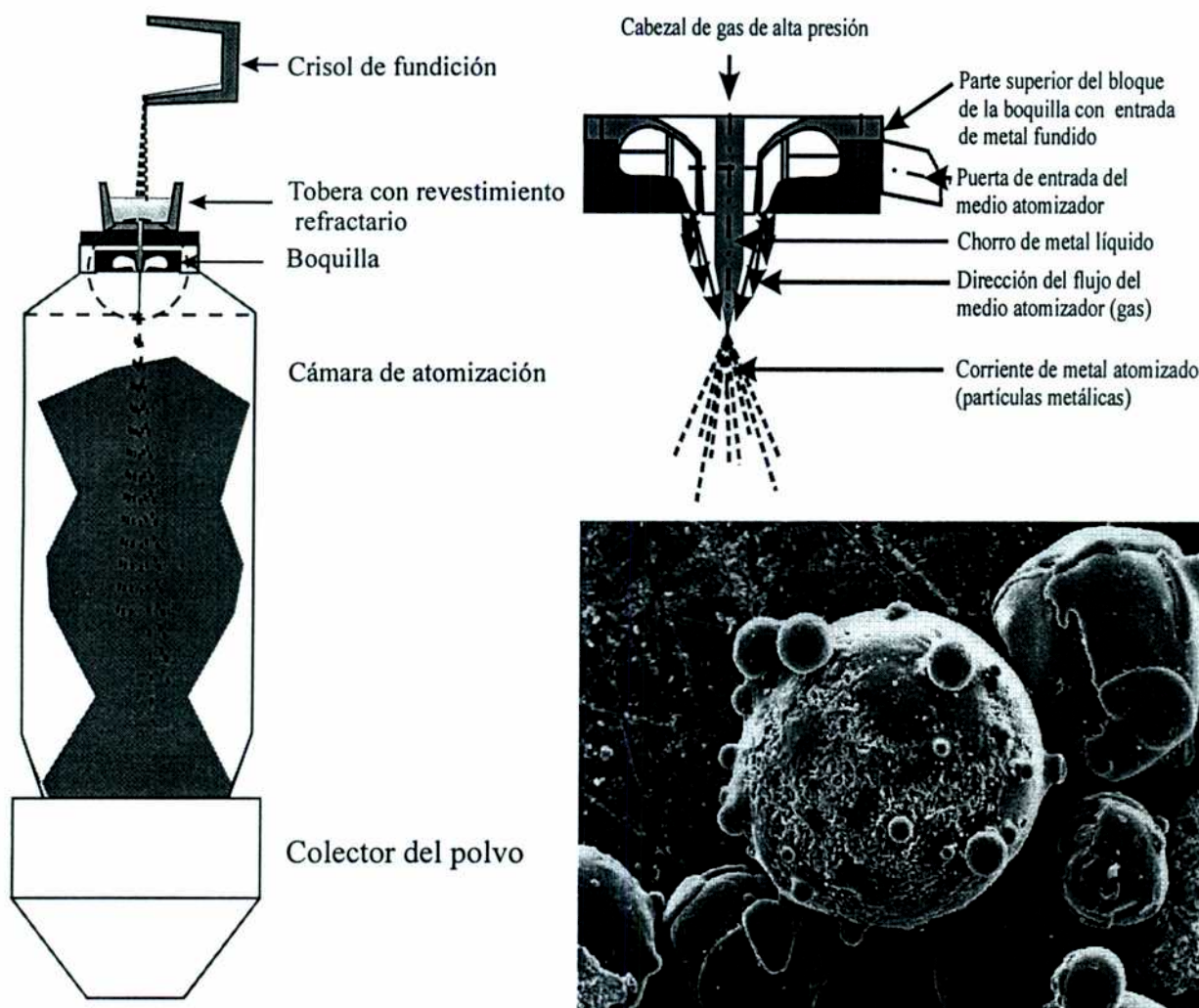


Figura 2.2: Esquema de un equipo de atomización gaseosa (izquierda) con el detalle de su boquilla de atomización (derecha arriba). Además, las partículas de polvo obtenidas con el proceso, características de una aleación base Ni-Fe (abajo derecha), exhibiendo la presencia de colisiones de gotas sobre partículas solidificadas (fondo de la figura) y de partículas satélite adheridas a la superficies de una partícula de mayor diámetro (centro de la figura).

2.2.5.b Atomización líquida

El principio y geometría del equipo empleado son similares al de la atomización gaseosa, pero el medio atomizador y refrigerante es agua (fig.2.3). El jet de agua fluye a velocidades comprendidas entre 70 y 140 m s⁻¹, provocando un enfriamiento rápido (a velocidades entre 10^4 a 10^5 Ks⁻¹) que interrumpe la atomización. Los granos obtenidos tienen formas irregulares, propias del proceso de

formación de gotas, con alto grado de contaminación con O_2 (entre 1500 a 2000 p.p.m.) y un costo de producción menor al de atomización gaseosa [Nic76, Dun89, San88, Hal89, Yul94].

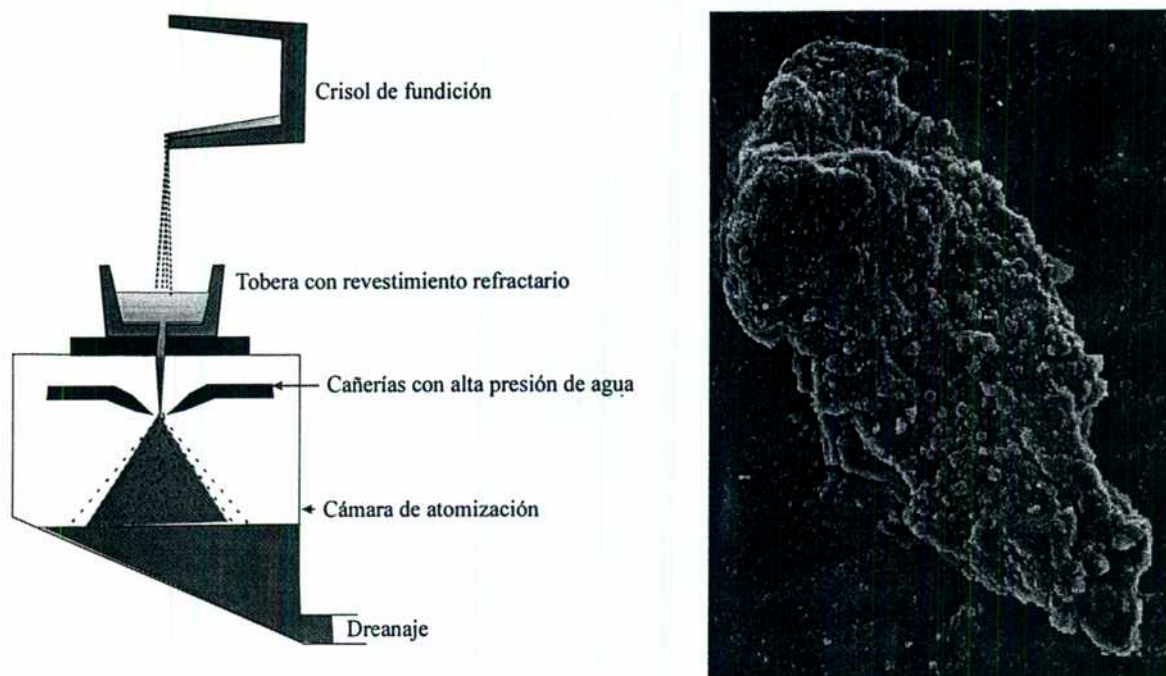


Figura 2.3: Esquema de un equipo de atomización por agua (izquierda) y morfología característica de una partícula de Fe (derecha).

2.2.5.c Atomización gaseosa y líquida

En este método se usan jets de alta presión de gas (Ar hasta 4,2 MPa) y líquido (agua hasta 1,6 MPa) dirigidos sobre la corriente de metal líquido. El gas produce la atomización primaria, que es completada por el líquido. Las gotas, de 10 a 15 μm de tamaño, son enfriadas por el gas y las más grandes por el líquido. La velocidad de enfriamiento es de hasta $10^6 K s^{-1}$ para partículas de 20 μm . La forma y tamaño de los granos obtenidos puede ser bien controlada [ASM84c].

2.3 Atomización centrífuga

Este es el principio de atomización elegido para el desarrollo del equipo de producción utilizado en el presente trabajo y que fue ensayado en las variantes siguientes:

2.3.1 Copa o disco giratorios

Esta técnica se basa en el impacto de un chorro de metal fundido sobre la superficie de un disco girando a alta velocidad. El metal líquido es atomizado centrífugamente y arrojado desde el borde del disco giratorio (fig. 2.4). La solidificación ocurre en vuelo y puede ser acelerada con una corriente de He [Yul94] o a veces de agua, cuando el grado de contaminación no interesa [Nic84].

Las partículas son generalmente esféricas y de un tamaño medio decreciente a medida que aumenta la velocidad del disco. La atomización con disco giratorio permite alcanzar velocidades de

solidificación de 10^4 a 10^6 K s⁻¹, situando la técnica entre las de solidificación rápida de polvos [Yul94].

La mayor parte los polvos atomizados con esta técnica son usados en componentes de naves aeroespaciales y otras nuevas aplicaciones por lo que el polvo es manipulado y procesado bajo vacío o gas inerte [Cox76, Kea79, Hal90a, Hal90b, Sat93].

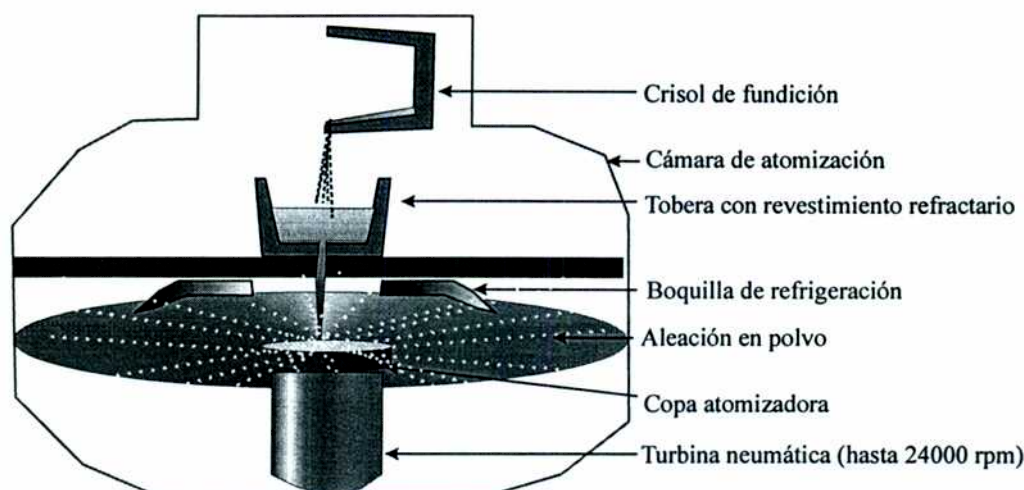


Figura 2.4: Esquema del atomizador centrífugo por disco giratorio [Kea79].

2.3.2 Electrodo giratorio

En este proceso una barra de la aleación a pulverizar es utilizada como electrodo consumible. Éste es sometido a una diferencia de potencial respecto de un electrodo de tungsteno [Rob84, Cha84, Yul94] (fig. 2.5). El arco de la descarga eléctrica generada provoca la fusión de la superficie plana de la barra. La rotación de la misma produce aceleraciones en la masa de líquido que provocan la formación de gotas y su expulsión desde la periferia del electrodo (fig. 2.5). Estas gotas pueden enfriarse bajo un flujo de He o de otro gas inerte. Una variante de este método consiste en la sustitución del electrodo fijo por un arco de plasma, como se lo ha hecho en el presente trabajo.

El tamaño de las partículas es función de la velocidad angular de giro (ω) del electrodo de diámetro D [Kla84]:

$$d = \frac{H}{\omega} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho D}} \quad (2.1)$$

donde γ es la tensión superficial, ρ la densidad del líquido y H una constante característica del equipo. Así por ejemplo, para las aleaciones base Fe con $\rho = 7700$ kg m⁻³ [Nyb84, Jon84], $\gamma = 1.9$ N m⁻¹ [Mal91], $D = 50$ mm y velocidad de rotación de 450 r.p.s., el tamaño medio de las partículas es de 65 μ m y, para el equipo desarrollado en este trabajo, $H \approx 2,6$.

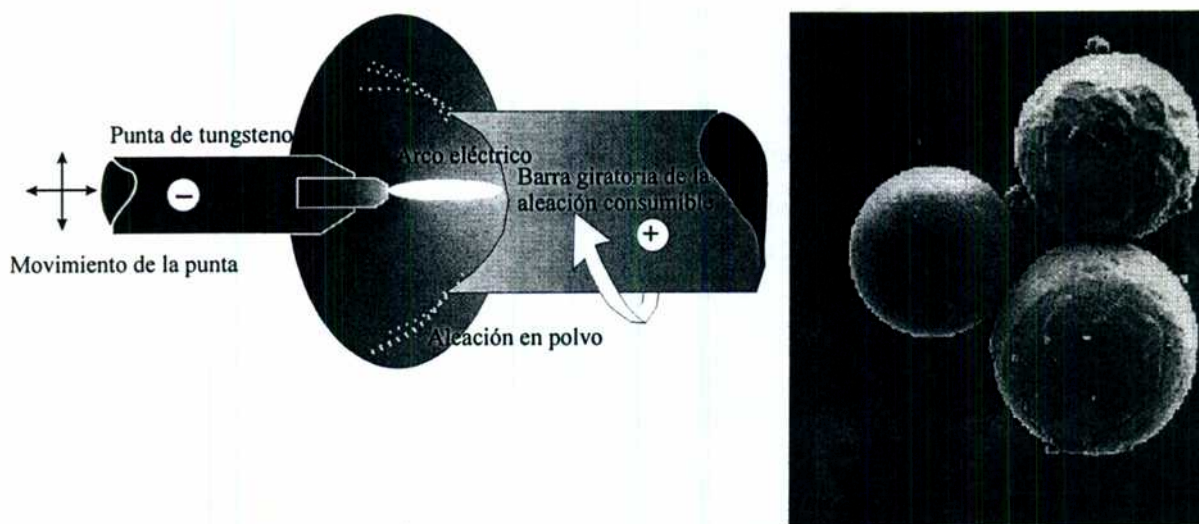


Figura 2.5: Esquema del proceso de electrodo giratorio y aspecto de partículas (de acero AISI 304) obtenidas con el equipo desarrollado en el presente trabajo.

2.4 Referencias

- [Ant84] Antonsen, D. H. *Production of Nickel and Nickel Alloy Powders*, y *Production of Iron by Carbonyl Vapormetallurgy Processing* en *Metals Handbook*, vol.7: *Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 92-93 y 134-143 (1984).
- [ASM84a] American Society of Metals, *Physical Fundamentals of Consolidation y Production Sintering practices for P/M Materials*, en *Metals Handbook*, vol.7: *Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 308-321 y 360-400 (1984).
- [ASM84b] American Society of Metals, *Milling of Brittle and Ductile Materials*, en *Metals Handbook*, vol.7: *Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 56-70 (1984).
- [ASM84c] American Society of Metals, *Atomization*, en *Metals Handbook*, vol.7: *Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 25-51 (1984).
- [Bac86] Backmark, U., N. Backstrom, y L. Arnberg, *Production of Metal Powder by Ultrasonic Gas Atomization*, *Powder Metall. Int.* **18** (6), 422-424 (1986).
- [Bur89] Burger, M., E. V. Berg, S. H. Cho, y A. Schatz, *Fragmentation Processes in Gas and Water Atomization Plants for Process Optimization Purposes*, *Powder Metall. Int.* **21** (6) 10-15 (1989).
- [Cha84] Champagne B. Y Angers R.: *REP Atomization Mechanisms*. *Powder Metall. Int.*, **16** (3) (1984) 125-128.
- [Cox76] Cox A.R., Moore J.B., Van Reuth E.C. *On the Rapid Solidification of Superalloys*, en *Proc. Third International Symposium on Superalloys*, Seven Springs, PA, Claitor's Publishing Division, Baton Rouge (Los Angeles) 45-53 (1976).
- [Dun89] Dunkley, J.J., *Liquid Atomization*, *Powder Metall. Int.* **32** (2) p. 22-25 (1989).
- [Ger84] German, R. M. *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, (Princeton) 145-198 (1984).
- [Hal89] Halada, K., K.D. Rzesnitzeck, W.A. Kaysser, y G. Petzow, *Effect of Superheating in Water Atomization*, *Powder Metall. Int.* **21** (1), p.17-21 (1989).
- [Hal90a] Halada, K., H. Suga. *Theoretical investigation on Parameters of Centrifugal Atomization of Metal Powders*, *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **37** (4) 492-499 (1990).
- [Hal90b] Halada, K., H. Suga. *Flying Distance of Particles Atomized by the Centrifugal Atomization*, *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **37** (3) 405-411 (1990).
- [Hoe97] Hoeganas. *Production of Iron and Steel Powders*, en capítulo 2 de *PM School Compact Disc*, HIPIH Hoganas Iron Powder Information Hub (1997)

- [Ino89] Inoue, A, J. Saida, T. Masumoto. *Production of Fe-C Amorphous Powders by Two-Stage Quenching Technique*, *Mat. Trans. JIM*, **30** (4) 291-299 (1989)
- [Ino93] Inoue, A. *Study on the Production of Amorphous Metallic Powders by Impact Flattening of Atomized Liquid Droplets on a Rapidly Rotating Wheel*. *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **40** (3) 347-354 (1993)
- [Ino94] Inoue, A. *Present State and Future Prospect of Rapidly Solidified Aluminum-Based Alloys*, *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **41** (8) 899-906 (1994).
- [Jon84] Jones, H.. *Microstructures of Rapidly Solidified Materials*, *Mater. Sci. Eng.* **65**, 145-156 (1984).
- [Kla84] Klar, E. *Gas and Water Atomization*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 25-39 (1984).
- [Kea79] Kear, B.H., P.R. Holiday y A.R. Cox, *On the Microstructure of Rapidly Solidified IN-100 Metall. Trans.* **10A** 191-197 (1979).
- [Kim94] Kimura, H., A. Kawabata,, S. Aizawa y H. A. Inoue. *Production of Amorphous Ti-Co-Si Alloy Powders by Rotating Electrode Process with Rapid Cooling System*, *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **41** (6) 705-708 (1994).
- [Len84] Lenel F.V.. *Production of Iron Powder by Reduction of Iron Oxide*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 79-82 (1984).
- [Mal91] Mc Mallan, M.J. y T. Debroy, *Effect of Temperature and Composition on Surface Tension in Fe-Ni-Cr Alloys Containing Sulfur*. *Metall. Trans.* **B22** (1991) 557-560
- [Nic68] Nichiporenko, O.S., *Role of Melt Viscosity in the Formation of Powder Particles During Atomization*, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* (12) 931-933 (1968).
- [Nic76] Nichiporenko, O.S., *Shaping of Powder Particles During the Atomization of the Melt with Water*, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* (9) 665-669 (1976).
- [Nic84] Nichiporenko, O.S., A.G. Tsipunov, y Yu. F. Ternovoi, *Analysis of the Particle Shape Formation Process in the Centrifugal Atomization of a Melt Jet*, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **23** (1) 1-6 (1984).
- [Nyo88] Nyborg, L. y Y. Olefjord, *Surface Analysis of REP-Atomized Martensitic Steel Powder*. *Pow. Metall. Int.* **20** 11-16 (1988).
- [Pro94] Progar, D J ; St Clair, T L. *Adhesive Bonding Study of Amorphous LARC-TPI. J. Adhes. Sci. Technol.* **8** (1) 67-83 (1994).
- [Ray84] Ray, R. *Amorphous Powder Metals*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 794-797 (1984).
- [Rob84] Roberts, P.R., *Rotating Electrode Process*, en *Metals Handbook*, 9th edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio (1984) 39-42.
- [Rol84] Roll, Kempton H. *Powder Systems and Applications: Introduction*, en *Metals Handbook*, 9^{na}, Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio 569-574 (1984)
- [Sai91] Saida, J., A. Inoue y T. Masumoto. *Effect of Reaction Condition on Composition and Properties of Ultrafine Amorphous Powders In (Fe, Co, Ni)-B Systems Prepared by Chemical Reduction*, *Metall. Trans. A* **22A** (9) 2125-2132 (1991).
- [Sam84] Samal, P.K. *Production of Iron Powder by Electrolysis*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metallurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 93-96 (1984).
- [San89] Sanin, A.F. y O.S Nichiporenko, *Effect of Water Pressure on the Particle Shape of Powder Atomization. I. Heat Exchange in the Atomization Spray at High Energy Carrier Pressures*, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* (9) 677- 680 (1989).
- [Sat93] Satoh, T., K. Okimoto, S. Nishida. *Optimum Producing Conditions of rapidly Solidified Powder*, *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **40** (12) 1149-1153 (1993).
- [Sch97a] Schatt, Werner y Klaus-Peter Wieters. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association editores, Sherewsbury (Reino Unido) 147-

176 (1997).

- [Sch97b] Schatt, Werner y Klaus-Peter Wieters. *Powder Production en Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association editores, Sherewsbury (Reino Unido) 5-46 (1997).
- [Tau84] Taubenblat, P. W. *Production of Copper Powder by Electolysis*, en *Metals Handbook vol. 7: Powder Metalurgy*, ASM editor, 9^{na} edición, (Ohio) 110-116 (1984).
- [Tod87] Todeschini, P. *Elaboration par Solidifiction Rapide et Caracterisation Metallurgique D'Alliages de type Al-Si Micro-Cristallises*, Tesis , l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Francia (1987).
- [Yos94] Yoshihito, K, A. Inoue y T. Masumoto. *High Strength P/M Aluminum Alloys Prepared Through Crystallization of Amorphous Phases*, *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 41 (8) 912-917 (1994)
- [Yul94] Yule A.J. y J. J. Dunkley. *Atomization of Melts, For Powder Production an Spray Deposition*, Clarendon Press (Oxford) (1994)

Capítulo 3
**TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ALEACIONES
ATOMIZADAS**



Capítulo 3: TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ALEACIONES ATOMIZADAS

Introducción

Existe una amplia variedad de técnicas para caracterizar polvos y sprays¹, algunas básicas, tales como análisis del tamizado, permeabilidad y pruebas de fluidez, que son siempre complementadas por estudios más complejos. Los métodos tradicionales son directos para utilizarse en el ámbito industrial y relativamente simples y confiables pues requieren poco entrenamiento por parte del operador y tienen un fundamento práctico y teórico muy amplio. En particular las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo se enumeran en la *tabla 3.1*.

Tabla 3.1: Técnicas empleadas en este trabajo para la caracterización de metales en polvo

Característica del polvo	Técnicas de caracterización empleada
Distribución de tamaños de las partículas	Tamizado y radiación láser
Morfología superficial	Microscopías ópticas (<i>OM</i>) y electrónicas de barrido (<i>SEM</i>)
Microestructura de solidificación	<i>OM</i> y <i>SEM</i>
Dimensión fractal	<i>SEM</i>
Espaciado dendrítico	<i>SEM</i>
Identificación de fases y estructura cristalina	Difracción de rayos X
Distribución de fases	<i>OM</i> y <i>SEM</i>
Composición química local	Microsonda electrónica (<i>EPMA</i>) y <i>EDAX</i>
Composición química global	Análisis químico

3.1 Muestra de metales en polvo.

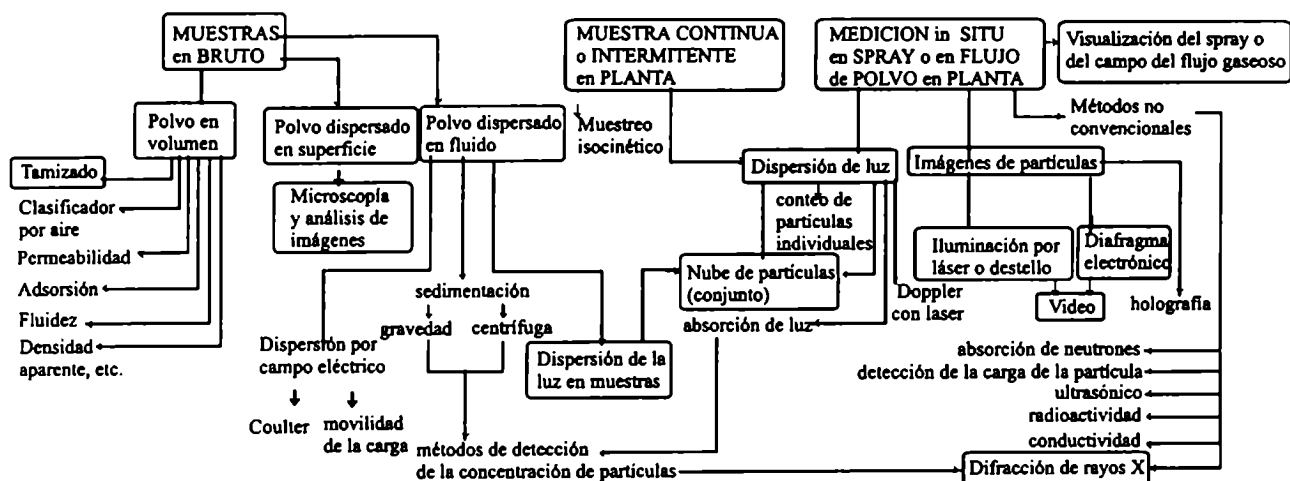
Existen distintos métodos para caracterizar partículas y polvos. En primer lugar, se puede distinguir entre las técnicas para las cuales una muestra es removida y medida, y otras en las que las muestras son analizadas en la línea de producción en tiempo real. También, conviene diferenciar entre técnicas de caracterización para producción y para investigación. Sin embargo, divisiones hechas para racionalizar el campo pueden conducir a confusiones ya que los instrumentos modernos pueden utilizarse en todos estos modos. La *tabla 3.2* resume la instrumentación relevante empleada actualmente. La misma indica la propiedad de las técnicas para:

- Muestra del polvo en bruto.
- Muestra continua
- Medición *in situ*.

¹ Término asignado al líquido atomizado o pulverizado.

En la parte inferior del árbol de técnicas existen divisiones hechas sobre la base de los principios teóricos que respaldan el funcionamiento del instrumental. No se han hecho intentos en esta tabla de mencionar todos los instrumentos comerciales que están disponibles ni de diferenciar los respectivos detalles de diseño y eficiencia. En el análisis de las muestras en bruto (parte izquierda de la tabla) solo es descripta una selección de las técnicas más comunes. Además, en el diagrama se señalan con recuadros la ubicación las técnicas enumeradas en la *tabla 3.1* dentro de este contexto más general.

Tabla 3.2: Divisiones principales de las técnicas de medición de partículas y de polvo. En el diagrama se indica por recuadros las técnicas empleadas en el presente trabajo.



3.2 Colección y preparación de una muestra representativa.

Hay varias formas para la remoción de muestras:

1. Colección del polvo con almacenamiento y subsecuente análisis del material en bruto.
2. Muestra del producto y medición en tiempo real. Ambas formas (1 y 2) pueden ser aplicadas durante la producción o durante la transferencia del producto desde el atomizador.
3. Mediciones *in situ* en el spray durante el proceso de atomización.

Durante la investigación y la producción hay diferentes requerimientos. Los objetivos principales para los puntos 1 y 2 cuando se remueve una muestra, son asegurar que la misma sea representativa del lote (este término se refiere a la cantidad total de polvo obtenido durante la producción). Por otra parte, los puntos, 2 y 3 pueden ser llevados a cabo para obtener información de la distribución espacial del spray o del polvo.

3.3 Tamaño de partículas y distribución de tamaños.

Es difícil definir el término *tamaño de partículas* pues solo las partículas esféricas pueden ser caracterizadas solo por su diámetro. La mayor parte de las partículas empleadas industrialmente no son esféricas. Por ese motivo, para determinar el tamaño de partícula son empleadas ciertas propiedades físicas como longitud, volumen, masa, superficie o área proyectada, velocidad de sedimentación o interacción con un campo eléctrico. Los diámetros de las partículas son deducidos de estas mediciones y solo describen formas esféricas equivalentes. Estos diámetros derivados son denominados *diámetro de partícula equivalente*, y de acuerdo a las pruebas particulares, son el diámetro de esferas con la misma superficie, área proyectada, volumen o velocidad de sedimentación de la partícula con forma irregular.

La forma de la partícula y el tamaño influyen sobre las propiedades analizadas, de modo que las mediciones por métodos diferentes pueden conducir a resultados distintos. La *figura 3.1* muestra algunos diámetros de partículas de forma irregular obtenidas por diversos métodos. Cuando se realiza el tamizado el tamaño depende de la posición en que la partícula pasa a través de la malla del tamiz (*fig.3.1* superior izquierda). Por lo tanto, el diámetro puede estar por debajo o por encima del diámetro de la esfera equivalente (*fig. 3.1* superior derecha).

Los métodos de medición del tamaño de partículas pueden ser divididos en tres grupos:

- Métodos de separación.
- Métodos de sedimentación.
- Método de conteo.

Algunos de los numerosos métodos conocidos son listados en la *tabla 3.3*. La elección del método usado depende de la dimensión de las partículas.

Tabla 3.3: Métodos para la determinación del tamaño de partículas.

Método		Límites de aplicación [μm]
<i>Métodos de separación</i>		
Análisis por tamizado	Mallas para pruebas standard	> 20
	Micro- mallas	5-100
Análisis por decantado en aire	Clasificación gravitatoria	5-40
	Clasificación centrífuga	1-60
<i>Métodos de sedimentación</i>		
Sedimentación gravitatoria	Método de pipeta	1-60
	Foto-sedimétrómetro	0,5-500
Sedimentación centrífuga	Centrifugado	0,05-10
<i>Métodos de conteo</i>		
Métodos directos	Conteo por perturbación de campo	0,4-1200
	Métodos de haz láser	0,1-2000
Métodos indirectos	Microscopía	1-100
	Microscopía electrónica	0,004-1

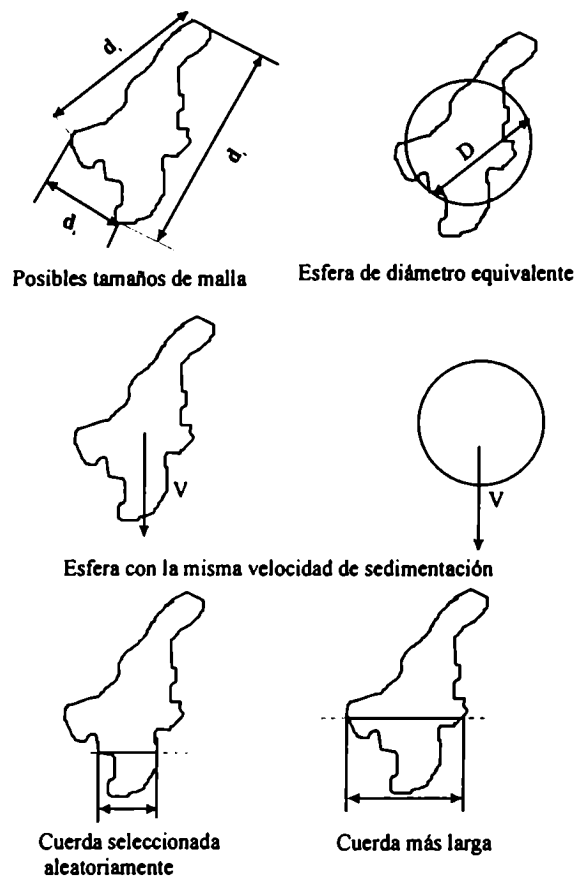


Figura 3.1: Determinación del tamaño de partícula de forma irregular usando métodos diferentes.

3.3.1 Método de separación.

Los métodos más ampliamente usados en la industria son el tamizado y el decantado en aire. El análisis del tamaño de partículas² obtenidas con tamizado normal permite la determinación de tamaños superiores a 20 μm . En particular, las mallas utilizadas en este trabajo para el análisis por tamizado están detalladas en la *tabla 3.4*.

Tabla 3.4: Mallas para pruebas standard según la norma ASTM.

Nº ASTM	Abertura [μm]
50	297
60	250
70	210
100	149
140	105
200	74
270	53
325	44
400	37

² Según normas DIN ISO 4497 y DIN 66165 [Sch97].

Los diferentes modos de operación pueden ser clasificados como sigue: tamices agitados verticalmente, tamices movidos horizontalmente (sacudidos o girados) y tamices estacionarios (impulsados por aire o líquido).

Los siguientes términos son utilizados en el análisis por tamizado: *corte de malla* es el intervalo entre dos mallas sucesivas; la *fracción* es la cantidad de polvo que pertenece a un determinado corte de malla; el *subtamaño* (D) es la cantidad que pasa a través de la malla en cuestión y el *sobretamaño* (R) es el polvo que es retenido en la malla [Sch97].

Los resultados del análisis de malla son mostrados en tablas o representados gráficamente como diagramas de frecuencia (fig.3.2). Además, en el presente trabajo se opta por tomar una modalidad de gráfica que toma valores medios de R contiguos (de la tabla 3.3), a fin de permitir una representación más clara para varias distribuciones de tamaño superpuestas (ver capítulo 6).

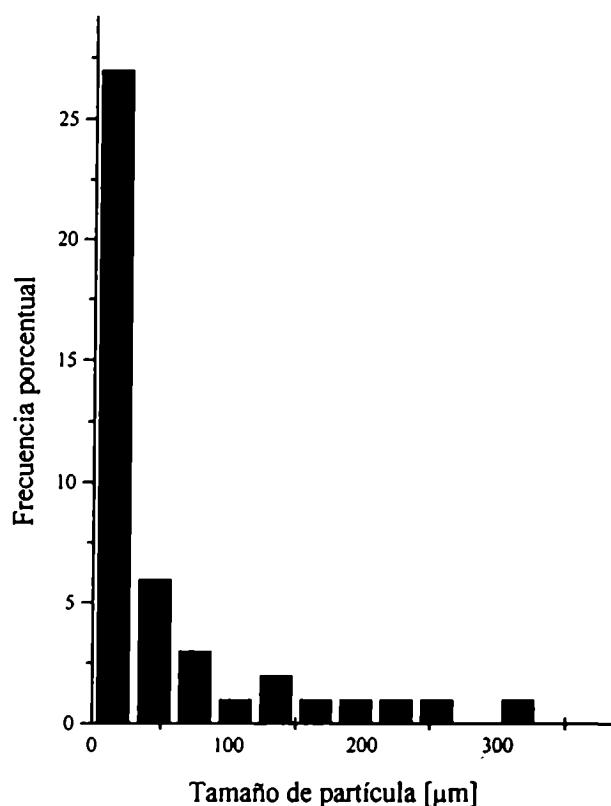


Figura 3.2: Distribución de partículas en frecuencia (porcentaje en volumen) para una aleación 53.8Fe-45.2Co-1.01V (en % en peso).

En resumen, los siguientes factores tienen influencia significativa en la precisión de los procesos de tamizado: la calidad de la malla utilizada, el tiempo de tamizado empleado, alguna imprecisión de las mallas respecto a sus valores nominales, la tendencia de los polvos a aglomerarse, etc.

3.3.2 Método de sedimentación

La distribución del tamaño de partículas en la sedimentación³ es calculada a partir de la velocidad de sedimentación en un líquido estacionario. La concentración de partículas, las cuales se distribuyen en forma despareja en el alto de la suspensión al comienzo del ensayo, cambia dependiendo del tiempo y de la posición. A partir de un tiempo de sedimentación la concentración se mide gravimétricamente o por absorción de radiación. Esta concentración resulta proporcional al tamaño de las partículas.

3.3.3 Métodos de conteo

Los métodos de conteo determinan el tamaño de partícula y la distribución directamente midiendo la interacción con campos eléctricos o radiación electromagnética o por examen de las imágenes de metalografías.

a) Radiación láser

El análisis del tamaño de partículas por un haz láser está basado en la difracción de la radiación por las partículas. Esta técnica ha sido usada en forma creciente con la introducción en el mercado de espectrómetros de difracción láser más de una década atrás. La ventaja de la técnica láser respecto al análisis por tamizado, sedimentación y análisis de imágenes, es su alta velocidad de medición. Esto significa que grandes cantidades de muestras pueden ser procesadas y los resultados fácilmente incorporados en controles de procesos automáticos. La *figura 3.3* ilustra el principio de operación.

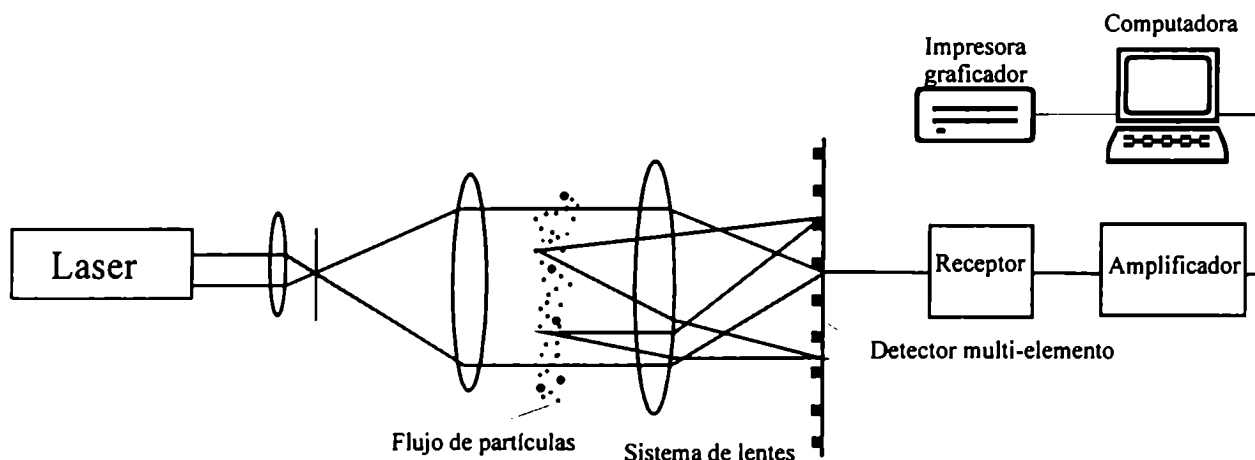


Fig. 3.3 Diagrama del espectrómetro de difracción láser.

Un haz láser de baja energía, cuando brilla a través de una suspensión de partículas, produce una imagen de difracción debido a que la luz láser es dispersada a distintos ángulos,

³ Norma DIN 66111

dependiendo del tamaño individual de las partículas. La dependencia angular de la distribución de intensidades es grabada por medio de un detector de varios elementos, y una computadora calcula la distribución de tamaño equivalente de partículas a partir de la señal medida. Los resultados pueden ser mostrados en una pantalla como una distribución de frecuencias, como una distribución de frecuencia acumulativa o en formato de tabla (fig. 3.4). Dado que el principio de medición es absoluto, las unidades de medición no requieren calibración.

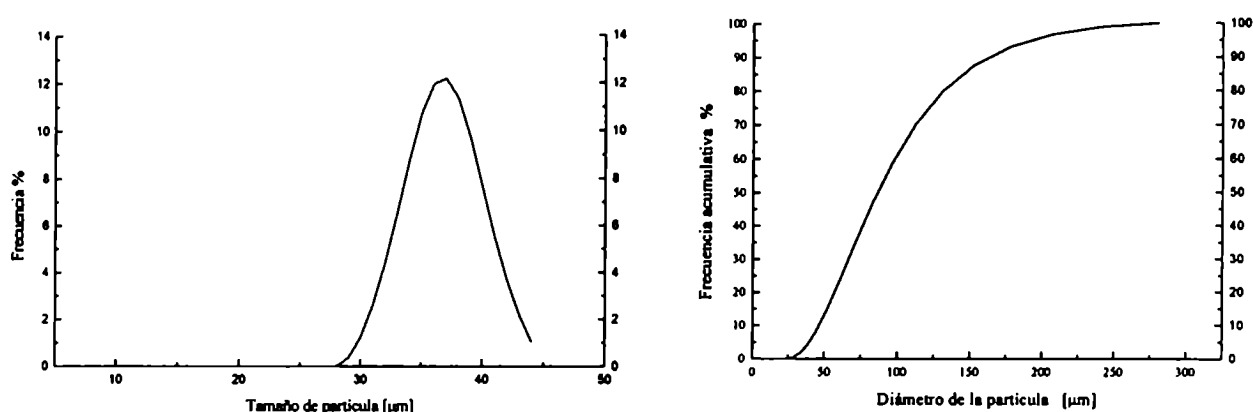


Figura 3.4: Ilustración de la distribución de tamaños de polvo de una aleación para la aleación de la fig.3.2, como distribución en frecuencia y frecuencia acumulativa, obtenidas por el método de difracción láser.

Para una medición precisa, las partículas deben ser medidas individualmente, por lo que deben estar presentes como partículas discretas, separadas unas de otras. Para lograrlo, una unidad de circulación mueve el polvo en forma tal que pasa a través de un área de medición (haz láser) en un flujo laminar representativo de la masa total. Diferentes unidades de circulación son utilizadas para diferentes aplicaciones. Normalmente, los polvos son dispersados en líquidos para separar los enlaces adhesivos en las partículas aglomeradas. Cualquier líquido transparente (agua, alcohol, benceno, etc.) con una viscosidad menor a 2 Pa.s puede ser utilizado. La distribución uniforme de las partículas en el líquido se alcanza por mezcla mecánica y/o por ultrasonido. Si la introducción de partículas secas en el líquido conduce a efectos colaterales indeseables e incontrolados, la disolución parcial y el pegado de partículas, el tamaño de partículas puede también ser medido usando una unidad de dispersión seca (desintegración de aglomerados por barrido en aire comprimido).

Una ventaja significativa del análisis del tamaño de partículas por láser es la amplia distribución de tamaños que puede ser medida (entre 0,1 a 2.000 μm) y porque nuevas medidas pueden ser hechas luego de transcurridos pocos segundos. La independencia de los resultados con las propiedades del material hace posible analizar distribuciones de tamaño de partículas de mezclas de varias composiciones. Solo

una pequeña cantidad de muestra es requerida para el análisis de distribución de tamaño (para mediciones en suspensión del orden de 1 gramo). Además, las unidades láser pueden ser utilizadas en laboratorio o en línea para el control de procesos.

b) Métodos metalográficos

Los métodos microscópicos tienen la ventaja de que no solo permiten registrar el tamaño de la partícula, sino que también su forma y estructura. Sin embargo, éstos requieren una gran cantidad de trabajo previo de laboratorio. Esta es la razón por la cual estos métodos son utilizados más para investigación básica que a escala comercial.

Los mejores resultados se obtienen de una muestra libre de aglomeración (*fig.3.5*). El método más simple de preparación consiste en verter el polvo sobre un portaobjetos. Si el polvo se aglomera fácilmente, es mejor primero producir una suspensión, la que luego será dispersada sobre aquel. Si la estructura interna de las partículas también será examinada, las partículas de polvo deben ser embebidas por mezcla con una resina endurecible en frío o en caliente. Métodos de pulido metalográfico apropiados son utilizados para producir muestras para su examen.

Los efectos de interferencia no permiten observar en el microscopio óptico partículas menores a un micrón sin enfrentarse a serios errores sistemáticos.

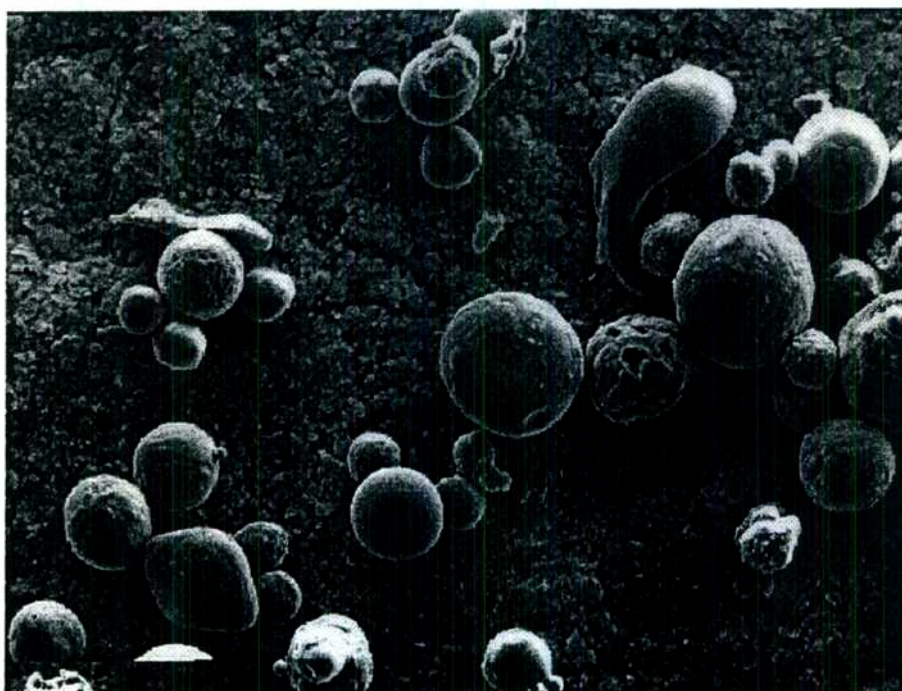


Figura 3.5: Micrografía electrónica de partículas atomizadas de una aleación base 53.8Fe-45.2Co-1.01V (en % en peso).

En cambio, la microscopía electrónica de barrido subsana esa dificultad proporcionando el método más potente de examen de polvos, tratado más adelante

3.4 Análisis de la forma de las partículas

La forma de la partícula es una característica fundamental de los polvos y por lo tanto influye sobre las propiedades del sistema. Varios factores de forma, cada uno con sus limitaciones, han sido propuestos para representar cuantitativamente esta característica.

El primer análisis se basa en el trazado de un rectángulo de área mínima alrededor de una sección transversal de una partícula (proyección de la partícula), como es observada bajo el microscopio. La relación entre las longitudes de los lados (a y b) del rectángulo permite calcular el factor elongación x de la partícula:

$$X = \frac{a}{b} \quad (3.1)$$

La relación del área de la partícula proyectada A respecto al área del rectángulo envolvente de área mínima indica el factor de voluminosidad Y de la partícula:

$$Y = \frac{A}{ab} \quad (3.2)$$

Para caracterizar el área superficial, se emplea el factor de superficie definido por:

$$Z = \frac{C^2}{12,6 A} \quad (3.3)$$

donde C es el perímetro del perfil proyectado de la partícula. Para una partícula esférica $Z=1$ y para partículas irregulares $Z>1$.

Esos tres factores de forma permiten una descripción aproximada de la morfología de la partícula, entre otros factores más exactos [Exn84].

3.4.1 Análisis cualitativo y cuantitativo por microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM^4 permite hacer un barrido a través de la superficie de muestras de distintas características mediante un haz de electrones enfocado sobre un punto y la detección de electrones secundarios y retrodispersados [Gol94].

Características adicionales del SEM incluyen el agregado de sistemas computarizados de análisis de imágenes y de espectrometría de rayos X dispersiva en energía ($EDAX$) para proveer estudios elementales y mapeos de las superficies de las muestras sometidas al barrido electrónico.

⁴ Scanning Electron Microscope

La alta capacidad de amplificación, superior a los 10.000 aumentos, sumada a la posibilidad de producir imágenes tridimensionales hacen esta técnica sumamente versátil. La última característica mencionada deriva del hecho de que su profundidad de campo es 100 veces la correspondiente a un microscopio óptico (del rango de 1 μm a 10.000 aumentos y 2 mm a 10 aumentos) (fig.3.6).

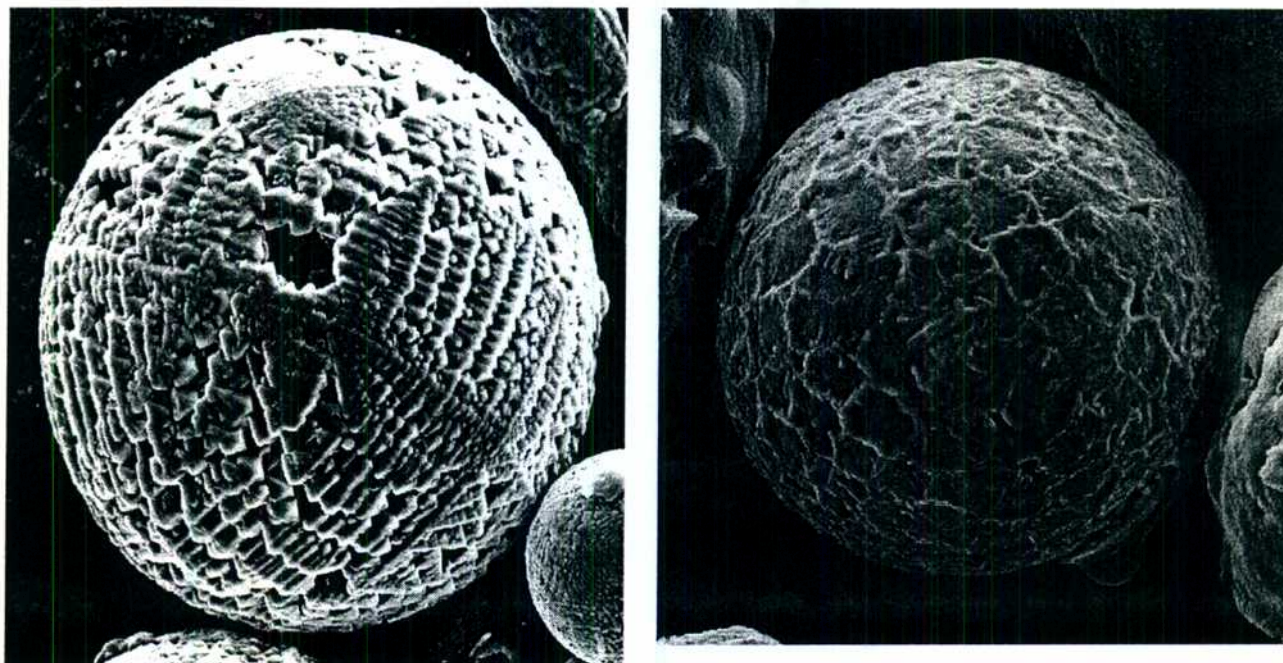


Figura 3.6: Micrografías de electrónicas de barrido de partículas de acero AISI 304 (izquierda) y de una aleación 75.7Ni-22.4Fe-1.9 Mo (% en peso) (derecha).

El SEM ha sido utilizado para el estudio de todos los aspectos de la morfología de la partícula incluyendo tamaño, forma, estructura superficial (cristal, grano y dendrita), revestimiento o características de películas delgadas (óxidos), inclusiones, huecos, aglomerados característicos y formación de partículas satélite, efecto de contaminantes, porosidad y otros, todos importantes para la pulvi metalurgia.

En otro estudio, el uso del SEM provee evidencia sobre el mecanismo de formación de las partículas durante los procesos de atomización (capítulo 6).

3.5 Análisis de la estructura de solidificación de partículas

La microscopia SEM constituye una valiosa herramienta para el estudio de la microestructura originada por la solidificación de las partículas. La morfología superficial de éstas y las secciones metalográficas dan valiosa información relativa a la velocidad de solidificación de las gotas de metal líquido, (aspecto analizado en el capítulo 5), la distribución de fases (estudiada en dos tipos de aleaciones en los capítulos 8 y 10) y los fenómenos de transporte de masa a distintas escalas de longitud (capítulo 11).

3.6 Análisis químico de metales en polvo

El análisis químico de un polvo es una información relevante para la determinación del tipo y de la extensión de las reacciones químicas del polvo en su ulterior procesado, por ejemplo durante el sinterizado.

Usualmente los análisis químicos son dados en términos de impurezas metálicas y no metálicas. Estas impurezas pueden encontrarse en forma elemental o de compuestos.

Los análisis químicos en virutas de las aleaciones y los polvos atomizados fueron realizados por los procedimientos químicos convencionales en un laboratorio de química industrial⁵.

3.6.1 Microanálisis

El microanálisis por sonda electrónica (*EPMA*) permite combinar los análisis de la microestructura o la distribución de fases con el de composición en una sola operación. Su principio de funcionamiento consiste en enfocar un haz electrónico, de menos de 1 μm en diámetro, sobre una muestra causando la emisión de líneas características de rayos x [Hei88].

El espectro de rayos x puede ser observado por medio de un espectrómetro de cristal curvado, mientras que el área impactada por el haz electrónico puede ser vista en un microscopio óptico o pantalla de video, agregados al instrumento. Luego, las intensidades observadas proveen información cuantitativa de las concentraciones de los elementos presentes.

También esa forma de análisis está implementada en el microscopio electrónico de barrido que emplea detectores de estado sólido de rayos x. Estos permiten análisis cualitativos y cuantitativos rápidos, convirtiendo al *SEM* en un equipo *EPMA*. La aplicación efectiva de esta herramienta es posible por medio de computadoras en línea, que pueden ser usadas para derivar información cuantitativa a partir de los espectros de rayos x de baja resolución obtenida con estos detectores.

La óptica electrónica del *EPMA* es exactamente la misma que la del *SEM*. Un haz electrónico es generado a partir del calentamiento de un filamento y es acelerado a través de una apertura en la carcasa de la grilla hacia la columna del instrumento. El haz electrónico es enfocado por dos o tres lentes magnéticas a un pequeño punto (de 10 nm a 1 μm en diámetro) sobre la superficie de la muestra. Bobinas de barrido en las lentes finales pueden conducir el haz a través de la superficie en un patrón controlado. Señales secundarias son emitidas desde la muestra bajo el bombardeo de electrones primarios, incluyendo electrones retrodispersados y secundarios, rayos x característicos y continuos, y fotones de longitudes de onda largas. Una variedad de detectores de señal rodean a la muestra y hace posible la grabación simultánea de imágenes que combinan información de la microestructura y de la composición. Todos los modos de visualización del *SEM* están disponibles en el *EPMA*, aumentadas por la capacidad de

microanálisis de rayos x. La óptica electrónica del *EPMA* es frecuentemente por encima de la del *SEM* para proveer estabilidad adicional del haz por incorporación de un circuito de retroalimentación para ajustar la corriente del haz en respuesta a las inestabilidades y derivas (usualmente menor a 0,1% por hora) [Hei88].

El microanálisis provee de información concerniente a la composición de la muestra a escala microscópica.

La sonda electrónica produce señales específicas del elemento emisor de rayos x que pueden ser utilizadas para la cuantificación de alta precisión de su concentración en la muestra utilizada.

En el trabajo presente las muestras, polvos y material colado, fueron incluidos en resina en tubos de Al de 1" en diámetro. Luego del pulido metalográfico se recubrían con un película delgada de C, Au u Al por deposición en fase vapor para asegurar la conductividad eléctrica con el porta muestras del equipo. Además, de acuerdo a cada aleación, las mediciones eran contrastadas con la emisión proveniente de muestras patrones de purezas mejores que 99.99% a fin de fijar los niveles de intensidad de referencia. El equipo *EPMA* utilizado en este trabajo es un modelo *Cameca SX 50*⁶.

3.7 Análisis de la estructura cristalina

Las técnicas de difracción de rayos X de polvos (*XRPD*) emplean polvos sueltos o agregados de partículas finamente divididas. Estas técnicas cubren varios tipos de estudios, incluyendo la identificación cualitativa y cuantitativa de fases y su análisis, la determinación de la presencia de fases cristalinas o no cristalinas (amorfos), la determinación de los parámetros de red, los estudios estructurales de alta temperatura, la caracterización de películas finas y el análisis de su estructura cristalina. El método de polvos es el más conocido para su empleo como herramienta para la caracterización de fases, pues puede rutinariamente diferenciar fases con la misma composición química pero diferentes estructuras cristalinas (polimorfos).

Las muestras analizadas en este trabajo estaban compuestas por partículas de tamaños menores a 150 μm y sus espectros se presentan en los *apéndices C, D, y E*. Las mismas fueron dispersadas en forma uniforme sobre un porta objeto esmerilado o adheridas con grasa siliconada según fuese empleado un goniómetro de desplazamiento vertical u horizontal. Las muestras consolidadas, por ejemplo como piezas pulidas de metales de colada o tratadas térmicamente, tienen granos suficientemente pequeños para ser empleados para el análisis de difracción de polvos [Goe88]. Lo importante es que los granos constituyentes de la aleación contengan cristales con todas las orientaciones posibles y en número suficientemente elevado para aportar una estadística significativa a las intensidades difractadas.

⁵ Laboratorios Huergo S.R.L. Perú 753 (1068) Buenos Aires.

⁶ Equipo perteneciente a la Gerencia de Desarrollo del Centro Atómico Constituyentes.

La radiación empleada en el trabajo para la mayoría de las aleaciones base Fe fue la del Mo con $\lambda_{\text{Mo}} = 0.7093 \text{ \AA}$ correspondiente a la línea $K\alpha_1 = 17,470 \text{ Kev}$. En cambio, fue empleada la radiación del Cu con $\lambda_{\text{Cu}} = 1.541 \text{ \AA}$, de la línea $K\alpha_1 = 8,048 \text{ Kev}$, para algunas aleaciones base Co. La primera elección es desventajosa por el poco detalle del espectro de rayos x, cuyo ancho angular se extiende hasta $2\theta \cong 65^\circ$ menor al alcanzable empleando la radiación del Cu (de hasta $2\theta \cong 85^\circ$). Esta forma de trabajo se fundamenta en la intensa absorción de la radiación primaria λ_{Cu} por parte los elementos de la muestra, resultando en la reducción de la intensidad de la radiación difractada. La disminución de la intensidad de los picos de difracción I_0 a un valor I se calcula a partir de:

$$I/I_0 = e^{-(\mu/\rho)x} \quad (3.4)$$

donde x es el espesor de material de densidad ρ y coeficiente másico de absorción μ/ρ . El efecto de absorción se produce debido a los elevados valores del coeficiente másico para energías próximas a la emisión primaria de rayos x. Así los fotones x del Cu son absorbidos fuertemente por átomos de Fe o Mn reduciendo significativamente la intensidad del espectro, tal como se han calculado para distintos elementos absorbentes en la *tabla 3.5*. Además, La dispersión de la radiación x primaria en estos elementos genera la ionización de los átomos o una absorción responsable de nuevas transiciones internas de los electrones, que generan la emisión de *rayos x secundarios*, o *radiación de fluorescencia*, diferente de la radiación x difractada. La radiación de fluorescencia característica tiene energías propias distintas y de intensidad menor al espectro de difracción [Gol94].

Tabla 3.5: Efecto de la absorción de la radiación primaria del Cu comparada con la del Mo absorbida por efecto de la fluorescencia en varios elementos, componentes de las aleaciones producidas en este trabajo. (Z número atómico, A peso atómico)

Absorbente				Emisor de Cu ($E_{K\alpha_1} = 8048 \text{ eV}$)			Emisor de Mo ($E_{K\alpha_1} = 17479 \text{ eV}$)		
Z	A	ρ [g cm ⁻³]		μ/ρ^* [cm ² g ⁻¹]	$I/I_0^{\wedge}$ [% a 1 μm]	$I/I_0^{\wedge}$ [% a 10 μm]	μ/ρ [cm ² g ⁻¹]	$I/I_0^{\wedge}$ [% a 1 μm]	$I/I_0^{\wedge}$ [% a 10 μm]
C	6	12,01	2,25	4,4	99,0	90,6	0,4	99,9	99,1
Al	13	26,98	2,7	49,4	87,5	26,3	5	98,7	87,4
Si	14	28,09	2,7	63,7	84,2	17,9	6,5	98,3	83,9
Cr	24	52	7,1	250,4	16,9	0	29,6	81,0	12,3
Fe	25	54,94	7,4	272,4	13,3	0	32,7	78,5	8,9
Co	26	55,85	7,87	306	9,00	0	37,3	74,6	5,3
Ni	27	58,93	8,9	329,4	5,3	0	40,7	69,6	2,7
Cr	28	58,71	8,9	49	64,7	1,3	46,8	65,9	1,6
Cu	29	63,55	8,96	52,4	62,5	0,9	49,2	64,4	1,2
W	74	183,9	19,3	172,5	3,6	0	97,8	15,1	0

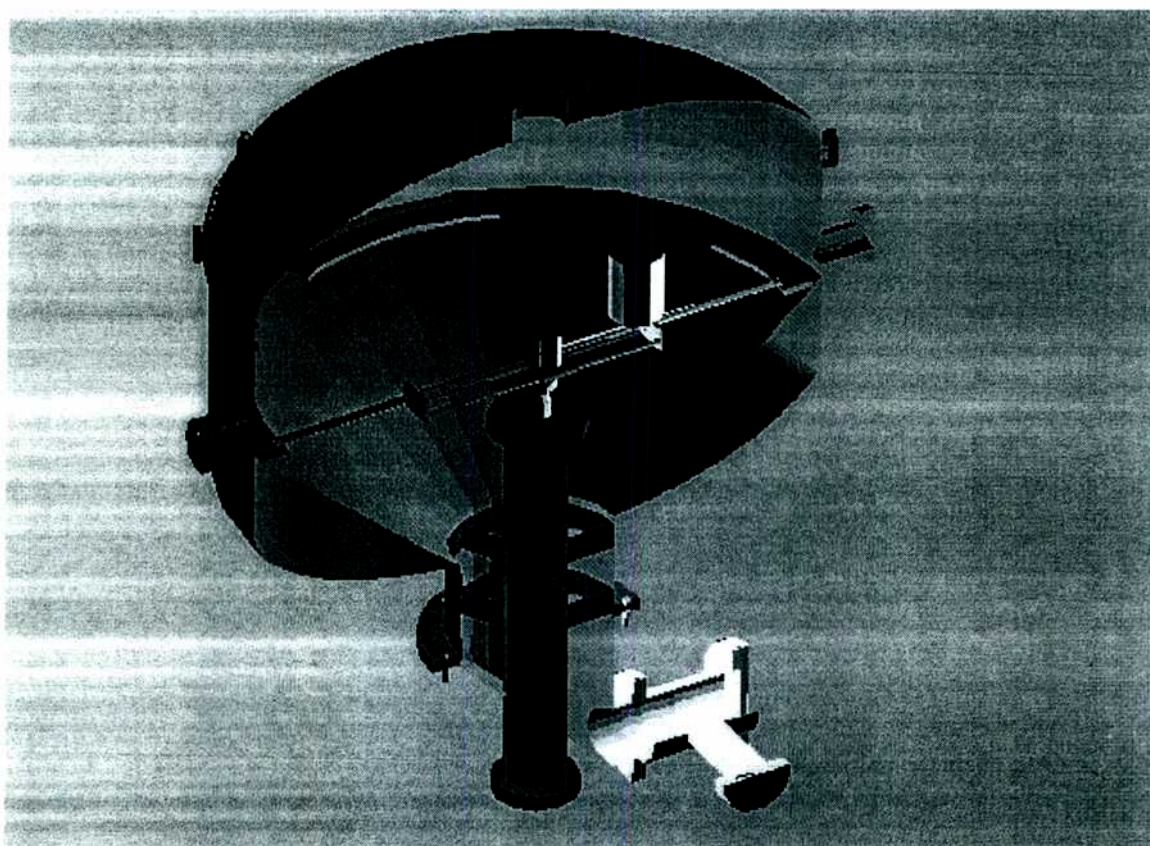
* [Gol94], $\wedge$ calculado.

3.8 Referencias

- [Exn84] Exner, H. E. *Stereological Characterization of Shape*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, American Society for Metals (Ohio), 237-247 (1984).
- [Goe88] Goehner, R, y C. Nichols. *X-Ray Powder Diffraction*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 10: *Materials Characterization*, American Society for Metals (Ohio), 333-343 (1988).
- [Gol94] Goldstein, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A.D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. y Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologist, Materials Scientists, and Geologists*. 2^{da} edición, Plenum Press (New York) (1994)
- [Hei88] Heinrich, K.F.J. y D.E. Newbury. *Electron Probe X-Ray Microanalysis*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 10: *Materials Characterization*, American Society for Metals (Ohio), 516-535 (1988).
- [Hub84] Hubbard, J. L. *Microscopy and Image Analysis*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, American Society for Metals (Ohio), 225-230 (1984).
- [Kur92] Kurz, W. y D.J. Fisher. *Solidificación Microstructure: Cells and Dendrites*, in *Fundamentals of Solidification*, 3^{ra} edición, Trans Tech Publications Ltd., Aedermannsdorf, Switzerland cap. 4, 63-92 (1992).
- [San95] Sander, L. M. *The Diffusive Instability in Growth: DLA, Dendritic Growth, and Solidification*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 367 3-11 (1995).
- [Sch97] Schatt, Werner y Klaus-Peter Wieters. *Testing and Characterisation of Powders* en *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association editores, Sherewsbury (Reino Unido) 66-105 (1997).
- [Tri94] Trivedi, R. y Kurz W. *Dendritic Growth*, *Int. Mat. Rev.* 39 (2), 49-74 (1994).
- [Yul94] Yule, A. J. y J.J. Dunkley. *Particle Analysis Using Properties of Light*, en *Atomization of Melts: For Powder Production and Spray Deposition*, Claredon Press (Oxford) 120-130 (1994).

Capítulo 4

DESARROLLO DEL EQUIPO DE ATOMIZACIÓN



Capítulo 4 DESARROLLO DEL EQUIPO DE ATOMIZACIÓN

4.1 Introducción

En el *capítulo 2* se describió someramente la técnica de atomización centrífuga, elegida en este trabajo para el desarrollo del equipo de atomización.

En una primera etapa se analizaron, las alternativas de construcción más viables con los medios disponibles en ese momento y que, además, ofreciera las condiciones de solidificación rápida requeridas. El equipo utilizado actualmente sufrió sucesivas modificaciones pasando por distintas etapas.

Para transitar esas etapas fue necesario realizar ensayos preliminares en equipos prototipos a fin de determinar los parámetros operativos de importancia. Con el primer prototipo se experimentó la atomización de aleaciones Sn-Pb vertidas como un flujo laminar de metal líquido, fundido en horno eléctrico, sobre copas o discos de acero sometidos a velocidad de giro de hasta 530 r.p.s. El resultado del proceso generaba la dispersión del metal en gotas de dimensiones menores al milímetro. El proceso de fundición de las aleaciones de punto de fusión más elevado condujo a la sustitución del horno eléctrico por un horno a inducción. Sin embargo, las dificultades encontradas obligaron a cambiar la concepción del desarrollo.

La utilización de una fuente de calentamiento zonal parecía la respuesta más viable y económica. Por este motivo se eligió un generador de plasma utilizado para el corte de aceros. Este equipo, cuyo requerimiento de potencia era menor al del horno a inducción, permitía la fusión directa de la aleación previamente preparada en un horno a inducción de mayor potencia. A pesar de que el proceso es más indirecto que el descrito primero, fue el más razonable en cuanto a costos operativos. Esta etapa de desarrollo tuvo que afrontar la construcción de una cámara que fuera compatible con condiciones de vacío y de sobrepresión a fin de trabajar en atmósfera controlada. Además, el cambio de concepción del equipo implicó que el elemento de giro fuera la aleación a atomizar.

A continuación se detallan las razones para la elección de la atomización centrífuga.

4.2 Elección de la técnica de atomización

Las razones de la elección de la atomización centrífuga para la producción de partículas solidificadas rápidamente fueron las siguientes:

- Una baja contaminación con O_2 o con materiales refractarios para asegurar la pureza de las aleaciones producidas [Hod73] y por ende la capacidad de producir metales reactivos.
- Una distribución de tamaños de granos controlable que contenga un porcentaje significativo de tamaños menores a 100 μm , con el propósito de minimizar el efecto de la segregación química y, por ende, asegurar la uniformidad en la composición [Cha84a, Cha80].

- La posibilidad de alcanzar velocidades de enfriamiento mayores a $10^3 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$ y, con éstas, de obtener estructuras parcialmente cristalinas o micro cristalinas, de interés para el estudio de la cinética de solidificación.
- La capacidad de producir una amplia variedad de aleaciones para diversas aplicaciones tecnológicas (superaleaciones, metales duros, aceros, materiales magnéticos blandos, etc.).
- La posibilidad de la utilización inmediata del material obtenido, sin que medien tratamientos térmicos, mecánicos (molienda) o químicos (reducción de óxidos, oxidación controlada, etc.) ulteriores que garanticen una calidad adecuada para su uso.
- La potencialidad de modificar la escala de producción de laboratorio a planta piloto.
- La versatilidad para transformar el equipo en una combinación de atomizador centrífugo y gaseoso.
- El costo de operación menor que la atomización gaseosa.
- La posibilidad de la construcción y desarrollo del equipo de atomización.

La técnicas que mejor parecían satisfacer estas exigencias fueron la atomización con copa (o disco) y electrodo giratorios [APM88, Hod73, Cha84b, Rob84].

4.3 Prototipo I: copa giratorio

El desarrollo del primer prototipo de atomizador (*fig.4.1*) requirió el control de las siguientes variables, que influyen en las características de las partículas atomizadas:

- La temperatura y velocidad de giro del sustrato (disco atomizador).
- La temperatura del medio refrigerante.
- Las dimensiones de la cámara de atomización y la atmósfera utilizada.

En relación con los puntos mencionados, fueron llevados a cabo los trabajos siguientes:

- El ensayo de turbinas neumáticas que servían de elemento impulsor del disco atomizador.
- El ensayo de compresores de 2 etapas (de baja y alta presión) con distintas potencias (desde 2 HP hasta 10 HP), presiones de salida (de 0,7 a 2 MPa) y caudales (de $3,3 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) que alimentaban a una turbina neumática con velocidades de hasta 340 r.p.s.
- El ensayo de un motor monofásico (*M*) de 530 r.p.s. y 500 w, sustituto del sistema de impulsión neumático.
- La estimación de la magnitud del flujo de calor (por radiación, convección y conducción) y el transporte de masa, que intervienen en el proceso de atomización.
- La estimación del diámetro de la cámara de atomización (*C*) a partir de los ensayos con un globo de tela plástica transparente revestido parcialmente en su interior con una chapa de Al. Este recipiente de tamaño variable y compatible con una atmósfera inerte fue luego sustituido por una campana acrílica, mostrada en *fig.4.2*.

- La construcción de un pequeño horno eléctrico para la fusión de aleaciones de bajo punto de fusión.

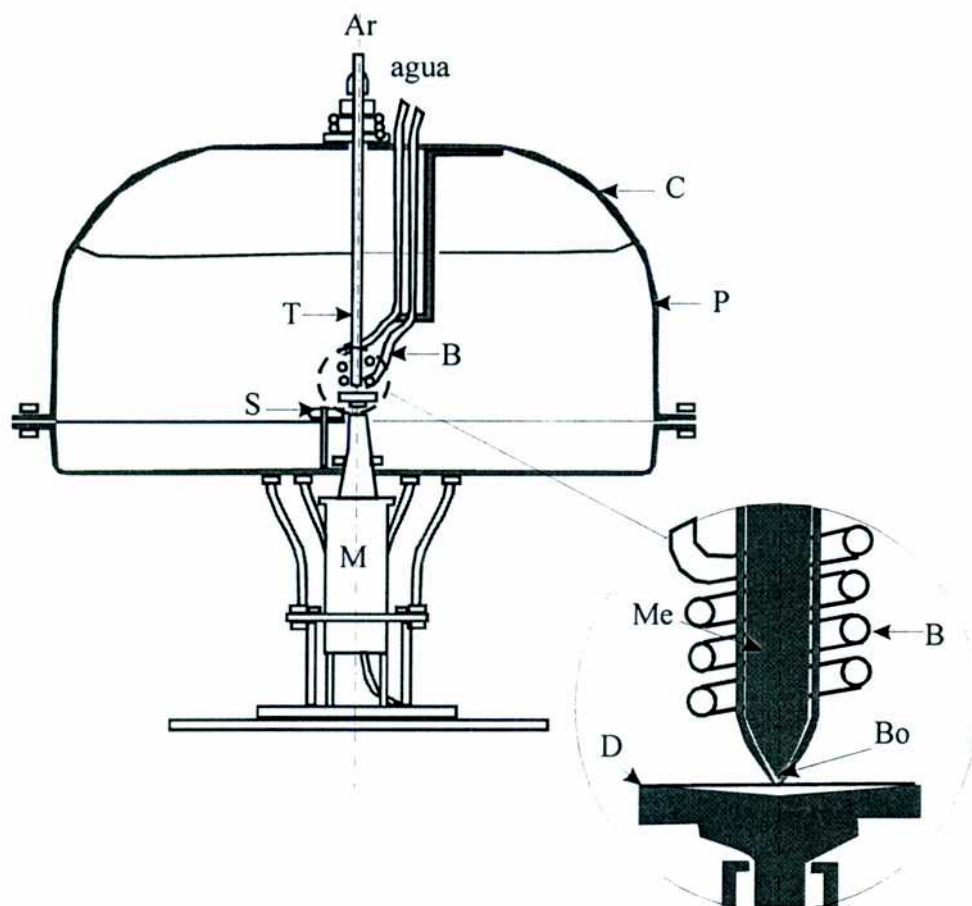


Figura 4.1: Prototipo I para ensayos de atomización en aire: M- motor, B- bobina inductora, C- cámara, P- pantalla metálica, T- tubo de cuarzo, D- disco atomizador, Bo- boquilla, Me- metal líquido, S- sensor de velocidad.

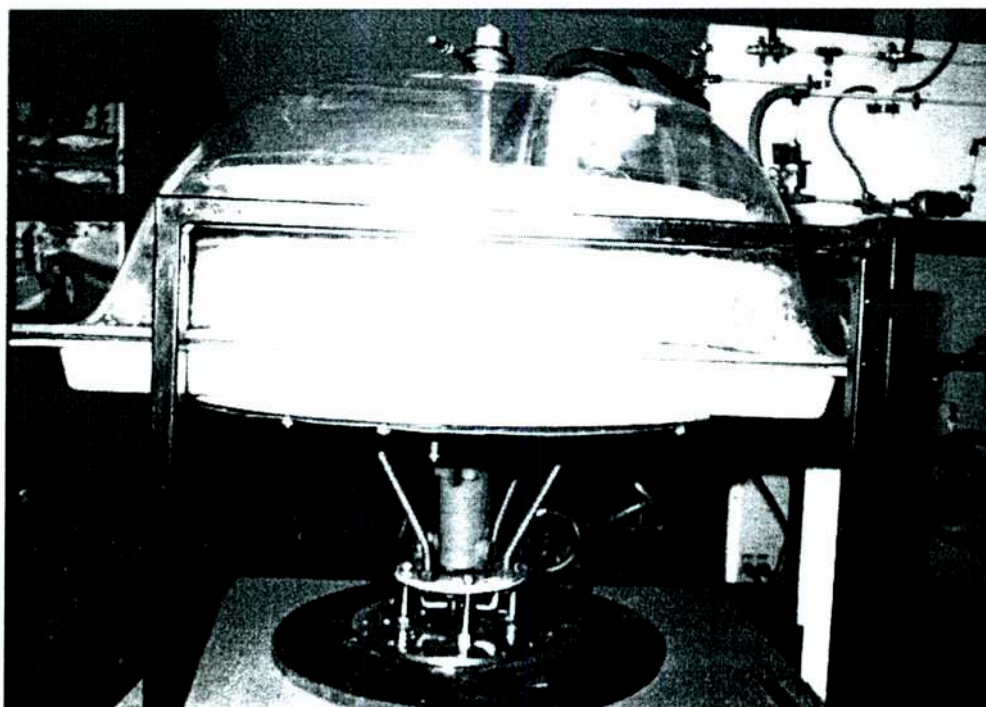


Figura 4.2: Prototipo I para la atomización de aleaciones provisto de un motor con de soporte (parte inferior) y conexiones con horno a inducción (parte superior de la cúpula).

La fusión de una aleación de Sn-Pb o de bronce se producía dentro de un tubo de cuarzo con el horno a resistencia eléctrica, luego reemplazado por la bobina de un horno a inducción. Dicho tubo tenía en un extremo una boquilla a través de la cual era eyectada la aleación líquida aplicando una sobrepresión de Ar (*fig. 4.1*). Luego, el líquido hacía impacto sobre una copa de acero (atomizador) que giraba a más de 450 r.p.s. Las aceleraciones generadas en el líquido causaban su atomización, es decir, la formación de gotas pequeñas que eran arrojadas radialmente desde el borde del disco giratorio.

Las observaciones preliminares permitieron determinar que la atomización ocurría en la siguiente forma: cuando un chorro de líquido llegaba al centro de la copa, que giraba a una velocidad constante, se formaba en su fondo una película que se extendía hasta la periferia por efecto de la aceleración centrípeta. Allí aparecían inestabilidades locales y se producían protuberancias por las que el líquido se desprendía en filamentos, en concordancia con otras experiencias realizadas por Hinze y Melo [Hin50, Mel89]. Cuando la fuerza centrífuga que soporta el filamento supera a la tensión superficial del líquido este se disgrega formando gotas, efecto analizado en detalle en el *capítulo 6*.

El diámetro medio de las gotas obtenidas d se puede estimar por medio de la expresión empírica [Cox76]:

$$d = K \left(\frac{Q^{0.2}}{D^{0.3} w^{0.6}} \right) \left(\frac{\gamma^{0.1} \mu^{0.2}}{\rho} \right) \quad (4.1)$$

donde K es una constante propia del equipo y los parámetros operativos del mismo son el flujo de masa Q y la velocidad angular w del disco atomizador de diámetro D . Además, los parámetros del material son la tensión superficial γ , su viscosidad dinámica μ y la densidad del líquido ρ .

De esa expresión se deduce que la velocidad angular w es el factor más importante para la generación de partículas finas y, en cambio, el diámetro del disco y la densidad de la aleación tienen menor efecto. Además, el valor de d es casi independiente del flujo del líquido, Q .

Las experiencias de atomización fueron llevadas a cabo empleando discos de 2,5 a 5 10^{-2} m de diámetro girando a velocidades angulares de 400 a 530 r.p.s. a fin de reducir lo más posible el tamaño medio de las partículas. Estas condiciones de operación condujeron al desarrollo de un soporte vertical del motor que amortiguara las vibraciones originadas por eventuales desbalanceos del atomizador (*figs. 4.1 y 4.2*).

El inicio del enfriamiento de metal líquido sobre el disco atomizador restringía el tamaño de las partículas desprendidas, parcialmente solidificadas sobre el sustrato metálico. Esta situación llevó a concebir formas de mantener al disco a la mayor temperatura posible, compatible con las condiciones mecánicas del sistema de giro.

4.3.1 Mejoras de diseño

A Cámara de atomización

La estimación del tiempo de solidificación t_s fue efectuada con el modelo de transferencia de calor Newtoniano [Meh81] y descrita en detalle en el *capítulo 5*. Así, por ejemplo, una partícula de Fe de 500 μm de diámetro, tiene un coeficiente de transferencia de calor $h = 5,3 \cdot 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ en una atmósfera de Ar a 10 MPa y requiere de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ para completar la solidificación a partir de su temperatura de fusión.

Ese dato permitió estimar la distancia mínima recorrida por una gota desde que se desprende del disco atomizador hasta que completa su solidificación. Si la velocidad tangencial máxima de la gota es de 73 m s^{-1} (a 467 r.p.s. con $D = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$), entonces recorre 0,35 m. Esta información fue importante para la estimación del diámetro del recipiente en el que se producía la atomización y se completaba la solidificación. La cámara de atomización en condiciones de enfriamiento más desfavorables debía tener un diámetro del orden del metro. Esta razón impulsó el desarrollo de una cámara con un diámetro de 1,1 m, tamaño máximo compatible con las restricciones del costo de construcción del fondo y de la tapa del recipiente. Además, hubo otra consideración importante referente al volumen del recipiente el que debía ser del orden de 1 m^3 . Este volumen es el adecuado para prevenir incrementos de la presión dentro de la cámara que excedan a la atmosférica en más de 0,1 MPa. Estos aumentos de presión se pueden originar por la violenta reacción exotérmica del polvo metálico con el aire. La cantidad mínima de material acumulado, que puede conducir a una explosión, es del orden de algunas decenas de gramo por m^3 , dependiendo de la superficie efectiva del polvo y que tan pirofosfórica es la aleación producida [Dah84].

Las razones expuestas llevaron a la construcción de una cámara compatible con condiciones de vacío menores a 1 Pa y sobrepresiones de hasta 0,2 MPa de Ar y N_2 . También, el equipo puede operar bajo condiciones de pérdida controlada o flujo continuo de estos gases.

El recipiente fue construido a partir de chapa de 3 mm de espesor de acero inoxidable *AISI 304*, (no magnético). El cuerpo de la mismo fue cilindrado a un diámetro de 1,1 m y una altura de 0,6 m. En cambio, las tapas fueron repujadas conformándose como casquetes torriesféricos de 0,2 m de alto.

La estructura interna de la cámara con la distribución de los componentes es mostrada en detalle en la *figura 4.3*.

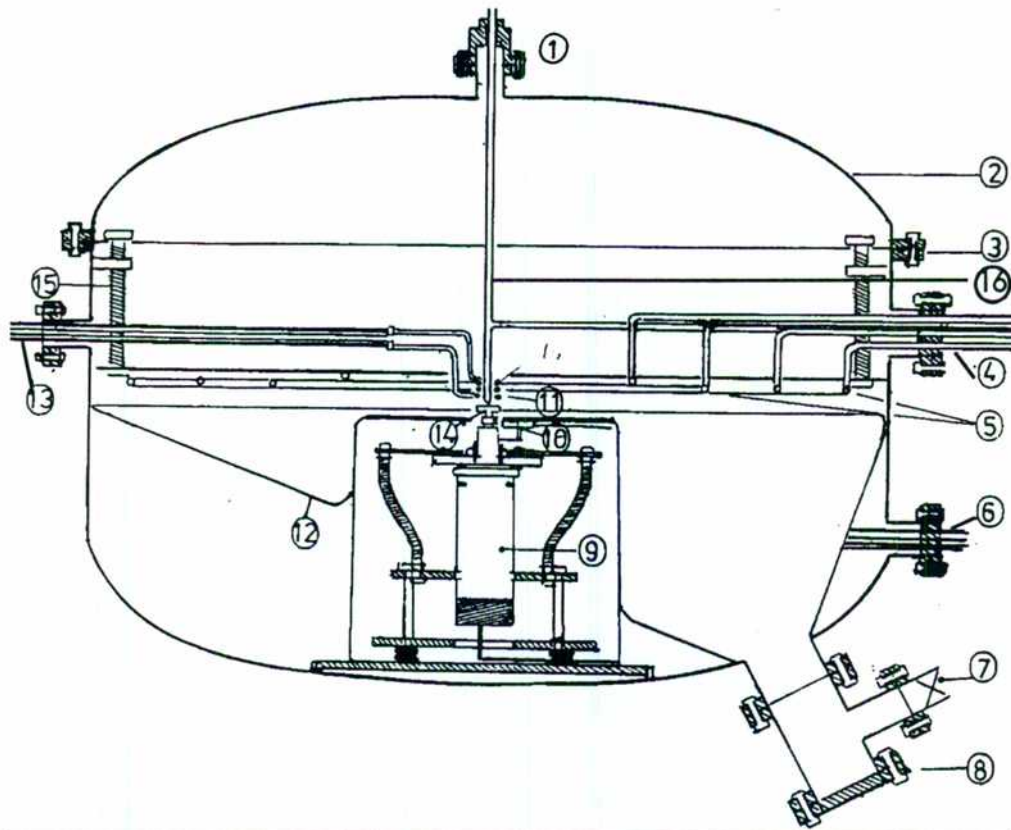


Figura 4.3: Prototipo II de equipo de atomización

- | | |
|--|--|
| 1- carga de muestras | 9- motor de alta velocidad |
| 2- cámara de atomización | 10- sensor de velocidad |
| 3- brida de acceso | 11- bobina inductora |
| 4- entrada de gas refrigerante | 12- embudo |
| 5- anillos refrigerantes | 13- conexión de bobina |
| 6- conexiones eléctricas | 14- disco atomizador |
| 7- acceso a línea de vacío y salida de gases | 15- soporte del sistema de refrigeración |
| 8- puerta de recolección de polvos | 16- tubo de cuarzo (crisol) |

B Sistema de refrigeración

Se diseñó un sistema de refrigeración forzada con Ar consistente en dos anillos de chapa de Al (de 4 mm de espesor) de 0,8 m y 0,1 m de diámetros externo e interno respectivamente. Una de las piezas estaba provista con orificios (de 0,8 mm en diámetro) distribuidos concéntricamente respecto al eje del equipo. Ambos anillos quedaban unidos herméticamente por sendos sellos de sección cuadrada, aprisionados con bulones, situados en sus bordes interno y externo. El conjunto se alimentaba con N_2 o CO_2 a presiones de 0,7 a 1 Mpa y se ubica por encima de la copa de atomización y por encima de las bobina inductora (figs. 4.3 y 4.7) o por debajo del horno eléctrico. Luego, este dispositivo fue sustituido por otro que requería de un suministro de gas mucho menor y estaba compuesto por 4 anillos concéntricos de caños de Cu (de $\frac{1}{4}$ de diámetro) montados en un mismo plano (fig. 4.4). Cada anillo estaba provisto de boquillas de bronce¹ con orificios divergentes de diámetros menores a 0,6 mm soldadas al cuerpo de Cu (fig. 4.3).

¹ Se emplearon quemadores para cocinas para gas envasado.

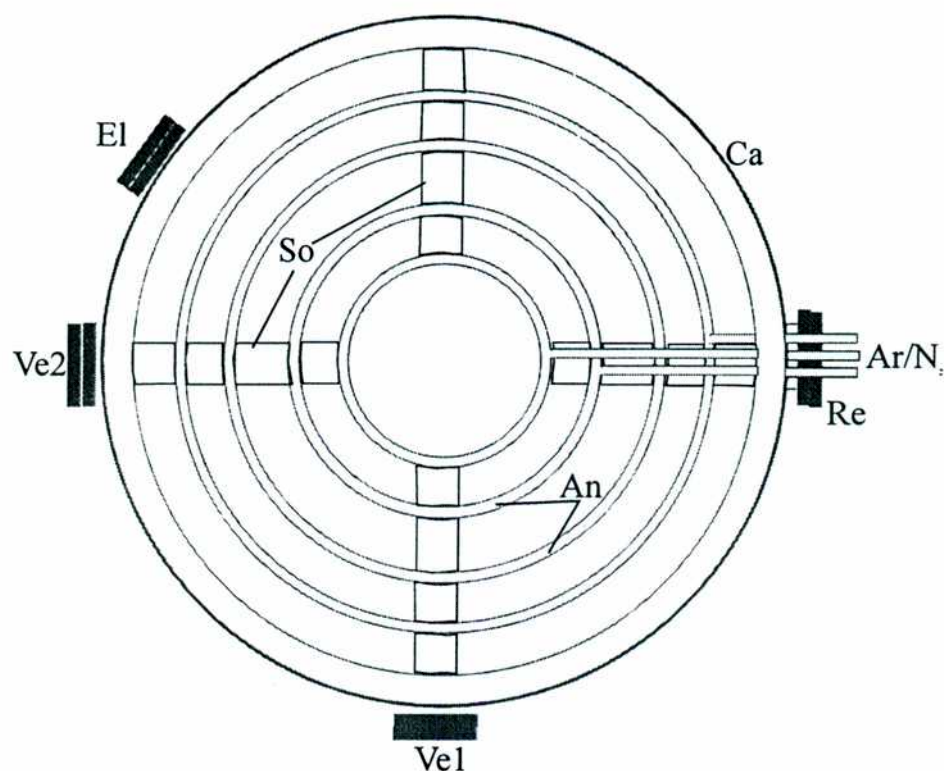


Figura 4.4: Vista en planta de la cámara de atomización a la altura del sistema de refrigeración:
An- anillos de refrigeración de cañerías de Cu. *Re-* brida de entrada de gas refrigerante (Ar/N_2). *So-* soporte de los anillos. *El-* brida de alimentación eléctrica. *Ve1* y *Ve2* ventanillas de observación. *Ca-* pared de la cámara de atomización.

El gas se suministraba a los anillos a un caudal máximo estimado en $0,37 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ alcanzándose velocidades de hasta 40 m s^{-1} , a una distancia de $0,15 \text{ m}$ por debajo de los anillos de refrigeración. El enfriamiento más intenso se producía en la zona próxima al disco atomizador.

4.4 Prototipo II

Las mejoras introducidas condujeron a la construcción del dispositivo mostrado en la *figura 4.5*. La aleación metálica se colocaba en un tubo de cuarzo con una boquilla en uno de sus extremos. La fusión se hacía bajo una ligera sobrepresión de Ar y el metal líquido se eyectaba sobre el disco atomizador que giraba a velocidades de hasta 530 r.p.s. Allí, el líquido era acelerado hacia la periferia del disco y arrojado en direcciones radiales en forma de gotas, análogamente a lo descrito en el prototipo I. Luego, las gotas se enfriaban hasta su solidificación por un conjunto de chorros de N_2 , distribuidos concéntricamente respecto al disco atomizador (*fig. 4.3*).

Las partículas obtenidas, de forma casi esférica, se recolectaban en un embudo ubicado en la parte inferior de la cámara de atomización (*fig. 4.3*).

El tamaño de las partículas obtenido es función de la velocidad de rotación del atomizador, mientras que su forma y estructura dependen de velocidad del flujo de gas refrigerante.

El sistema de fusión era el mismo que el empleado en el prototipo inicial, es decir el horno eléctrico refrigerado por agua (*fig. 4.6*), u horno a inducción de 10 Kw de potencia a 100 KHz , con la configuración mostrada en la *figura 4.7*.

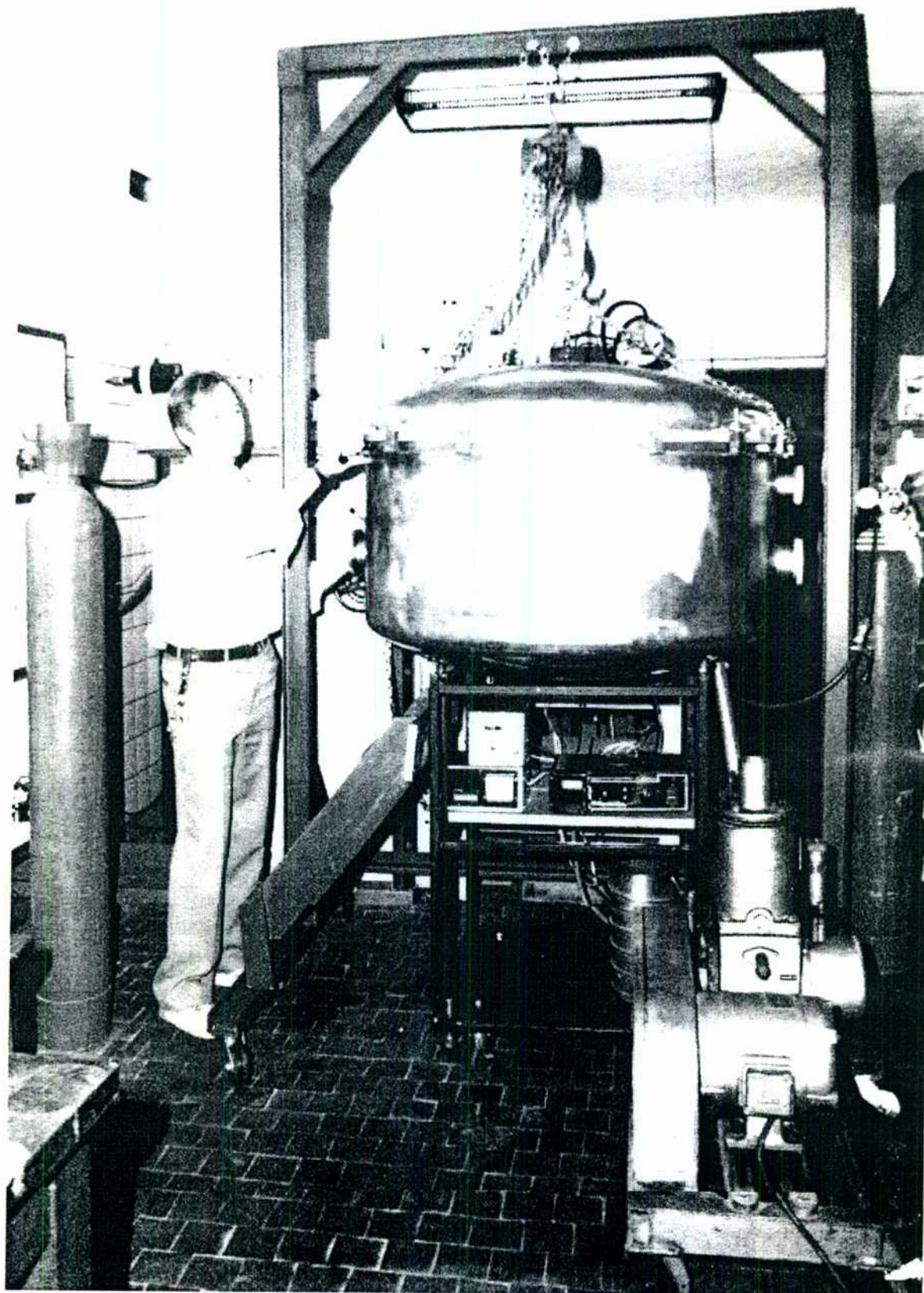


Figura 4.5: Aspecto del prototipo II de atomizador provisto con un puente grúa para la apertura de la tapa de la cámara. En la parte inferior del soporte de la cámara se encuentran los controles de velocidad del motor y de temperatura del horno eléctrico. Detrás de la cámara se puede apreciar parte del horno a inducción.

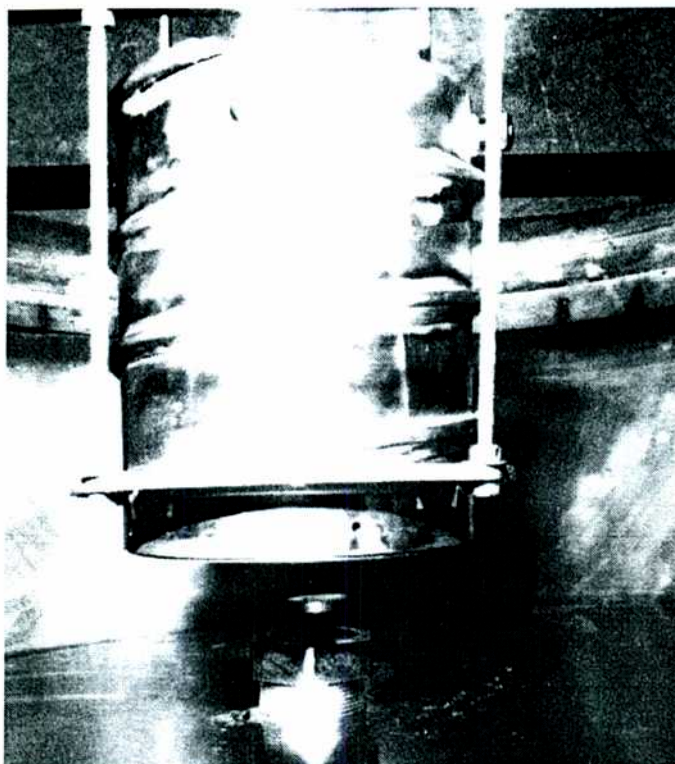


Figura 4.6: Horno eléctrico refrigerado empleado en los prototipos I y II para la fusión de las muestras de punto de fusión bajo. En la parte inferior se puede apreciar el disco atomizador.

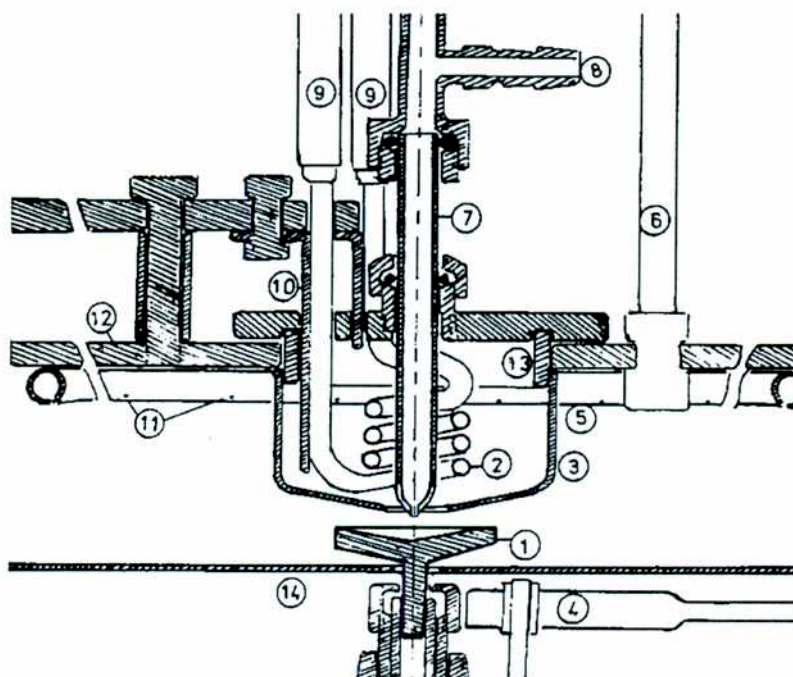


Figura 4.7: Sistema de fusión

- 1- disco atomizador
- 2- bobina inductora
- 3- protección de bobina
- 4- sensor de velocidad
- 5- anillo refrigerante
- 6- entrada de gas refrigerante
- 7- tubo de cuarzo (crisol)

- 8- entrada de gas de eyección
- 9- conexiones de bobina
- 10- entrada de gas de refrigeración
- 11- orificios de salida de gas
- 12- soporte de los anillos refrigerantes
- 13- aislante
- 14- protección del motor

El motor empleado en la atomización tenía un control de velocidad de rotación y de potencia, basado en una electrónica regida por un microprocesador. La señal de sensado provenía de la interrupción periódica de un haz infrarrojo, reflejado sobre las dos caras espejadas de la tuerca de ajuste del disco atomizador, y el control se efectuaba en el rango de 330 a 530 r.p.s., con una precisión mejor que el 10 %².

4.4.1 Mejoras al prototipo II

Se efectuaron varias modificaciones de la cámara de atomización dirigidas a mejorar la operación del equipo:

1. Se modificó la geometría y la posición de la puerta de recolección de polvos lateral (ítem 8 en la *fig. 4.3*) pasando a una posición axial en el fondo de la cámara (*figs. 4.8* y *4.12*). Ahora el polvo se recolecta en una tolva en forma de cilindro truncado conectada con las líneas de vacío y de alta presión de gas (ítem 14 en la *fig. 4.9*). Además, el polvo se puede almacenar opcionalmente en un recipiente presurizado con Ar o N₂ unido a través de una válvula con la tolva (ítem 13 en la *fig. 4.9*).

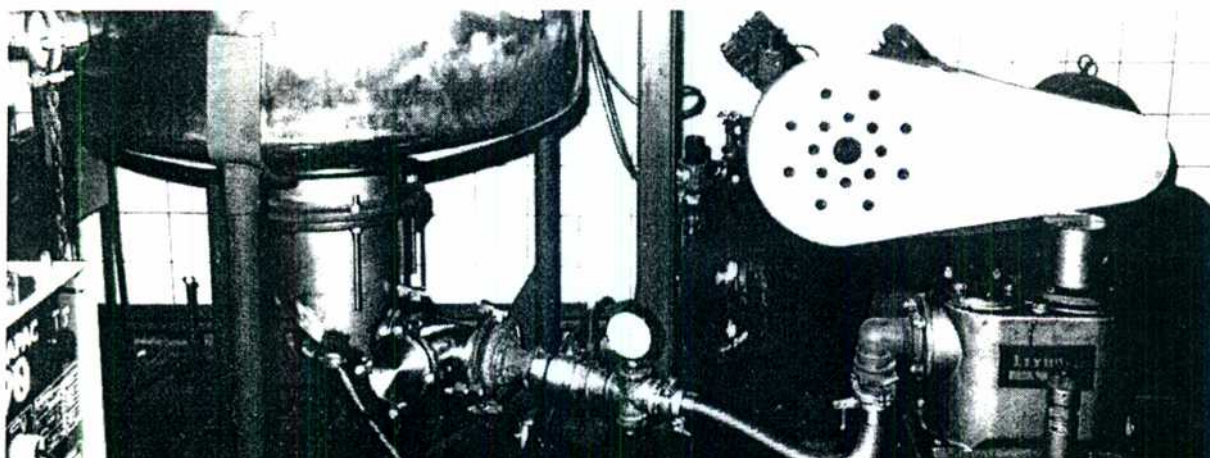


Figura 4.8: Tolva inferior de la cámara de atomización con conexión a las unidades de vacío y presión (a la derecha). También se puede observar el trípode con ruedas para el soporte de la cámara.

2. Se empleó un tubo de 4' de diámetro con tapa roscada para alojar el motor en posición axial dentro de la cámara (ítem 5 en la *fig. 4.9*). A su vez, el tubo está sujeto por sendos anillos de acero centrados con aletas laterales en la tolva inferior. La alimentación del motor y su refrigeración se realiza desde una brida en el extremo del tubo.
3. Se construyó una segunda brida provista con un caño de 4' de diámetro en el fondo de la cámara y próxima a su pared (ítem 21 de la *fig. 4.9*). Esta modificación permite el cambio de la ubicación del motor de la copa atomizadora desde una posición axial a una excéntrica, incrementando la distancia recorrida por una fracción de las partículas producidas de 0,53 m a 0,85 m.

² Este desarrollo electrónico fue realizado por un alumno de la carrera de Ingeniería Electrónica de la FIUBA. como Tesis de Graduación

4. Se incorporó un embudo de casi 90° de apertura dentro de la cámara para facilitar el deslizamiento y acumulación de partículas metálicas hacia la tolva inferior (item 6 de la *fig. 4.9*).
5. Se construyeron tres bridas de observación: una de 4' de diámetro sobre el centro de la tapa y otras dos laterales de 2' de diámetro (ítems 11 y 12 de la *fig. 4.9*), sobre el cuerpo del equipo y a la altura del disco atomizador, separadas en un ángulo de 90° (parcialmente visibles en la *fig. 4.5*).
6. Se agregó una sexta brida lateral está destinada a la conexión del suministro de energía, agua y gas refrigerante (item 7 de la *fig. 4.9*).
7. Se hicieron un armazón con aparejo y un trípode para levantar la tapa superior o la cámara y para desplazar la cámara en el laboratorio (*figs. 4.5 y 4.8*, e ítems 22 y 23 de la *fig. 4.9*).

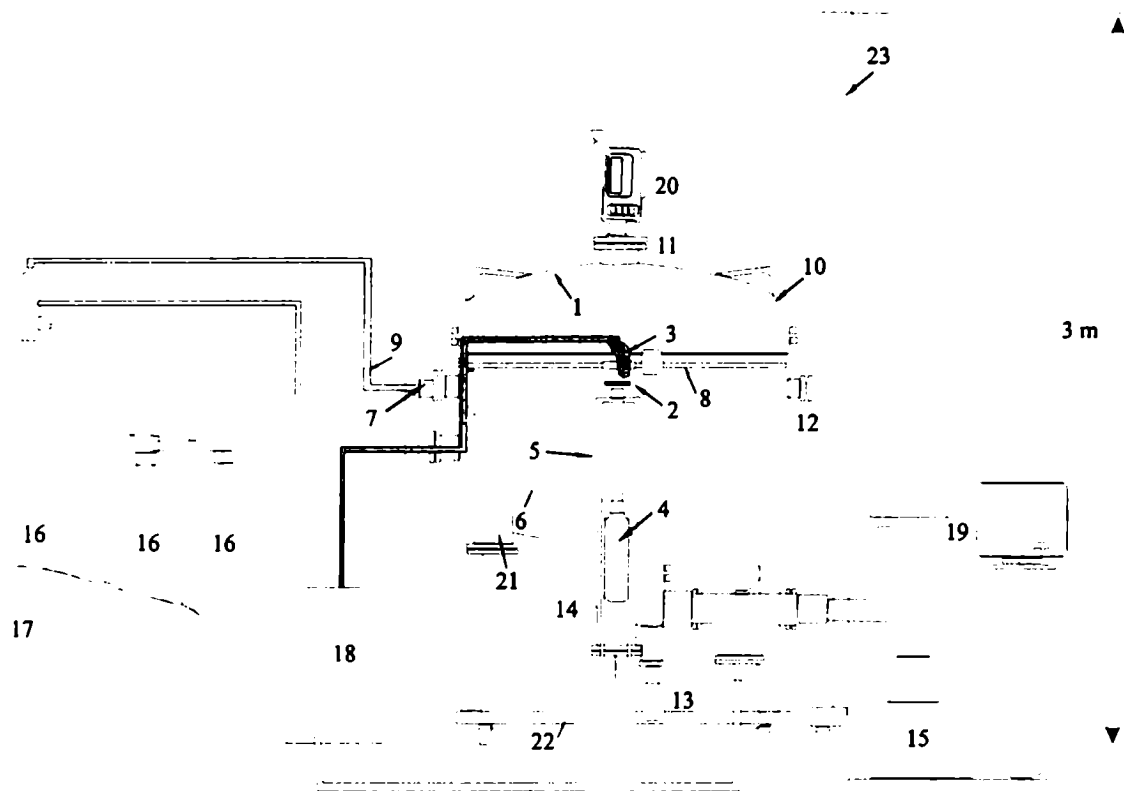


Figura 4.9: Representación esquemática del equipo:

1- cámara de atomización, 2-electrodo consumible (aleación), 3-soplete de plasma, 4-motor, 5-soporte del motor, 6-cono colector de polvo, 7- alimentación del plasma (gas y corriente), 8- sistema de desplazamiento del plasma, 9-gas refrigerante de la cámara, 10-tapa de la cámara, 11 y 12-ventanillas, 13- recipiente de recolección de polvo, 14-tolva inferior, 15-bomba de vacío, 16- tubos de gas y resorvorio, 17-compresor, 18-fuente del plasma, 19-sistema de control de velocidad y temperatura, 20- cámara de video, 21- soporte lateral de motor, 22- trípode con ruedas, 23- soporte con aparejo.

8. Se desarrolló un sistema de cierre con grampas para la tapa de la cámara y las bridas que puedan soportar vacío y presión (*fig. 4.10*).

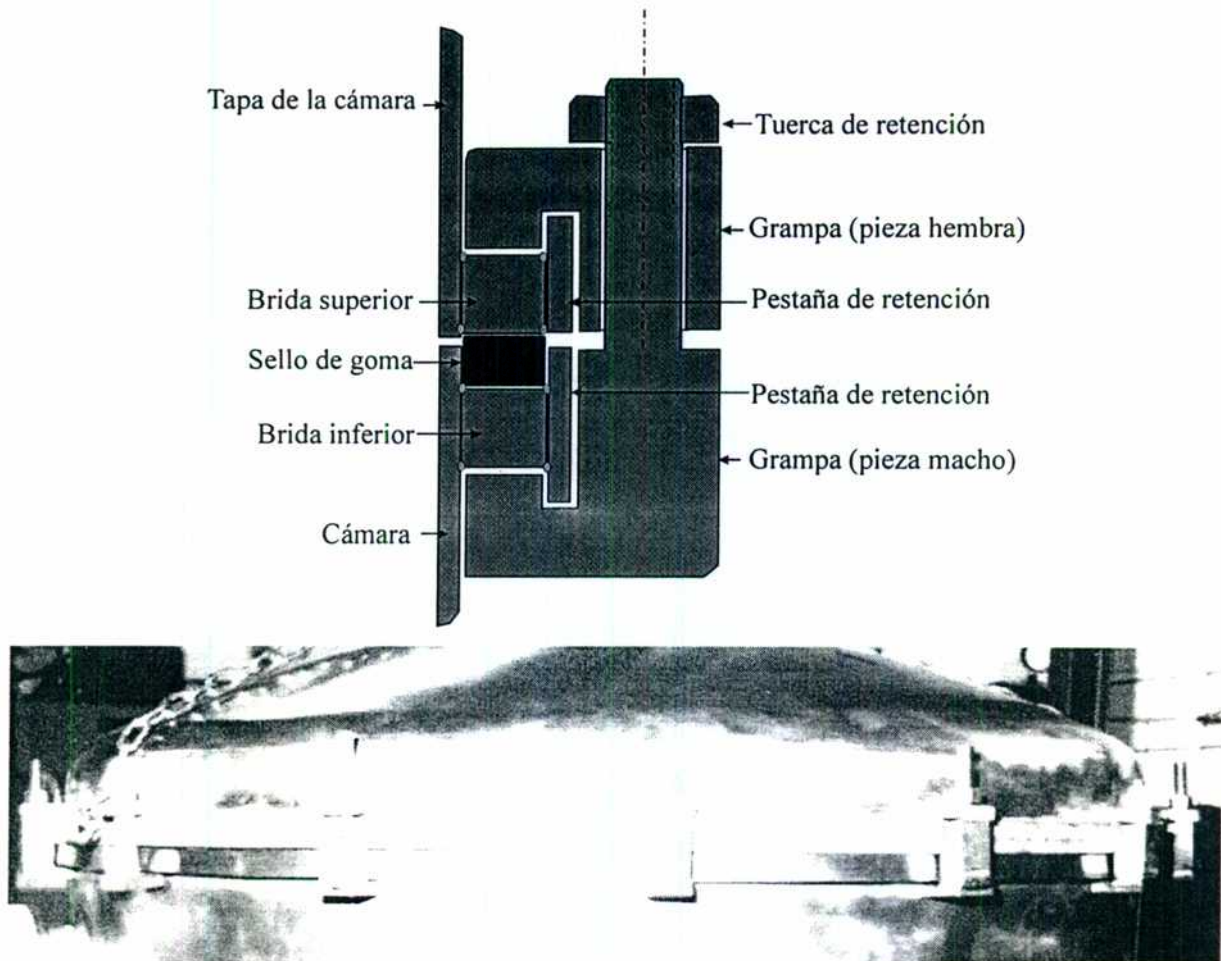


Figura 4.10: Cierre por grampa y detalle de la brida de la tapa de la cámara con las grampas.

4.5 Prototipo III: electrodo giratorio

Las dificultades mayores encontradas hasta ese momento en el desarrollo del equipo fueron:

1. La baja potencia de los sistemas de fusión empleados, insuficientes para fundir materiales de punto fusión superior a 1000 °C.
2. La pequeña cantidad de material procesado.
3. La alta temperatura requerida de la copa atomizadora a fin de evitar el inicio de la solidificación del metal líquido cuando toma contacto con ella, condición incompatible con las restricciones mecánicas del sistema de giro.

Esa última limitación, inherente al sistema de fusión, condujo al cambio de concepto de copa giratoria por el de electrodo giratorio. Esta decisión implicaba una producción de metal líquido a una potencia relativamente baja.

La configuración de este prototipo completo está esquematizado en la figura 4.9.

4.5.1 Sistema de fusión

El principio de atomización empleado actualmente se basa en la descarga de un plasma, sobre un disco que gira hasta 530 r.p.s. de la aleación a atomizar, el electrodo consumible (fig.4.11). La ionización del gas (N_2 o Ar) en la boquilla de cobre del soplete de plasma, conectada a un potencial positivo, se produce por el bombardeo electrónico generado por la diferencia de potencial con un cátodo de tungsteno, unido a un potencial negativo. Luego, el plasma proyectado sobre el borde del disco, conectado al potencial de tierra, produce la fusión local de la aleación. Finalmente, las gotas desprendidas por el intenso centrifugado terminan por solidificarse como partículas de polvo dentro de la cámara de atomización.

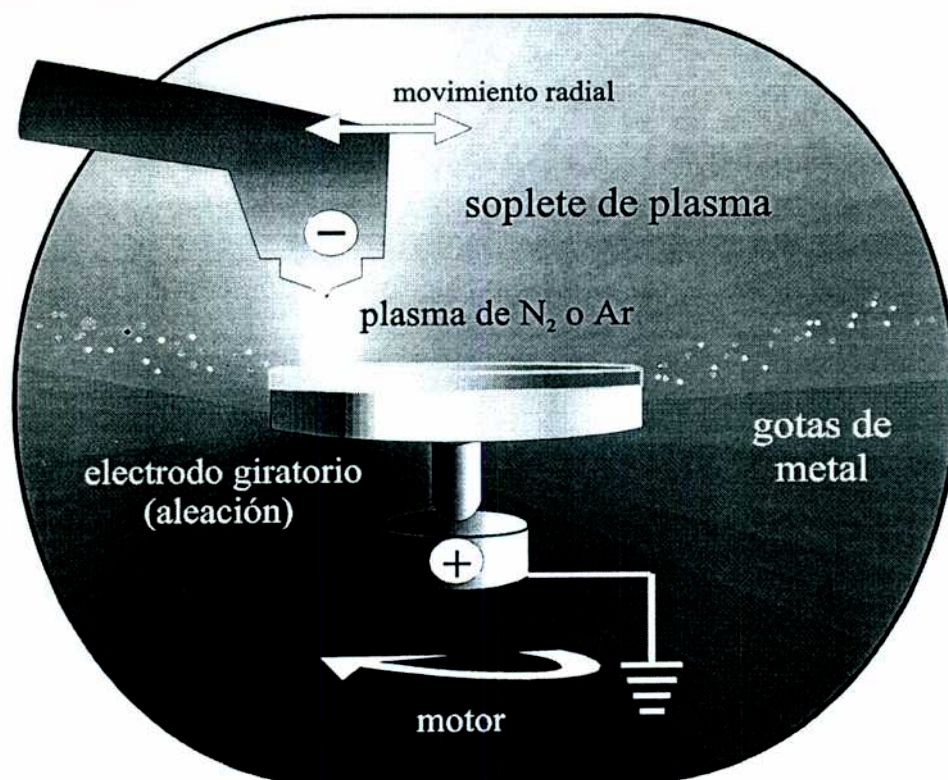


Figura 4.11: Principio de atomización por plasma: Electrodo de 60 mm de diámetro, de la aleación a atomizar, girando a velocidades de hasta 530 r.p.s. y fundido por una descarga de plasma de nitrógeno de 6 a 9 KVA de potencia. Las gotas, desprendidas por el centrifugado, solidifican bajo un flujo de nitrógeno.

La fuente de plasma empleada es una unidad de uso industrial destinada al corte de chapas de acero de hasta 19 mm de espesor, y diseñada para trabajar con aire comprimido, marca *Decapac 90*. La potencia de la unidad tiene dos valores (6 y 9 KVA), determinada por sendos valores de corriente de alta frecuencia (200 Hz). La fuente se acondicionó para la fusión local, la operación remota y el uso de gases inertes. El gas debe suministrarse al soplete de plasma a un régimen de $0,33$ a $0,42 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a través de un pulmón de $0,2 \text{ m}^3$ presurizado hasta 1 MPa en serie con una batería de tubos de N_2 o Ar de 6 m^3 a 15 MPa de presión. Se emplea un gas o la mezcla de gases (Ar con N_2) circulante para la refrigeración del soplete del plasma, la formación del plasma y el enfriamiento de las partículas desprendidas durante la atomización. La refrigeración adicional de la cámara y del motor se sustenta

en la provisión directa de gas desde el pulmón o desde un compresor de dos etapas (de 2 HP de potencia) a una presión de trabajo de 0,6 a 0,75 MPa en el tanque de 0,25 m³.

4.5.2 Electrodo consumible

El uso de electrodos de la aleación a atomizar requería la preparación de las aleaciones por fundición y la colada en barras de diámetros de 40 a 60 mm en taller externo al laboratorio³. Estas barras deben cortarse en rodajas de 7 a 12 mm de espesor y soldarse a ejes de 6 a 12 mm de diámetro. Los conjuntos así obtenidos se denominan *electrodos* (descritos los capítulos 8 y 10) y deben tornearse hasta asegurar un balanceo adecuado.

4.5.3 Cámara de atomización

Es el recipiente de acero que aloja el soplete de plasma y la muestra a atomizar descrito con anterioridad (fig. 4.12).

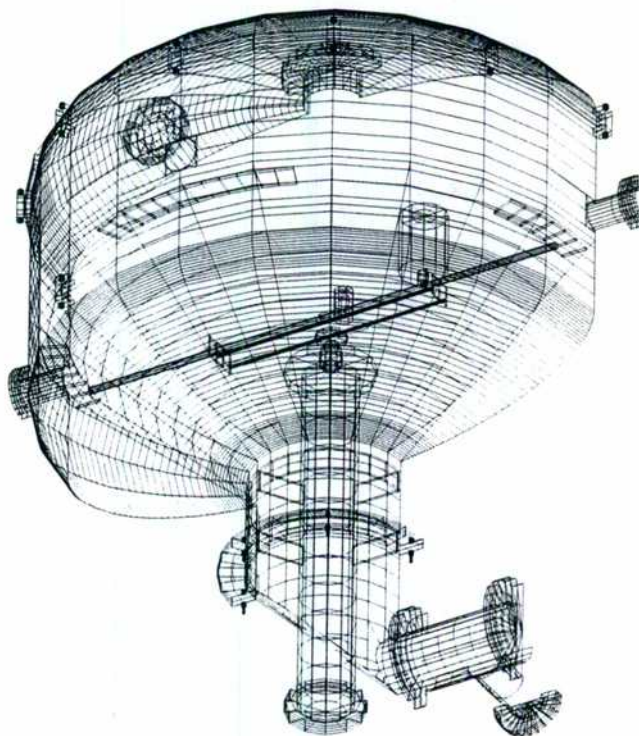


Figura 4.12: Corte transversal de la cámara de atomización y conexiones externas, con la torre del motor y carro de desplazamiento del plasma

³ Estos trabajos fueron hechos por el técnico H. Rafaelli y el Ing. C. Ziobrowski un horno a inducción de 100 KVA y 10 KHz con cámara de vacío en el Laboratorio de Fundición del Centro Atómico Constituyentes.

4.5.4 Sistema de Vacío

Una bomba de vacío Leybold de 2 HP evacua la cámara hasta un vacío de 10^{-2} Pa a través de cañerías de 2 pulgadas de diámetro conectadas en la parte inferior de la misma.

4.5.5 Sistema de rotación

Está compuesto por un motor eléctrico, alojado en la parte inferior de la torre metálica en el centro de la cámara (*figs. 4.9 y 4.12*). La velocidad se puede medir ópticamente y variar de 200 a 530 r.p.s. mediante un microprocesador o un autotransformador de potencia.

La transmisión del movimiento desde el motor se hace por medio de un eje flexible conectado a un vástago provisto de dos rodamientos alojados en una cámara refrigerada con agua. El conjunto termina en un mandril de 3/8" que aprisiona el eje del electrodo consumible. Este dispositivo permite proteger al motor de las altas temperaturas y las vibraciones bruscas a que está sujeto el vástago del electrodo. Además, por el eje flexible circula la corriente del plasma derivada a tierra por una conexión paralela (*fig. 4.13*).

Ese dispositivo se puede sustituir por otro en el que la sujeción se realiza por sistema de pinzas de 1/4" con tuerca de ajuste al vástago⁴. Además, se incorporaron otras mejoras que reducen las vibraciones del sistema de giro y que pueden absorber eventuales cambios bruscos de balanceo producidos por fracturas de los electrodos.

4.5.6 Sistema de extracción del polvo

El material producido se desliza sobre un cono de 45°, ubicado en el interior de la cámara, y cae en una tolva inferior. Allí puede ser retirado desde una brida lateral ubicada en la parte inferior del equipo o bien, según está previsto, envasado directamente en recipientes presurizados o al vacío de acero conectados al equipo a través de una válvula de 1" (*fig. 4.9*).

4.6 Operación del equipo

Esta se realiza por medio de comandos externos a la cámara que controlan el disparo de plasma y la ubicación del mismo. El soplete se desplaza radialmente vía un servomecanismo controlado desde una computadora personal⁵. El proceso continúa hasta consumir completamente al material a atomizar (*fig. 4.14*).

⁴ Esta última versión del sistema de giro fue desarrollado en conjunto con el técnico mecánico Angel Carnero.

⁵ Dispositivo electrónico basado en el circuito de un Joystick para el control del motor paso a paso, desarrollado por el Ing. G. Santiago del Laboratorio de Láseres de la FIUBA.

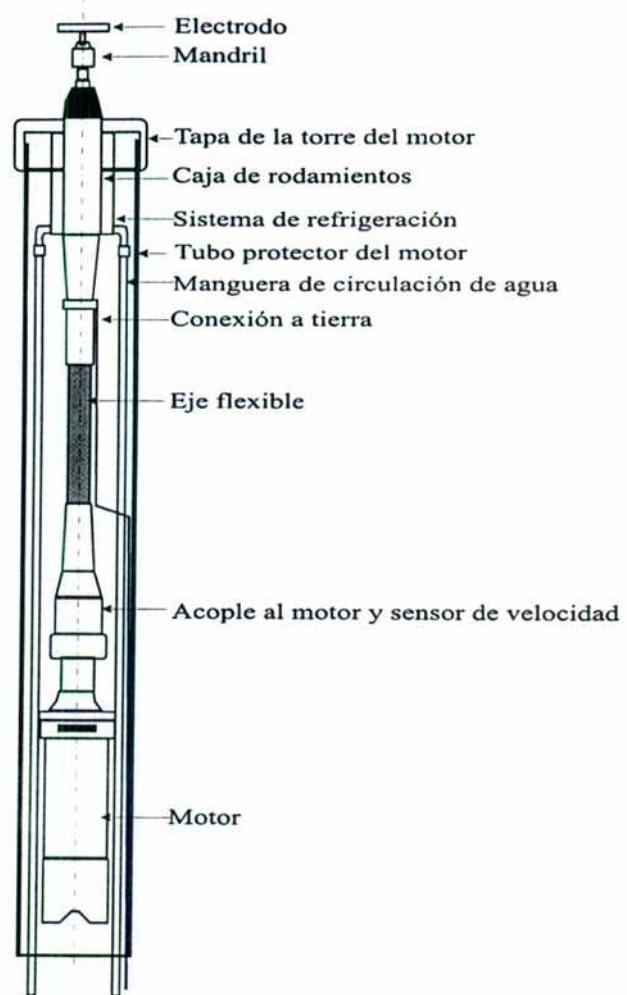
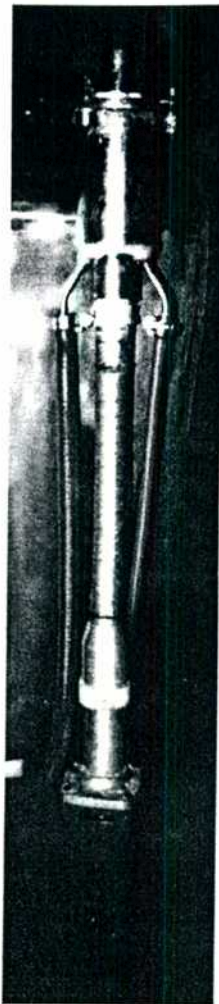


Figura 4.13: Esquema del sistema de giro del electrodo

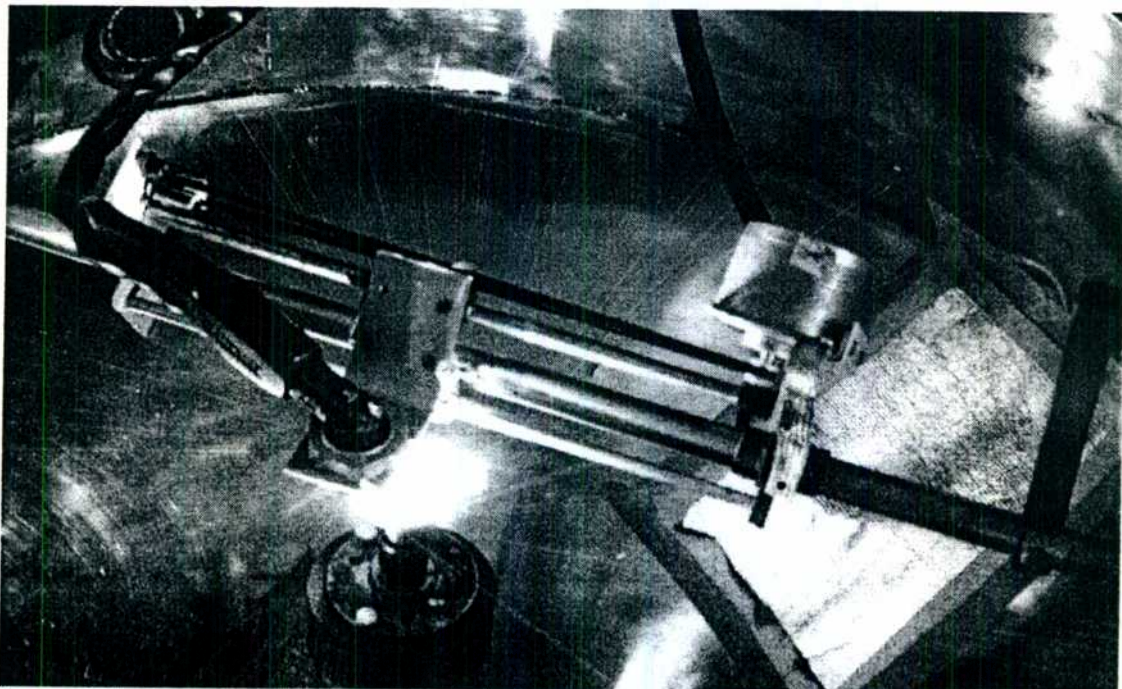


Figura 4.14: Carro de desplazamiento radial del soplete de plasma (izquierda) y motor montado sobre el mismo (derecha).

La unidad de plasma se puede operar a corriente mínima o a corriente máxima (*fig. 4.15*), correspondientes a potencias de 6 o 9 KVA respectivamente. La diferencia es la variación del flujo de metal líquido producido, creciente con la corriente del plasma. Este efecto se analiza en más detalle en el capítulo 6.

El seguimiento del proceso de producción se hace a través de 2 ventanillas laterales separadas 90° entre sí y otra ubicada en la tapa de la cámara, a través de las cuales se pueden tomar fotografías o imágenes de una videocámara, y verificar la posición correcta del plasma y su desplazamiento sobre el disco (*fig. 4.14 a 4.16*).

La atomización se produce por la fusión local del borde de los electrodos, girando a velocidades de 450 a 530 rps. Las gotas de metal fundido se desprenden del borde del electrodo, siguiendo trayectorias rectilíneas, a velocidades tangenciales de 50 a 100 m s⁻¹. La solidificación de las partículas se completa antes de alcanzar la pared de la cámara, distante a 0,53 m del electrodo (*fig. 4.15*). Así, las partículas metálicas, acumuladas en la tolva inferior de la cámara de atomización, son recogidas y conservadas en vacío hasta el momento de examinarlas.

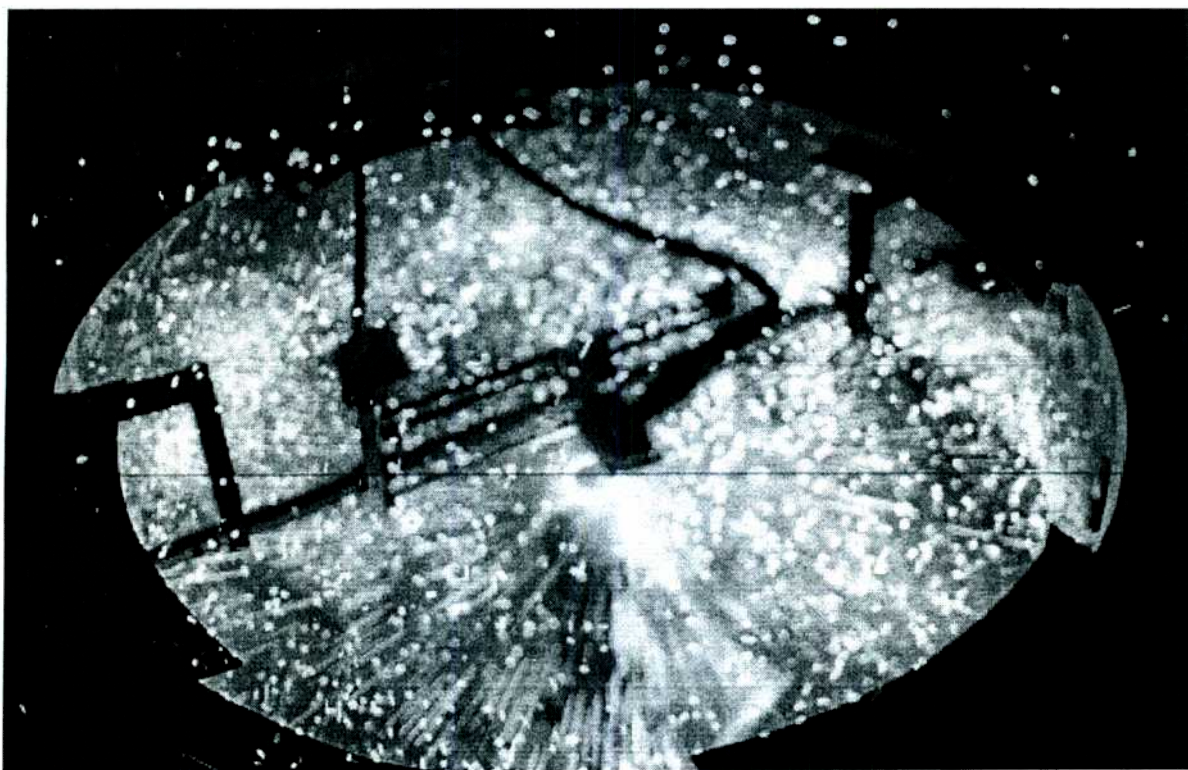


Figura 4.15: Vista superior de la cámara de atomización durante la síntesis de una aleación Fe-Mn-Al-SiC con plasma de nitrógeno de 9 KVA.

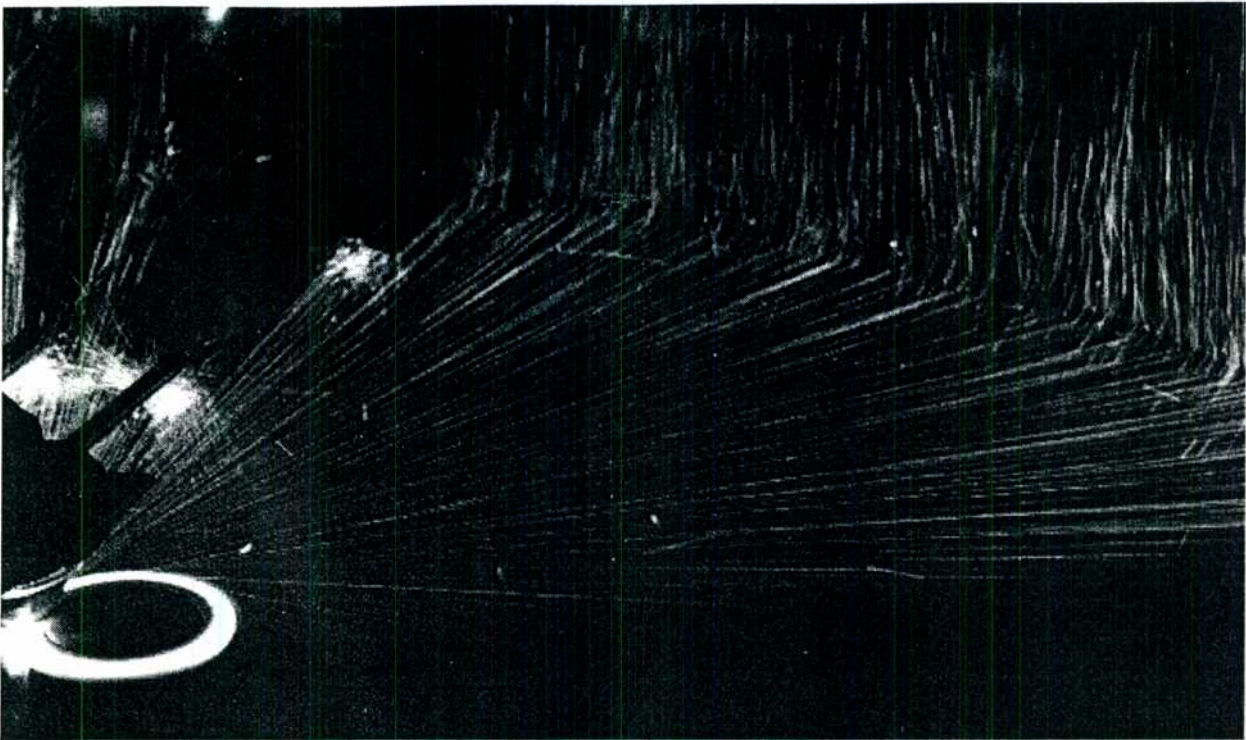


Figura 4.16: Imagen del proceso de atomización desde una ventanilla lateral de la cámara. Las rayas verticales corresponden a los reflejos sobre la pared de la cámara.

El aspecto del equipo completo empleado actualmente es mostrado en la figura 4.17.

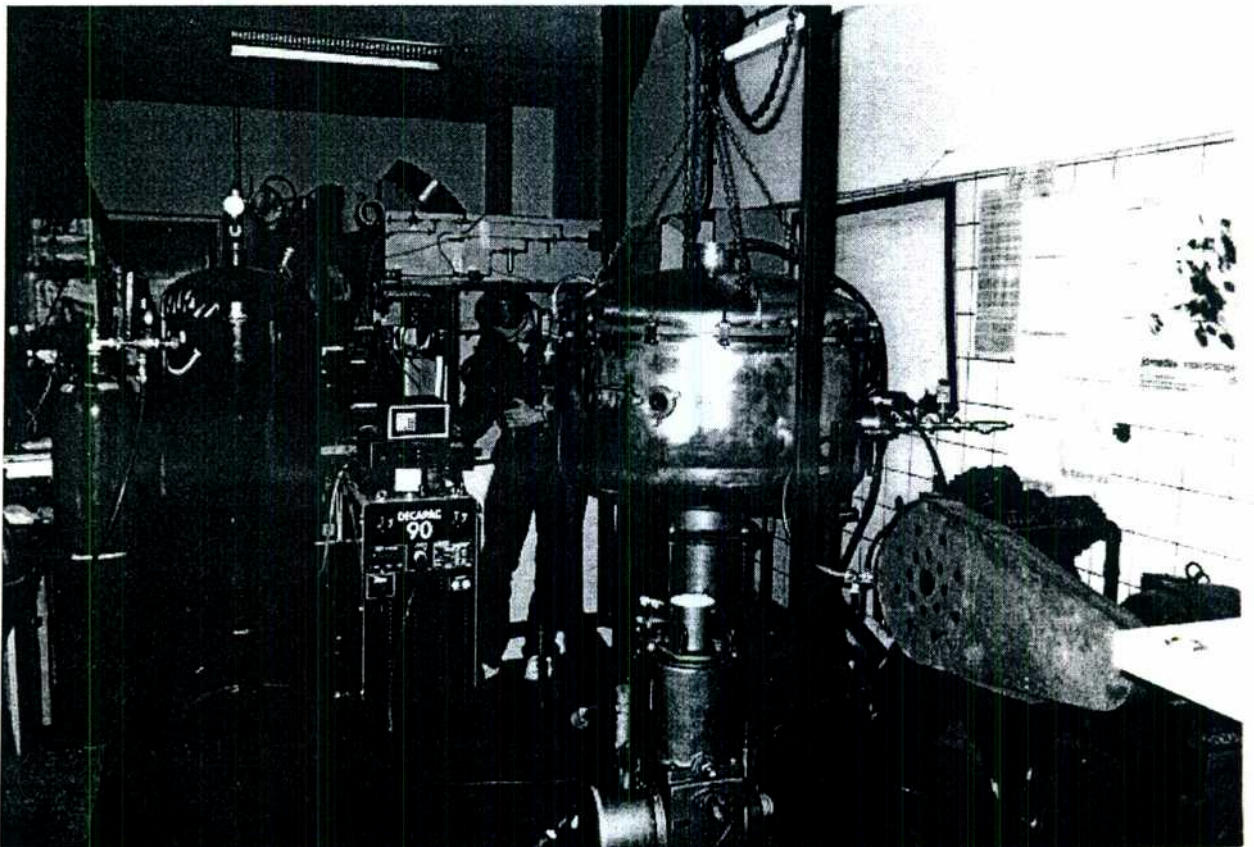


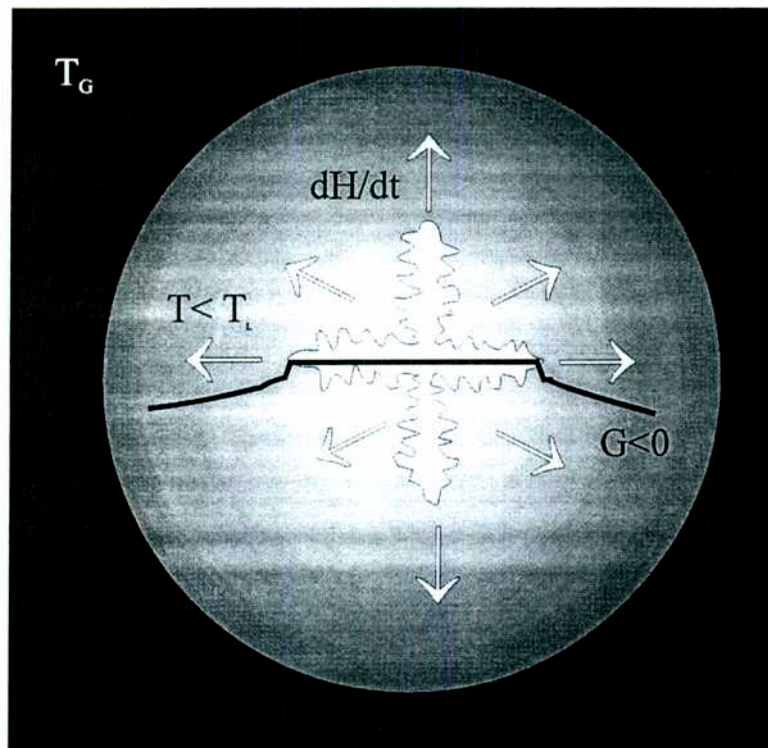
Figura 4.17: Equipo de atomización en la configuración actual. A la izquierda la alimentación de N_2 , en el centro la fuente del plasma, la cámara de atomización y bomba de vacío, y a la derecha el compresor

4.7 Referencias

- [APM88] *Proceedings of the 1988 International Powder Metallurgy Conference* 20, American Powder Metallurgy Institute, Princeton, NJ USA, 137-158 (1988).
- [Cha80] Champagne B. Y Angers R: *Size Distribution of Powders Atomized by the Rotating Electrode Process. Modern Developments in Powder Metallurgy. Powder Metall. Int.*, 12 83-104 (1980).
- [Cha84a] Champagne B. Y Angers R.: *REP Atomization Mechanisms. Powder Metall. Int.*, 16 (3) 125-128 (1984).
- [Cha84b] Champagne B. Y Angers R.: *Characteristics of Powders Produced by the Rotating Electrode, Process. Metal Powder Report*, 39 (5) 267-270 (1984).
- [Cox76] Cox A.R., Moore J.B., Van Reuth E.C. *On the Rapid Solidification of Superalloys*. Proc. Third International Symposium on Superalloys, , Seven Springs, PA, Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, (Los Angeles) 45-53 (1976).
- [Dah84] Dahn, C.J. *Explosivity and Pyrophoricity of Metal Powders*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, American Society for Metals (Ohio), 194-200 (1984).
- [Hin50] Hinze J.O. y Milborn H. *Atomization of Liquid by Means of a Rotating Cup. J. of Applied Mech.* (6) 145 (1950).
- [Hod73] Hodkin D.J. et al. *Centrifugal Shot Casting: A New Atomization process for Preparation of High Purity Alloy Powders*, *Powder Metall.*, 16 (32) 277-313 (1973).
- [Meh81] Merabian, R., S. C. Hsu, C.G. Levi, y S. Kou. *Heat flow limitations in rapid solidification processing*. *Advances in Metal Processing* 13 (43), Ed. Plenum Press, (1981) 155-185.
- [Mel89] Melo, F., J.F. Joanny y S.Fauve, *Fingering Instability of Spinning Drops*, *Phys. Rev. Lett.* 63, (18) 1958-1961 (1989).
- [Rob84] Roberts, P.R. *Rotaiting Electrode Process* en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, American Society for Metals, Ohio 39-42 (1984).
- [Yul94] Yule, A. J. y J.J. Dunkley. *Particle Analysis Using Properties of Light*, en *Atomization of Melts: For Powder Production and Spray Deposition*, Claredon Press (Oxford) 120-130 (1994).

Capítulo 5

TRABAJO de MODELIZACION PROCESOS de TRANSFERENCIA de CALOR



Capítulo 5 TRABAJO de MODELIZACION: PROCESOS de TRANSFERENCIA de CALOR

5.1 Tecnologías de solidificación rápida

La atomización de metales líquidos conduce a velocidades de enfriamiento (τ) que van desde 10^3 K s^{-1} hasta valores próximos a 10^6 K s^{-1} [Meh82, Rob86]. La composición de la aleación y la velocidad de solidificación pueden producir una variedad amplia de microestructuras [Jol74, Boe88, Coc91]. La solidificación rápida (SR) permite la retención de fases metaestables y el refinamiento de la estructura [Coc91, Tri94], esto último por su influencia sobre dos parámetros: el diámetro de la gota de líquido (d) y el espaciado dendrítico de la microestructura de la partícula solidificada (λ) [Jol74].

La atomización suele conducir a subenfriamientos significativos del metal líquido, por lo que las gotas atomizadas pueden encontrarse a una temperatura (T) menor que la temperatura de fusión o de *liquidus* (T_l). La solidificación, es decir el crecimiento del sólido, causa un recalentamiento o *recalescencia* de la gota antes del enfriamiento final [Bil96].

Las partículas de polvo obtenidas son frecuentemente monocristalinas, lo que implica que un solo evento de nucleación es responsable de la solidificación rápida [Boe88]. Esta situación deja de ser válida para diámetros de partículas grandes (por ejemplo mayores a $50 \mu\text{m}$) o velocidades de enfriamiento próximas a 10^3 K s^{-1} [Ozo95].

La medición directa de τ o del flujo de calor durante la solidificación de una gota atomizada es extremadamente difícil [Her93], o casi imposible en determinados procesos de atomización [Meh82]. El análisis de ambos parámetros en tiempo real es factible en volúmenes de aleación considerablemente mayores a las gotas atomizadas y en condiciones estáticas [Lum96].

La solución numérica del problema de la SR en la atomización es el propósito de este capítulo, por lo que la magnitud de τ será estimada sobre la base de un modelo de intercambio de calor relacionándola con las microestructuras observadas.

5.2 Problema de enfriamiento de gotas

El proceso de atomización de metal líquido produce gotas que quedan sujetas a bruscos cambios energéticos conducentes a su enfriamiento y a su solidificación. Ambos mecanismos están regidos por las condiciones de transferencia de calor desde la superficie de la gota a la temperatura T hacia el medio refrigerante, un gas a temperatura T_G (fig. 5.1).

El enfriamiento ulterior del líquido lo lleva a la condición subenfriada, es decir $T < T_l$ (temperatura de fusión o de *liquidus*). En esta situación se inicia la nucleación y el crecimiento de la fase sólida a partir de uno o más puntos localizados generalmente en la superficie de la gota [Meh82, Bil96] (fig. 5.2).

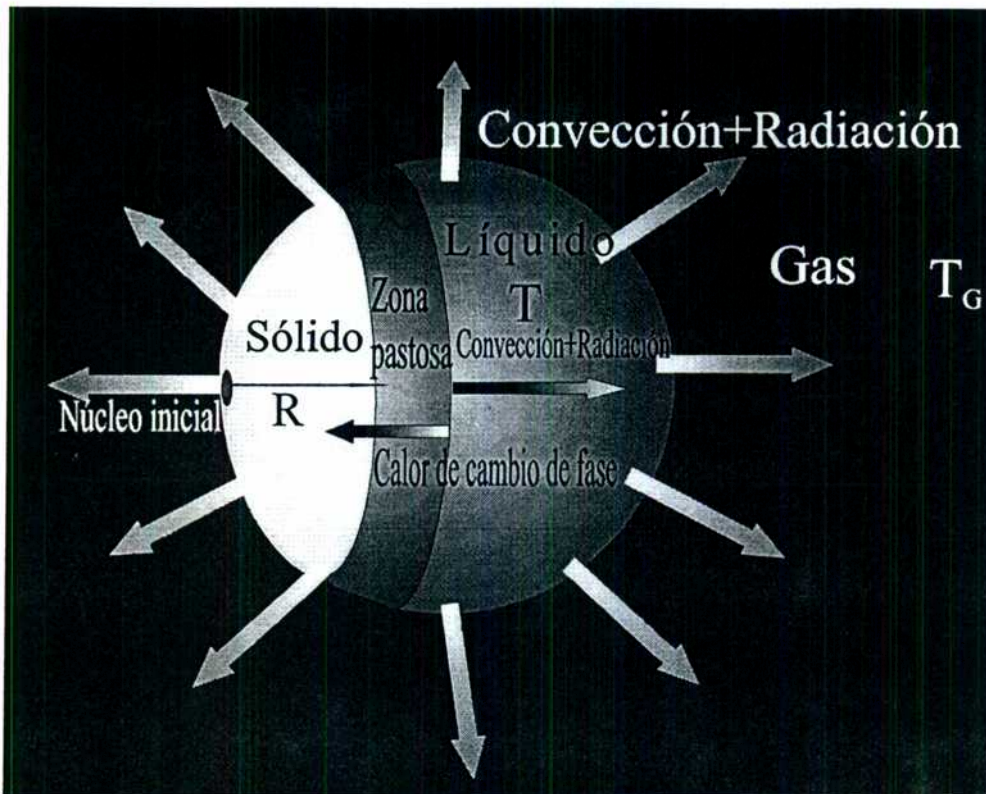


Figura 5.1 Modelo de transferencia de calor empleado en la aproximación Newtoniana, durante el crecimiento de un grano en una gota subenfriada. Los flujos de calor convectivos y radiativos hacia el medio refrigerante y el atribuido al cambio de fase son indicados con flechas. La interfase sólido-líquido se supone como envoltura de una capa estrecha, denominada zona pastosa y que separa al sólido del líquido.

El crecimiento del sólido libera el calor latente de fusión (ΔH_F) a través de la interfase sólido-líquido (S_l); mientras que la entalpía total de la gota (H) es perdida desde la superficie de la gota, de área S_G , hacia el gas refrigerante. La razón S_l/S_G cambia muy rápidamente en los primeros estadios de la solidificación. Este efecto geométrico tiene una influencia significativa sobre la historia de la solidificación [Lev82].

El problema de crecimiento a partir de un centro de nucleación en una gota subenfriada fue encarado por primera vez por Mehrabian [Meh82]. La solución del problema de la historia térmica puede abordarse por dos caminos diferenciados, dependiendo de la aceptación de la aproximación Newtoniana o no. La primera opción es la base del planteo más sencillo consistente en considerar que los procesos de pérdidas de calor por convección y radiación desde la superficie de la gota son despreciables respecto a los de conducción de calor en su interior. La cuantificación de esta relación se representa por medio del número de Biot (Bi) [Ozi87]:

$$Bi = \frac{hR_O}{K_L} \quad (5.1)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor de los mecanismos convectivo-radiativos, y K_L es la conductividad térmica del líquido [Ozi77]:

$$\text{Si } Bi \ll 1 \Rightarrow \text{aproximación Newtoniana} \Rightarrow \nabla T(r) \approx 0 \Rightarrow T \approx T(t) \quad (5.2)$$

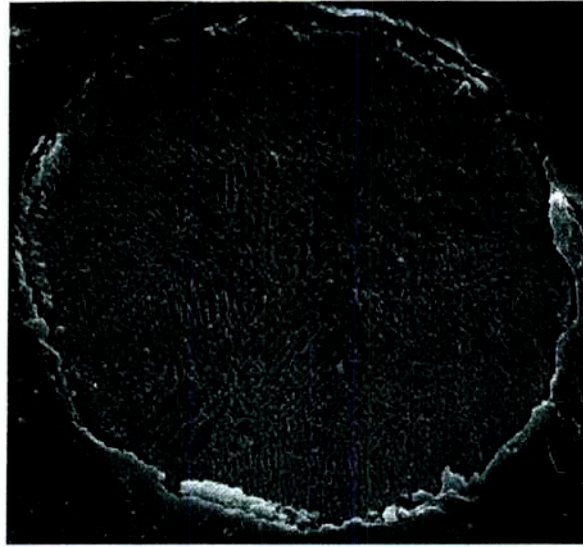


Figura 5.2: Microestructura la solidificación de una partícula de Stellite (de 57 μm de diámetro), revelada por pulido electroquímico, obtenida mediante atomización por plasma con electrodo giratorio. La estructura resultante es parcialmente dendrítica y está compuesta por dendritas primarias de una solución sólida γ-Co (regiones de color gris oscuro) y eutéctico interdendrítico, constituido por γ-Co y Cr₇C₃. Micrografía SEM [Ozo 97].

Este número es menor a 10^{-2} para el proceso de atomización empleado en este trabajo, como se apreciará más adelante (tabla 5.4), lo que refleja gradientes térmicos radiales en la gota casi despreciables, permitiendo considerar exclusivamente a la temperatura como una variable temporal en la ecuación de transporte de calor [Cra84]:

$$C_p^f \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \nabla \cdot (K_f(r) \nabla T(r,t)) + \dot{Q} \quad (5.3)$$

donde C_p^f es la capacidad calorífica y K_f la conductividad térmica de la fase $f = S$ (sólida), L (líquida), G (gaseosa) o P (zona pastosa¹). Esta última corresponde a una zona de coexistencia de fase líquida y sólida, propia de las aleaciones que poseen un rango de solidificación ΔT (intervalo de temperaturas de liquidus T_L a solidus T_S) no nulo a diferencia de los metales puros [Bil96]. Además, el término $\dot{Q}$ representa las fuentes de calor en el medio, como por ejemplo la correspondiente al cambio de fases. Así, $\dot{Q} \approx \Delta H_f \delta g / \delta t$ será el calor liberado durante el cambio de fase que produce un incremento de la fracción en volumen de sólido δg , considerando que no existen sin otros cambios de fases (vaporización, transformaciones de estado sólido, etc.) [Cly83].

La aproximación Newtoniana (5.2) puede dejar de ser válida en condiciones de subenfriamientos grandes, previos a la nucleación [Lev82]. Esta situación requiere de un análisis bidimensional de la transferencia de calor [Meh82]. Mehrabian planteó este modelo para metales

¹ Es traducción del adjetivo inglés *mushy* [Bil96, Kur92].

puros (Al) y Kim et al. lo extendieron a aleaciones (Al-8Fe % en peso), e incluyeron la cinética del crecimiento dendrítico [Kim94].

5.3 Crecimiento dendrítico

La forma de la microestructura de solidificación de un cristal más importante en sistemas monofásicos, sean en metales puros o aleaciones, son del tipo arbolado, denominada *dendrítica*. Otra forma es la polifásica, como la *eutéctica*, que con la anterior constituyen de las microestructuras de observadas [Feu92].

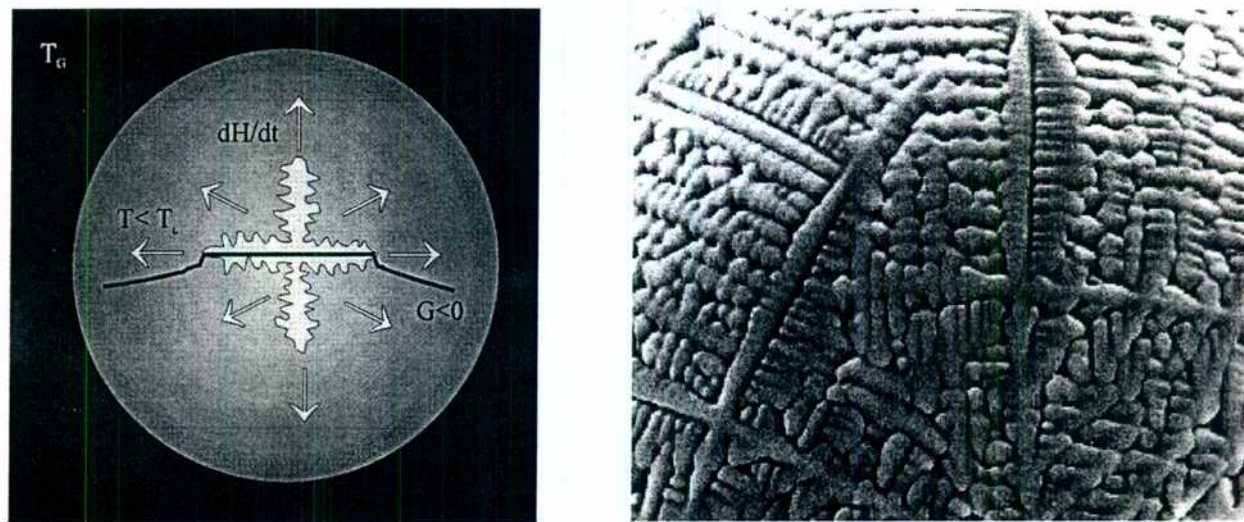


Figura 5.3: Crecimiento de una dendrita de una aleación en el seno de la gota subenfriada. Aquí la liberación del calor latente de fusión, ocurrido durante el crecimiento, establece un gradiente de temperatura negativo G delante de la interfase. Esto conduce al establecimiento de las condiciones necesarias para la inestabilidad de dendritas térmicas en las sustancias puras o la interfase (esquema de la izquierda). La microestructura de solidificación, resultante del crecimiento equiaxiado presenta el aspecto final ilustrado en la micrografía de la derecha. Esta corresponde al detalle de una zona de $52\ \mu\text{m}$ de ancho de la superficie de una gota solidificada de una aleación Fe-Mn-Al-C. Micrografía SEM.

Las estructuras dendríticas evolucionan bajo dos condiciones de crecimiento las que difieren en la forma en que el calor latente de fusión ΔH_F es conducido desde la interfase sólido-líquido. Éstas son [Tri94]:

1. El crecimiento desde un líquido subenfriado en el que se forma generalmente un cristal dendrítico equiaxiado, siendo disipado ΔH_F a través del líquido más frío delante de la interfase. En este caso el gradiente térmico G es negativo, mientras que en el sólido es aproximadamente cero (fig. 5.3).
2. El crecimiento restringido o la solidificación direccional en la que es impuesto en el líquido un G positivo de modo que ΔH_F es disipado a través del sólido. Esta condición conduce al crecimiento de dendritas columnares.

En ambas situaciones las dendritas crecen en la dirección del flujo de calor, con el mismo sentido en la condición de solidificación del líquido subenfriado y con sentido contrario en el proceso de solidificación direccional.

Una estructura dendrítica está caracterizada por varias escalas de longitud como el radio de curvatura de la punta de la dendrita, el espaciado dendrítico primario (λ_1) (solo para la solidificación unidireccional) y el espaciado dendrítico secundario (λ_2) (fig. 5.3). Este último establece la escala de la microestructura de solidificación en las partículas, que resulta más refinada a velocidades de solidificación crecientes (tabla 5.2), correlación que se analizará en la sección 5.7.

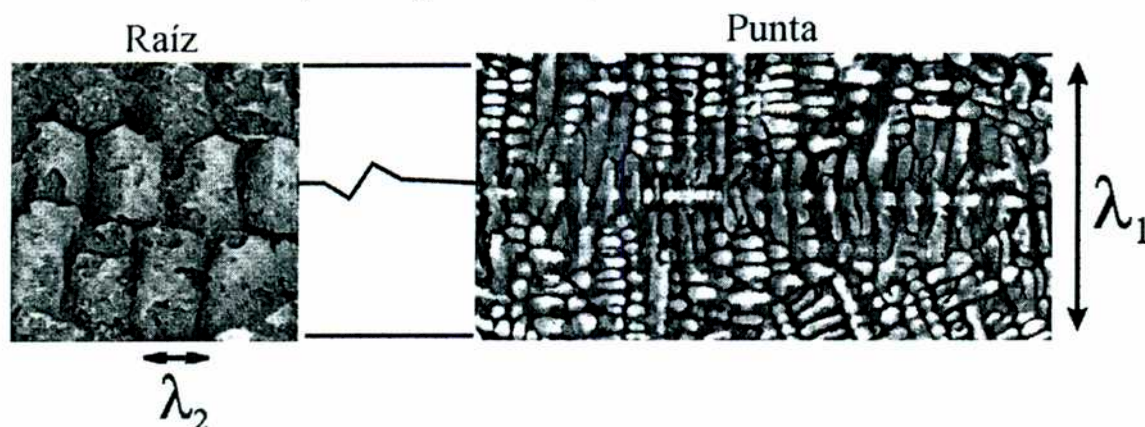


Figura 5.3: Aspecto de una dendrita dentro de un cristal, en el que se ha desarrollado ramas de varios órdenes. La micrografía SEM corresponde a detalles de la microestructura de dendritas en partículas atomizadas de Stellite.

Por otra parte, el valor de λ_1 medido en la microestructura se mantiene durante la solidificación, mientras que λ_2 se incrementa enormemente debido al tiempo prolongado de contacto entre la estructura ramificada y curvada y el material fundido. Además, el encuentro de las dendritas equiaxiadas, crecidas desde varios puntos de nucleación y con diferentes orientaciones cristalográficas, origina los bordes de grano propios de una estructura policristalina (figs. 5.2 y 5.4).



Figura 5.4: Estructura dendrítica característica de una partícula de Stellite policristalina, mostrando los bordes de grano (resaltados con trazos gruesos blancos)

5.4 Modelo Newtoniano

El planteo presentado aquí describe el crecimiento de un solo cristal dentro de la partícula (es decir se la considera monocristalina) con el propósito de realizar estimaciones sencillas (fig.5.1). La presencia de 2 a 6 granos crecidos desde distintos puntos de la superficie de la gota (nucleación heterogénea) es la situación más frecuentemente observada dentro de las partículas atomizadas en este trabajo. El tratamiento matemático de este tipo de solidificación no se puede reducir a la descripción simplificada empleada aquí. Este problema tampoco ha sido resuelto por otros autores hasta el presente, pues requiere del empleo de técnicas de simulación por elementos finitos en 3 dimensiones que, además, involucren los cambios de fase, las interacciones entre los cristales de orientaciones diferentes, los gradientes térmicos finitos, etc. Solo los casos de nucleación homogénea y copiosa, bajo gradientes térmicos despreciables, fueron abordados con métodos estadísticos [Lev88, Jon91].

Con esas premisas en mente el término de la izquierda de la ecuación (5.3) es la variación de la entalpía (H) de la gota inmersa en un medio gaseoso [Gra76]:

$$V_{vol} \frac{dH(t)}{dt} = -S_G h [T(t) - T_G] - S_G \sigma \epsilon [T(t)^4 - T_G^4] \quad (5.4)$$

donde V_{vol} es el volumen de la gota y los dos términos del miembro de la derecha expresan los dos mecanismos de transferencia de calor presentes.

El primer término representa el *flujo convectivo*, es decir el calor conducido desde la superficie de la gota de radio R_0 y área S_G ($4\pi R_0^2$) hacia el gas refrigerante a temperatura T_G . Esta magnitud es controlada por el coeficiente de transferencia de calor h , dependiente de las variables del proceso de atomización y de las propiedades termofísicas del gas y la aleación [Kea79]. Sin embargo, existen varias expresiones semi-empíricas de este coeficiente que discrepan en las constantes numéricas debido a las dificultades de las mediciones directas del régimen de enfriamiento rápido en gotas [Meh78, Dub91, Her93]. Entre las relaciones propuestas para h [Meh81, Zdu86, Nyb88] se ha elegido la más frecuentemente empleada en la atomización centrífuga [Zdu86, Aki93]:

$$h = \frac{\lambda}{d} \left(2 + 0,69 (Re)^{\frac{1}{2}} (Pr)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (5.5)$$

función del diámetro de la gota (d) y de parámetros aerodinámicos como el número de Reynolds (Re) [Ozi87]:

$$Re = \frac{\omega d D}{\nu_G} \quad (5.6)$$

y el número de Prandtl (Pr):

$$Pr = \frac{\nu_G C_P^G}{K_G} \quad (5.7)$$

donde K_G es la conductividad térmica, ν_G es la viscosidad cinemática y C_p^G es la capacidad calorífica del gas. En cambio, el resto de los parámetros describen las condiciones de la atomización, como por ejemplo, la velocidad angular de giro (ω) y el diámetro del electrodo (D) de la aleación procesada.

La magnitud de h esta comprendida entre valores de $10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para procesos exclusivamente radiativos, hasta valores de $10^6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en las condiciones de convección más favorables [Meh82].

El segundo término de (5.4) es el *flujo radiativo* desde la superficie de la gota, caracterizada por una emisividad (e), hacia el medio gaseoso, siendo σ la constante de Stefan-Boltzmann. Esta contribución es significativa en la atomización en vacío, pero es despreciable respecto al transporte convectivo en la mayor parte de los procesos realizados en atmósfera inerte y con partículas menores a $200 \mu\text{m}$ de diámetro [Nic84, Zdu86, Tew86, Lev88].

5.3.1 Velocidad de enfriamiento media

La variación entálpica dH/dt es de acuerdo a la ecuación (5.4) una función del tiempo, de modo que también, la velocidad de enfriamiento τ podría depender del tiempo, como se verá más adelante. Sin embargo, es posible encontrar una aproximación de su valor medio $\langle \tau \rangle$ suponiendo una velocidad de cambio de entalpía constante, durante el cambio de fase que ocurre cuando la aleación pasa de la temperatura de líquido T_L a la del gas T_G , estimada con la expresión [Zdu86]:

$$\langle \tau \rangle = \left\langle \frac{dT}{dt} \right\rangle \equiv \frac{I}{C_{PM}} \frac{dH}{dt} = - \frac{S_G}{V_{vol} C_{PM}} [h(T_L - T_G) + \sigma e(T_L^4 - T_G^4)] \quad (5.8)$$

donde C_{PM} es una capacidad calorífica media asignada al rango de temperaturas desde T_L hasta la temperatura del sólido o eutéctico T_E , en el caso del *Stellite*:

$$C_{PM} = \frac{\Delta H_F}{\Delta T_0} \quad (5.9)$$

donde ΔT_0 es el rango de solidificación de la aleación ($T_L - T_E$).

El intervalo de tiempo transcurrido para completar la solidificación, suponiendo un ritmo de extracción de calor constante $dH/dt \approx \Delta H_F / \langle \tau \rangle$ es, a partir de (5.9):

$$\langle \tau_{sol} \rangle \approx \frac{\Delta H_F}{\langle \tau \rangle C_{PM}} \quad (5.10)$$

Se calculó h y $\langle \tau \rangle$ (tablas 5.2 y 5.3) con el esquema de cálculo presentado para dos aleaciones: acero inoxidable y *Stellite 6* (Co-28Cr-4.5W-1C en % en peso) a partir de sus propiedades termo-físicas detalladas en las tablas 5.1 y 5.4, respectivamente. Ambas aleaciones fueron producidas por atomización centrífuga bajo nitrógeno en condiciones de operación similares, descritas en los capítulos siguientes.

Tabla 5.1: Propiedades termo-físicas de un acero *AISI 304* (Fe-24Cr-18.5Ni-1.4Mn-0.9Al -0.7Si, % en peso) y del gas refrigerante.

Parámetros	Unidades	Acero	Gas (N)
Densidad, ρ	Kg m^{-3}	7700 *	1.10 [Wes96]
conductividad térmica, K	$\text{W m}^{-1} \text{°K}^{-1}$		0.028 [Zdu86]
capacidad calorífica, C_p	$\text{J m}^{-3} \text{°K}^{-1}$	5.852 10^6 [Lew77]	1.1077 10^3 [Wes96]
viscosidad cinemática, ν_G	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$		1.79 10^{-5} [Wes96]
Temperatura, T	K	1673 [Lew77]	323 *

* Medido

Tabla 5.2: El espaciado interdendrítico secundario (λ_2), y el tamaño de partícula (d) medidos y los valores calculados del coeficiente de transferencia de calor (h) y la velocidad de solidificación media ($\langle \tau \rangle$) en acero *AISI 304* producido con el equipo desarrollado [Ozo94].

d [μm]	λ_2 [μm]	h [$\text{W m}^{-2} \text{°K}^{-1}$]	$\langle \tau \rangle$ * [K s^{-1}]
103	2.8	$4.0 \cdot 10^3$	$5.6 \cdot 10^4$
76	1.6	$4.8 \cdot 10^3$	$8.7 \cdot 10^4$
66	0.6	$5.2 \cdot 10^3$	$10.9 \cdot 10^4$

* Calculada con los parámetros de atomización: $\omega = 450 \times 2\pi \text{ rad s}^{-1}$, $D = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $Re = 394$, $Pr = 0.72$

Los valores de $Bi < 10^{-2}$ ($4 \cdot 10^{-3}$ a $9 \cdot 10^{-3}$) correspondientes al proceso de atomización empleado avalan la aproximación Newtoniana de los cálculos realizados (tabla 5.3).

Tabla 5.3: Valores calculados de los coeficientes de transferencia de calor (h), velocidades de enfriamientos medias ($\langle \tau \rangle$), tiempos medios de solidificación local ($\langle t_{Sol} \rangle$) y números de Biot (Bi) como función del tamaño de partículas (d) de la aleación Co-28Cr-4.5W-1C (% en peso) atomizada centrífugamente (para velocidades tangenciales $v=0,5\omega D \approx 80 \text{ m s}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno) [Ozo95].

d [μm]	h [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]	$\langle \tau \rangle$ [K s^{-1}]	$\langle t_{Sol} \rangle$ [s]	Bi
20	$9,8 \cdot 10^3$	$1,44 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
30	$7,6 \cdot 10^3$	$7,75 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
40	$6,4 \cdot 10^3$	$4,89 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
60	$5,0 \cdot 10^3$	$2,68 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
70	$4,6 \cdot 10^3$	$2,02 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
80	$4,2 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
105	$3,6 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
140	$3,1 \cdot 10^3$	$6,88 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.4: Propiedades termo-físicas de la aleación (Co-28Cr-4.5W-1.1C % en peso).

Símbolo	Parámetros	Unidades	Magnitud	
a_l	difusividad térmica	$m^2 s^{-1}$	$K_l / C_p^L = 5,513 \cdot 10^{-6}$	**
a_0	distancia de difusión en la interfase	m	10^{-9} [Tri94, Kim91]	
C_0	concentración inicial ²	% peso	1,1	*
C_{0Cr}	concentración de Cr	% peso	28 [Fre93a]	
C_{0W}	concentración de W	% peso	4,5 [Fre93a]	
C_{0C}	concentración de C	% peso	1,1 [Fre93a]	
C_S	concentración del sólido	% peso	[Tri94]	
C_L	concentración del líquido	% peso	[Tri94]	
C_L^m	concentración del líquido al finalizar la solidificación ³	% peso	2,6 [Fre93a]	
C_E	concentración del eutéctico	% peso	2,6 [Tri94]	
C_p^L	capacidad calorífica del líquido	$J m^{-3} ^\circ K^{-1}$	$8,8526 \cdot 10^6$ [Fre93c]	
C_p^S	capacidad calorífica del sólido	$J m^{-3} ^\circ K^{-1}$	$3,525 \cdot 10^6 + 2,064 \cdot 10^3 T + 0,69 T^2$	
			[Fre93c]	
C_p^G	capacidad calorífica del gas	$J m^{-3} ^\circ K^{-1}$	1,10 [Wes96]	
C_{Pef}	capacidad calorífica efectiva	$J m^{-3} ^\circ K^{-1}$	$C_p^L (1 - g) + g C_p^S$	**
C_{PM}	capacidad calorífica promedio	$J m^{-3} ^\circ K^{-1}$	$2,77 \cdot 10^6$	**
D	coeficiente de difusión en el líquido	$m^2 s^{-1}$	10^{-9} [Tri94]	
D_I	coeficiente de difusión en la interfase	$m^2 s^{-1}$	10^{-9} [Tri94]	
D_S	coeficiente de difusión en el sólido	$m^2 s^{-1}$	[Fre93a]	
D_0	diámetro del electrodo	m	[Fre93a]	
e	emisividad de la aleación		0,31 [Fre93c]	
ΔH_f	calor latente de fusión	$J m^{-3}$	$2,6 \cdot 10^9$ [Fre93c]	
k_{0Cr}	Coeficiente de distribución del equilibrio del Cr a T_L		0,793 [Fre93c]	
k_{0W}	coeficiente de distribución del equilibrio del W a T_L		0,775 [Fre93c]	
k_{0C}	coeficiente de distribución del equilibrio del C a T_L		0,189 [Fre93c]	
k_{0CI}	coeficiente de distribución del equilibrio del C a T_E		0,192 [Fre93a]	
K_L	conductividad térmica del líquido	$W ^\circ K^{-1} m^{-1}$	48,8 [Fre93c]	
K_S	conductividad térmica del sólido	$W ^\circ K^{-1} m^{-1}$	$13,39 + 0,028 T$ [Fre93c]	
K_G	conductividad térmica del gas	$W ^\circ K^{-1} m^{-1}$	0,028 [Wes96]	
m_{0Cr}	pendiente de la curva de liquidus del Cr en el diagrama de fases	$^\circ K (\% \text{peso})^{-1}$	-2,01 [Che93]	
	pendiente de la curva de liquidus del W en el diagrama de fases	$^\circ K (\% \text{peso})^{-1}$	-2,11 [Che93]	
	pendiente de la curva de liquidus del C en el diagrama de fases	$^\circ K (\% \text{peso})^{-1}$	-38,5 [Che93]	
Pr	número de Prandtl		$C_p^L (T_L - T_G) / \Delta H_f = 4,5551$ [Meh82]	
Re	número de Reynolds		$\omega D_0 2R_0 / \nu_G$ [Ozi87]	
S_i	área de la interfase sólido-líquido	m	$S_i = 2\pi R^2 (1 - R / 2R_0)$	**
Ste	número de Stefan		4,5551 *	
T_L	temperatura <i>liquidus</i>	$^\circ K$	1660 [Fre93a]	

² Es la composición correspondiente al sistema pseudo-binario γ -Co y C.

³ Es la composición aproximada a la temperatura eutéctica [Fre93c].

Símbolo	Parámetros	Unidades	Magnitud
T_E	temperatura eutéctica	°K	1566 [Fre93a]
ΔT_0	rango de solidificación	°K	94 [Fre93a]
V_m	volumen molar	m ³ mol ⁻¹	[Tri94]
V_{vol}	volumen de la gota	m ³	[Tri94]
β			$0,5[1+(K_s/K_l)]$ [Tri94]
γ	Energía interfacial,	N m ⁻¹	1,814 **
Γ	coeficiente de Gibbs-Thomson	°K m	$2 \cdot 10^{-7}$ [Fre93c]
μ	coeficiente cinético	m s ⁻¹ °K ⁻¹	0,1-0,02 [Kim91]
μ^*	coeficiente cinético		$53,2739 (R_0/2) \text{ m}^{-1}$ **
ρ_G	densidad del gas	Kg m ⁻³	1,10 [Wes96]
ρ_m	densidad de la aleación	Kg. m ⁻³	8380 *
σ	constante de Stefan-Boltzmann	W m ⁻² °K ⁻⁴	$5,67 \cdot 10^{-8}$ [Wes96]
σ^*	constante de estabilidad		$1/4\pi^2$ [Tri94]
ν_G	viscosidad cinemática del gas	m ² s ⁻¹	$1,79 \cdot 10^{-5}$ [Wes96]
ω	Velocidad angular del electrodo	s ⁻¹	450 *

* Medido ** Calculado

5.4.2 Evolución térmica

A fin de conocer la evolución de la temperatura en más detalle es imprescindible conocer el balance energético local. El flujo de calor originado por el cambio de fase *líquido*→*sólido* es proporcional al calor latente de fusión ΔH_F , y se produce a través de interfase líquido-sólido, de área S_i , a temperatura T_i :

$$\frac{dT_i}{dt} C_{pef} V_{vol} = S_i \Delta H_F \frac{dR}{dt} - S_G h(T_i - T_G) - S_G \sigma e(T_i^4 - T_G^4) \quad (5.11)$$

donde R es el radio de curvatura del grano definido en la fig. 5.1 y C_{pef} capacidad calorífica efectiva evaluada como:

$$C_{pef} = C_p^L \left[1 + g \frac{(C_p^S - C_p^L)}{C_p^L} \right] \quad (5.12)$$

Esta capacidad pondera el efecto de la fracción en volumen de sólido g , crecida en la gota, por medio de las capacidades caloríficas del líquido C_p^L y del sólido C_p^S . Es necesario advertir que en aleaciones de rango de solidificación amplio es significativa la presencia de la fase pastosa no incluida explícitamente en (5.12) [Cra84]. Se asume un sistema bifásico para la simplificación del problema en el que R corresponde a una superficie imaginaria situada en la zona pastosa y que separa las fases sólida de la líquida, en analogía con la situación de un metal puro.

La expresión de S_i , considerada como un casquete esférico de radio de curvatura R' , puede deducirse [Bro73]:

⁴ Otra geometría, como la elipsoide o la paraboloide son frecuentemente empleadas para la descripción de crecimiento de un cristal [Tri94].

$$S_i = 2\pi R^2 \left(1 - \frac{R}{2R_0} \right) \quad (5.13)$$

con $R \in [0, 2R_0]$ (fig.5.1).

5.3.3 Evolución entálpica

En el presente análisis se emplea el modelo sencillo de la entalpía (H) de una gota subenfriada, planteado por Mehrabian [Meh82]:

$$H = H_{sf} + \Delta H_f + C_p^l(T - T_l)(1 - g) + C_p^s(T - T_l)g \quad (5.14)$$

Esta entalpía considera el aporte energético individual del sólido y del líquido, cuya fracción en volumen es $(1-g)$. Esta energía está referida a la entalpía del sólido a la temperatura de líquido (H_{sf}).

La introducción de los siguientes cambios de variables permite hacer adimensionales las ecuaciones desarrolladas a más adelante:

$$\psi = \left(\frac{H - H_{sf}}{\Delta H_f} \right) \quad (5.15)$$

$$\theta = \frac{C_p^l(T - T_l)}{\Delta H_f} \quad (5.16)$$

$$F_o = \frac{\alpha_l t}{R_0^2} \quad (5.17)$$

$$R^* = \frac{R}{R_0} \quad (5.18)$$

donde ψ es una entalpía adimensional, θ es una medida del subenfriamiento [Lev82] y F_o es el tiempo adimensional denominado número de Fourier [Ozi87]. Este último representa la velocidad de conducción de calor a través de una sección Si . Además, α_l^5 es la difusividad térmica de la fase líquida, proporcional a su conductividad térmica K_L [Tri94].

$$\alpha_l = \frac{K_L}{C_p^l} \quad (5.19)$$

Los cambios precedentes aplicados a (5.14) conducen a la entalpía ψ :

$$\psi = 1 + \theta(1 - g) + \theta g \left(\frac{C_p^s}{C_p^l} \right) \quad (5.20)$$

Esta expresión permite describir la historia térmica de la gota en un diagrama de fases sencillo mostrado en la figura 5.5.

⁵ Este parámetro es característico de la ecuación de conducción de calor $\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha_l} \frac{\partial T}{\partial t}$ [Ozi87].

Además, el mismo cambio de variables aplicado a (5.4) conduce a la evolución entálpica:

$$\frac{d\Psi}{dFo} = -3Bi(\theta + Ste) \quad (5.21)$$

donde se ha desestimado el efecto radiativo, que de acuerdo a las estimaciones hechas es menor al 5 % del transporte convectivo en las condiciones de atomización empleadas.

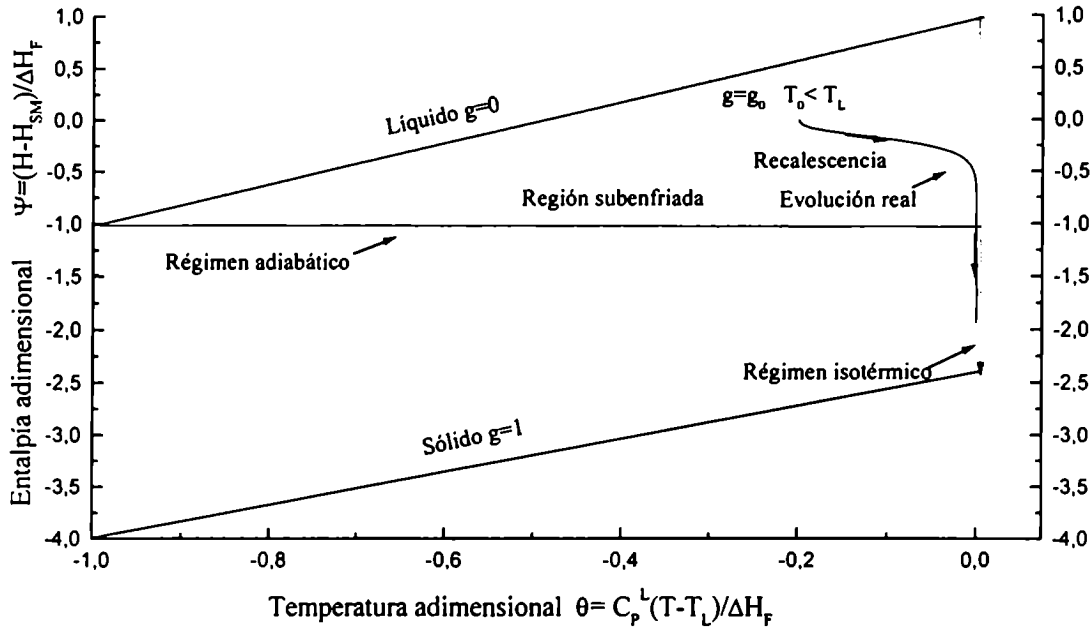


Figura 5.5: Diagrama de la entalpía Ψ en función del subenfriamiento θ en una gota subenfriada.

La evolución del subenfriamiento θ se obtendrá a partir de (5.11) con las transformaciones (5.15 a 5.18):

$$\frac{d\theta}{dFo} = \frac{\frac{R_0 S_i}{V_{vol}} \frac{dR^*}{dFo} - 3Bi(\theta + Ste)}{1 - g) + \frac{C_p^S}{C_p^L} g} \quad (5.22)$$

siendo Ste el número de Stefan

$$Ste = \frac{C_p^L (T_L - T_G)}{\Delta H_F} \quad (5.23)$$

Ese parámetro refleja el peso del proceso de pérdida de calor desde la superficie respecto al de conducción en el interior de la gota.

Por otra parte, la fracción de sólido g es función de la temperatura y de la posición media de la interfase R . La primera dependencia podría estimarse a partir del diagrama de fases empleando el modelo de Scheil [Bil96]. Sin embargo, las condiciones de solidificación fuera del equilibrio

conducen a la modificación de la pendiente de *liquidus m* (derivada de la temperatura en función de la concentración) que resulta una función de la velocidad de solidificación [Tri94]. Frenk calcula $g(T)$ para la aleación *Stellite* [Fre93c]. El planteo alternativo de $g(R)$ permite obtener la información adicional de la velocidad de crecimiento de la interfase dR/dt por medio de la relación:

$$\frac{dg(\theta, Fo)}{dFo} = \frac{dg}{dR^*} \frac{dR^*}{dFo} \quad (5.24)$$

y se obtiene a partir de la relación de volumen del casquete esférico⁶ respecto al volumen de la gota [Bro73]:

$$g = \frac{1}{2} R^{*3} - \frac{3}{16} R^{*3} \quad (5.25)$$

donde R^* es el radio del casquete $R/R_0 \in [0,2]$ de acuerdo al esquema de la *fig. 5.1*.

5.5 Velocidad de crecimiento del cristal

La determinación de las velocidades de solidificación (dT/dt) o del subenfriamiento (5.22) requiere del conocimiento de la evolución temporal de R . Sin embargo, la velocidad de crecimiento de la interfase (V) es una función de la temperatura de la interfase (T_i) [Tri94]:

$$V = \frac{dR}{dt} = V_0 \left[1 - e^{-(\Delta G_m / R_G T_i)} \right] \quad (5.26)$$

Esta expresión involucra una velocidad de cristalización límite V_0 que es del orden de la velocidad del sonido en metales puros. ΔG_m , es la energía libre de Gibbs por desplazamiento de la interfaz durante la solidificación, función de los potenciales químicos de cada elemento a la composición de la aleación, y proporcional al subenfriamiento cinético ΔT_C [Tri94]:

$$\Delta G_m = \Delta S_m \Delta T_C = \Delta S_m (T - T_L) \quad (5.27)$$

donde ΔS_m es la entropía del cambio por mol y R_G es la constante de los gases.

A partir de (5.26) y (5.27) el subenfriamiento resulta:

$$\Delta T_C = - \left(\frac{R_G T_i}{\Delta S_m} \right) \ln \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) \quad (5.28)$$

Por lo general V/V_0 asume valores mucho menores que la unidad para buena parte de los procesos de solidificación rápida, como ocurre en el recubrimiento de aceros con polvos metálicos por medio de láser⁷ [Fre91] ($V \approx 10^{-7} - 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$) y en la atomización gaseosa ($V \approx 10^{-3} - 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ en aleaciones Ag-Cu, [Jon91] o $10^{-3} - 10^2 \text{ m s}^{-1}$ en Al-Fe [Kim94] respectivamente), etc. Esta consideración permite aproximar la expresión (5.4) y determinar la velocidad:

⁶ Esta geometría particular de la interfase es una de las más estudiadas.

⁷ Técnica denominada laser cladding.

$$V = \frac{dR}{dt} \cong -\mu (T - T_L) \quad (5.29)$$

donde $\mu = V_0 \Delta S_m / R_G T_i$ es el coeficiente cinético de la interfase. Esta relación aun mantiene su validez en rangos de amplios de V y ΔT_c , como ocurre en aleaciones Fe-25at%Ni solidificadas rápidamente, con magnitudes de 10^{-6} a 10^3 m s⁻¹ y 10^{-1} a 10^3 K respectivamente [Tri94]. Esta velocidad de crecimiento adquiere la forma adimensional V^* :

$$V^* = \frac{dR^*}{dFo} \cong -\mu^* \theta \quad (5.30)$$

donde el coeficiente cinético μ^* toma la forma

$$\mu^* = \mu \frac{R_0 \Delta H}{\alpha_L C_P^L} \quad (5.31)$$

5.6 Sistema de ecuaciones de transferencia de calor y crecimiento de fase sólida

Los planteos anteriores aplicados al modelo en la aproximación Newtoniana lleva al planteo del siguiente sistema de ecuaciones adimensionales no lineales para la evolución térmica, el radio de curvatura, la fracción de sólido, la entalpía y capacidad calorífica:

$$\frac{d\theta(Fo)}{dFo} = -3Bi(\theta + Ste) \frac{C_P^L}{C_{Pef}} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{R^*}{2}\right) R^{*2} \frac{dR^*}{dFo} \frac{C_P^L}{C_{Pef}} \quad (5.32)$$

$$\frac{dR^*(\theta, Fo)}{dFo} = -\mu^* \theta \quad (5.33)$$

$$\frac{dg(\theta, Fo)}{dFo} = \frac{dg}{dR^*} \frac{dR^*}{dFo} \quad (5.34)$$

$$\frac{d\Psi}{dFo} = -3Bi(\theta + Ste) \quad (5.35)$$

$$C_{Pef} = C_P^L \left[1 + g \frac{(C_P^S - C_P^L)}{C_P^L} \right] \quad (5.12)$$

Los datos de entrada del sistema son el subenfriamiento inicial (θ_0) y la fracción de sólido inicial (g_0), el tamaño del núcleo o semilla definidos por las complejas condiciones de la atomización, y las propiedades de la aleación producida (tabla 5.4).

5.6.1 Resolución numérica

La solución del sistema no lineal anterior requirió la elección de condiciones iniciales definidas: el subenfriamiento (θ_0), usualmente comprendido entre $-0,1$ a $-0,8$, y la fracción en volumen inicial o tamaño del núcleo o *semilla* cristalina (g_0) asumida como 10^{-4} . Ambas magnitudes están vinculadas con las condiciones complejas de atomización y las propiedades termo-físicas del sistema compuesto por la aleación y el gas refrigerante.

La integración numérica de las ecuaciones se efectuó empleando los algoritmos de Runge-Kutta-Fehlberg de 4^{to} y 5^{to} orden, con tolerancias de 10^{-3} y 10^{-6} respectivamente [Pre92]. El proceso de iteración concluyó cuando la gota estaba completamente solidificada, $g=1$. Por lo tanto, el intervalo de tiempo transcurrido en la solidificación (t_{sol}) corresponde a la solución de la ecuación:

$$\int_0^{F_O(t_{sol})} \frac{dg}{dF_O} dF_O = 1 \quad (5.36)$$

La evolución térmica resultante $T(t)$ (fig.5.5) para distintas condiciones iniciales y diámetros de partículas (10, 50 y 100 μm) exhibe una primera etapa isotérmica, desde una temperatura de nucleación inicial T_0 , seguida de un crecimiento casi exponencial hasta alcanzar la temperatura $T_L=1660$ K.

Evolución térmica

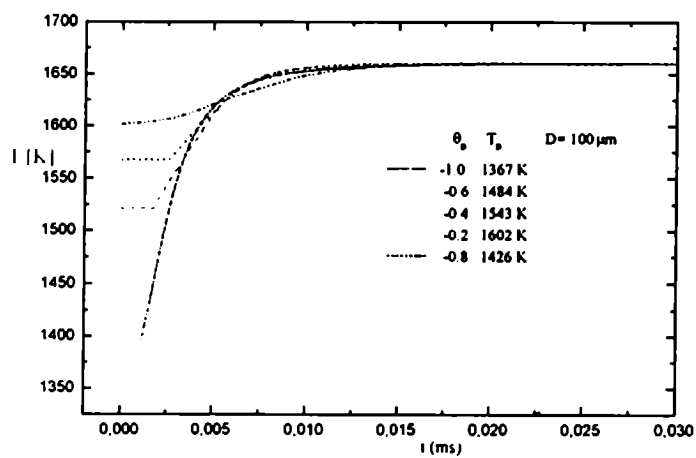
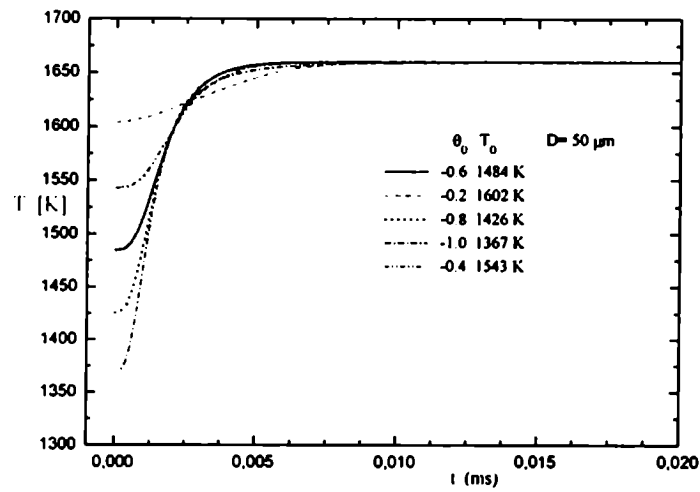
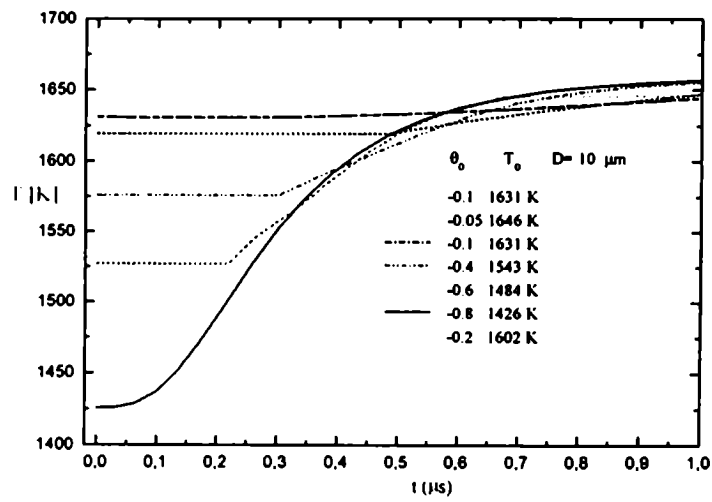


Figura 5.6: Evolución de la temperatura de la partícula para distintos subenfriamientos (θ_0) y tamaños de partículas (d).

La velocidad de solidificación, $\tau=dT/dt$, obtenida a partir de la ecuación (5.32), permite el cálculo del incremento de temperatura ocurrido durante el desprendimiento de calor de fusión (ΔH_f) denominada temperatura de recalcencia (ΔT_r). Esta es calculada a partir de:

$$\int_0^{\Delta t_r} \frac{dT}{dt} dt = \Delta T_r \quad (5.37)$$

donde Δt_r es el intervalo de tiempo transcurrido. Además, la velocidad de enfriamiento alcanza el valor de pico o máximo τ_{max} , que ocurre después de un intervalo t_{max} (tabla 5.5).

Tabla 5.5: Cálculo de los coeficientes de transferencia de calor (h), los números de Biot (Bi), los cocientes μ^*/Bi (μ^* es el coeficiente cinético de la interfase), las máximas velocidades de solidificación (τ_{max}) el tiempo transcurrido para alcanzarlas (t_{max}), las temperaturas de recalcencia (ΔT_r) y los intervalo correspondientes (Δt_r) y el tiempo de solidificación (t_{Sol}) para diferentes condiciones de subenfriamiento iniciales (θ_0) y diámetros de partículas (d) (para partículas desprendidas a velocidades $\approx 80 \text{ m s}^{-1}$ e inmersas en una atmósfera de nitrógeno solidificadas en el proceso PREP).

D [μm]	h [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$]	θ_0	Bi	μ^*/Bi	τ_{max} [$^{\circ}\text{Ks}^{-1}$]	t_{max} [s]	ΔT_r [$^{\circ}\text{K}$]	Δt_r [s]	t_{Sol} [s]
10	$1,648 \cdot 10^4$	-0,05	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^3$	$1,660 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	13,7	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-2}$
		-0,1			$2,491 \cdot 10^4$	$8,39 \cdot 10^{-4}$	27,3	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-2}$
		-0,2			$6,488 \cdot 10^4$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	60,8	$9,45 \cdot 10^{-4}$	$9,07 \cdot 10^{-2}$
		-0,4			$1,745 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	121,5	$6,70 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$
		-0,6			$3,751 \cdot 10^5$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	172,8	$4,30 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-2}$
		-0,8			$6,374 \cdot 10^5$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	232,9	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
50	$5,986 \cdot 10^3$	-0,2	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$4,34 \cdot 10^3$	$1,065 \cdot 10^4$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	56,1	$5,52 \cdot 10^{-3}$	1,13
		-0,4			$4,432 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	117,1	$2,16 \cdot 10^{-3}$	0,79
		-0,6			$8,252 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	174,8	$1,91 \cdot 10^{-3}$	0,57
		-0,8			$1,274 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	235,4	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,17
		-1,0			$1,783 \cdot 10^5$	$0,91 \cdot 10^{-4}$	293,5	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,03
100	$4,001 \cdot 10^3$	-0,2	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,18 \cdot 10^3$	$7,388 \cdot 10^3$	$4,71 \cdot 10^{-3}$	53,3	$8,03 \cdot 10^{-3}$	3,45
		-0,4			$1,999 \cdot 10^4$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	85,9	$4,82 \cdot 10^{-3}$	2,49
		-0,6			$5,995 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	181,2	$4,50 \cdot 10^{-3}$	1,71
		-0,8			$6,469 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	234,5	$3,41 \cdot 10^{-3}$	0,89
		-1,0			$8,920 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	292,6	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,10

La evolución entálpica obtenida para distintos tamaños de partículas y distintos subenfriamientos iniciales es mostrada en la figura 5.7. Además, las fracciones de sólido correspondientes a estos subenfriamientos son exhibidas en la figura 5.8.

Evolución entálpica

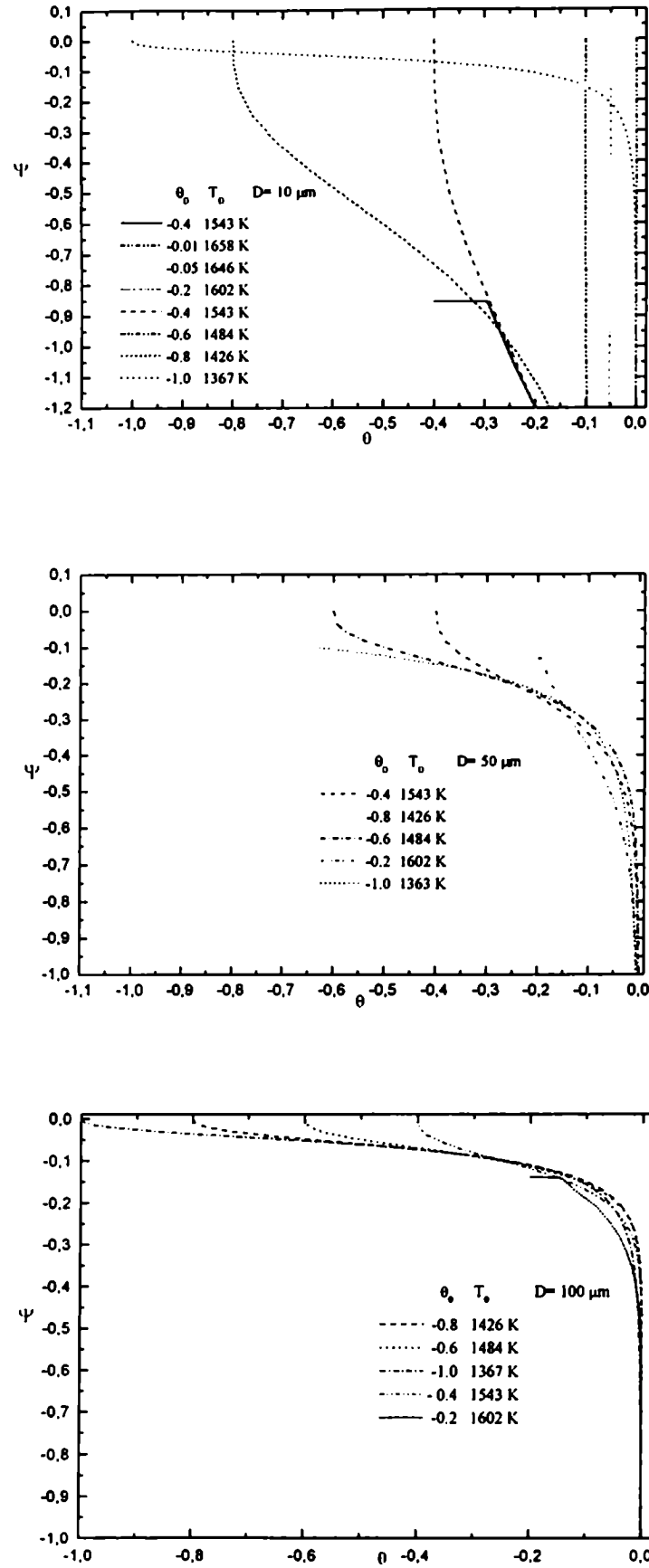


Figura 5.7: Efecto de la temperatura de subenfriamiento de gotas de la aleación sobre la evolución entálpica, calculada con un modelo Newtoniano para tres tamaños de partículas.

Fracción de sólido

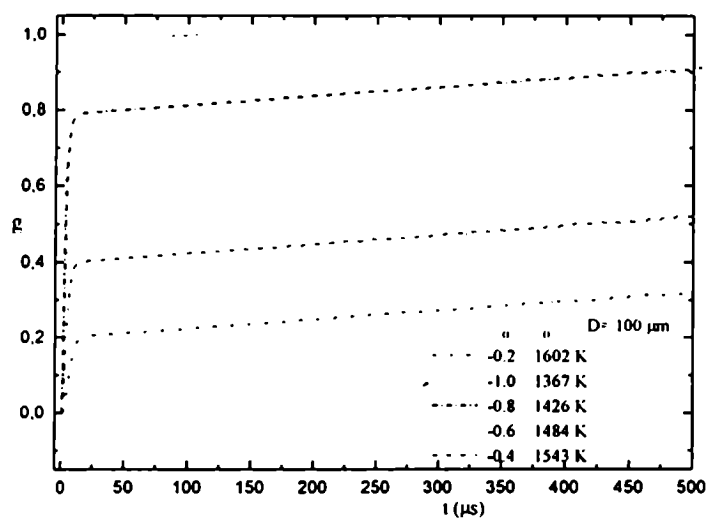
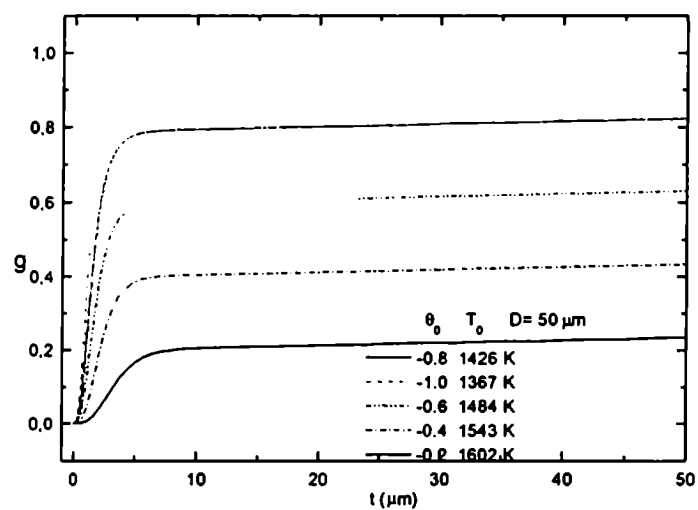
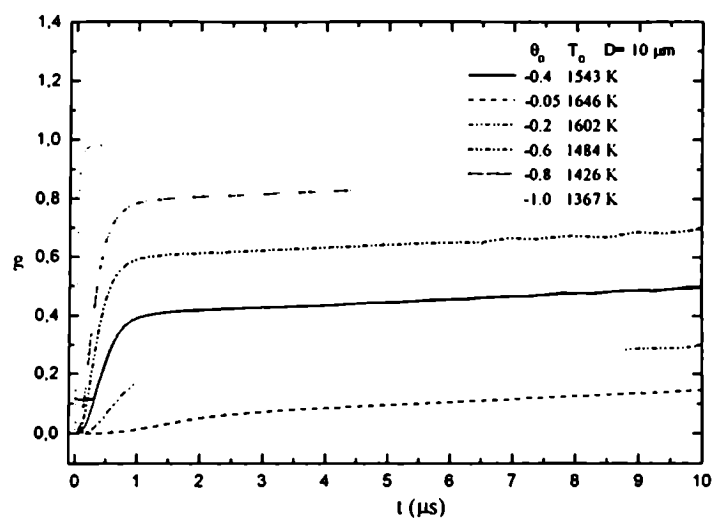


Figura 5.8: Fracción de sólido en función de la temperatura para distintos diámetros de partículas.

5.6.2 Discusión

En el régimen de solidificación rápida la gota sufre un brusco recalentamiento desde la temperatura inicial $T_0 < T_L$ hasta una temperatura $T_0 + \Delta T_r$, próxima a T_L , durante un intervalo de tiempo Δt_r . Este intervalo solo es una fracción que llega al 2 % del tiempo total empleado en la solidificación t_{Sol} para los tamaños de gotas estudiados (tabla 5.5). La magnitud de este variación térmica, evaluada por medio de la velocidad de solidificación (τ) para a un dado tamaño de gota, alcanza valores máximos (τ_{max}) comprendidos entre $7,3 \cdot 10^4$ y $6,4 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$ que duplican a los valores medios ($\langle \tau \rangle$) (tabla 5.3). Sin embargo, los tiempos de solidificación locales $\langle t_{Sol} \rangle$ y t_{Sol} (en las tablas 5.3 y 5.5, respectivamente) discrepan entre sí en valores significativos. Este hecho es debido a la evolución entálpica no lineal (dH/dt no constante) durante la solidificación (fig. 5.7).

La historia térmica de la gota subenfriada esta compuesta por dos etapas o regímenes (figs. 5.5 y 5.6):

- La primera etapa corresponde a una *solidificación rápida* o de *recalencia*, la que es casi adiabática. Las velocidades máximas alcanzadas (τ_{max}) crecen con el grado de subenfriamiento y son de $9 \cdot 10^4$ a $6,4 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$ para partículas de 10 y 100 μm respectivamente (fig. 5.9). En este estadio la gota absorbe la mayor parte del calor latente de fusión ΔH_f y la pérdida de calor por convección y radiación hacia el medio refrigerante juega un papel desestimable. Esta solidificación ocurre en un intervalo Δt_r que se extiende de 10^{-3} a $3 \cdot 10^{-3}$ s para los subenfriamientos mayores (tabla 5.4).
- La segunda etapa es de crecimiento lento, *casi isotérmico*, en la que se libera el resto del calor latente y es controlada por velocidad de extracción de calor.

Finalmente, la evolución entálpica de las gotas es una función de dos parámetros principales: el subenfriamiento inicial (θ_0) y el número Bi durante la solidificación de partículas monocristalinas.

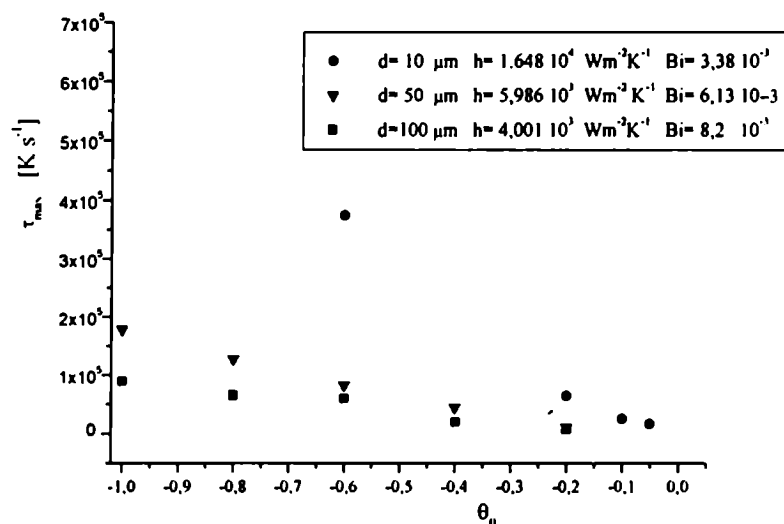


Figura 5.9: Variación de las velocidades de solidificación máximas τ_{max} con el subenfriamiento inicial θ_0 para distintos números de Bi .

5.7 Espaciado dendrítico secundario y la velocidad de solidificación

Se analiza a continuación la relación entre la escala de la microestructura, representada por λ_2 , con velocidad de solidificación de la aleación *Stellite* (Co-28Cr-4,5W-1,1C % en peso). Este sistema cuaternario puede tratarse como una aleación pseudobinaria, de solución sólida γ -Co y C de acuerdo a los cálculos del diagrama de fases de Frenk [Fre93a]. Esta aproximación permite la utilización de un modelo sencillo, propuesto para las aleaciones binarias solidificadas unidireccionalmente, para describir la dependencia de λ_2 con el tiempo de solidificación local t_{Sol} [Feu92]:

$$\lambda_2 = 5,5 (M t_{Sol})^{1/3} \quad (5.37)$$

donde M es un factor dependiente de las características del diagrama de fases, que para una aleación binaria asume la forma [Feu92]:

$$M = \frac{\Gamma D \ln \left(\frac{C_L^m}{C_0} \right)}{m(1-k)(C_0 - C_L^m)} \quad (5.38)$$

donde Γ es el coeficiente de Gibbs-Thomson⁸, D es el coeficiente de difusión en la fase líquida, C_0 es la composición inicial de la aleación, C_L^m la composición final del líquido solidificado, m es la pendiente de *liquidus* y k es el coeficiente de distribución o de partición definido como la razón [Tri94]:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (5.39)$$

de las composiciones del sólido y líquido, C_S y C_L respectivamente. Para la aleación estudiada C_L^m es aproximadamente la composición eutéctica de carbono y los demás parámetros pueden obtenerse de la *tabla 5.4*. De modo que $M = 3.73 \cdot 10^{19}$, y la ec. 5.37 queda:

$$\lambda_2 = 3,96 \cdot 10^{-6} (t_{Sol})^{1/3} \quad (5.40)$$

La estructura dendrítica observada en algunas de las partículas de *Stellite*, denominadas en el *capítulo 10* como de tipo A, fue caracterizada por medio de λ_2 (*fig. 5.5*). Éste es el único espaciado posible de medir sobre las micrografías digitales de partículas de distintos diámetros obtenidas a distintas velocidades tangenciales⁹. Los valores medidos para λ_2 pertenecen al rango de 0,25 a 1,6 μm .

La correlación entre esos λ_2 y los valores calculados del $\langle t_{Sol} \rangle$ (*tabla 5.5*) resulta:

$$\lambda_2 \cong 2,88 \cdot 10^{-6} \langle t_{Sol} \rangle^{1/3} \quad (5.41)$$

Esta relación es similar al modelo teórico, cuantificado en la ec. (5.40) (*fig. 5.10*).

⁸ Este parámetro cuantifica el efecto de la capilaridad sobre el subenfriamiento $\Delta T = (\text{otros términos} + 2\Gamma/R)$ para un radio de curvatura de la dendrita R [Tri94, Bil96].

⁹ Las mediciones se efectuaron sobre 10 a 20 espaciados λ , para cada diámetro d , en partículas previamente separadas por tamizado y pulidas con el procedimiento antes descrito. Además, las medidas se repitieron para cada conjunto de valores de d similares.

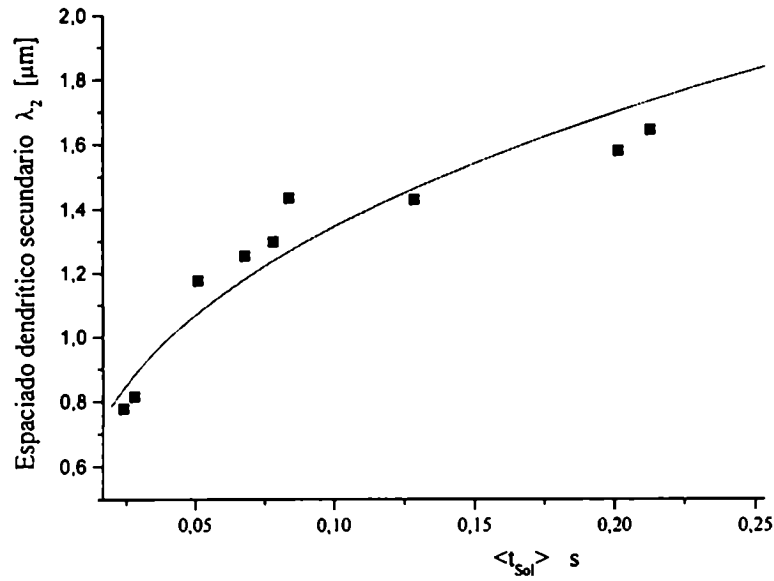


Figura 5.10: Dependencia del espacido secundario λ_2 con el tiempo de solidificación medio (ec. 5.10)

Como resulta de las observaciones, la microestructura de las partículas es más refinada a medida que decrece su diámetro d , efecto reflejado por la ley siguiente [Ozo95]:

$$\lambda_2 = 8,7 \cdot 10^{-6} d^{0,6} \quad (5.42)$$

Por otro lado, la dependencia del tiempo y la velocidad de solidificación [Tri94] es:

$$\langle t_{sol} \rangle = \frac{\Delta T}{\langle \tau \rangle} \quad (5.43)$$

en el intervalo de solidificación fuera del equilibrio ΔT . De modo que la relación empírica de λ_2 con la velocidad $\langle \tau \rangle$ asume la forma [Fle84]:

$$\lambda_2 = A \langle \tau \rangle^{-b} \quad (5.44)$$

donde A y b son constantes características de la aleación.

Las magnitudes de esas constantes fueron determinadas a partir de la gráfica de λ_2 medida en este trabajo sobre partículas de diámetros comprendidos entre 20 y 140 μm . Además, los valores calculados de $\langle \tau \rangle$ para estos tamaños, comprendidos entre $6,9 \cdot 10^3$ - $1,4 \cdot 10^5 \text{ Ks}^{-1}$ ¹⁰, permiten establecer la correlación siguiente:

$$\lambda_2 = 32,3 \cdot 10^{-6} \langle \tau \rangle^{-0,37} \quad (5.45)$$

Esa expresión es similar a la obtenida en aleaciones de *Stellite 6* por otros autores (tabla 5.6):

¹⁰ Para velocidades tangenciales de las partículas de 80 ms^{-1} .

Tabla 5.6: Parámetros de la relación $\lambda_2 = A <\tau>^{-b}$

A [μm]	b	autores
32,3	0,37	este trabajo
29,2	0,32	Duflos y Sthor (1982) [Duf82]
32,8	0,33	Frenk y Kurz (1993) [Fre93a]

Esos valores están representados junto con los obtenidos en trabajos previos efectuados por Duflos y Stohr [Duf82] y Frenk y Kurz [Fre93a] en la *figura 5.11*. Además, en ésta se muestra también la relación obtenida por Frenk y Kurz [Fre93a], quienes emplearon el modelo simple de aleación para el *Stellite 6*:

$$\lambda_2 = 32,8 \cdot 10^{-6} <\tau>^{-1/3} \quad (5.45)$$

El análisis anterior aplicado sobre *Stellite* atomizado por el proceso PREP abarca un rango de velocidades de solidificación medias de 10^4 a más de 10^5 K s^{-1} . Estas estimaciones están comprendidas dentro del rango más extenso, alcanzado empleando condiciones desde de solidificación convencional a las de solidificación rápida (*fig.5.11*). Todo esto es un indicio de la validez de la teoría del engrosamiento¹¹ de las ramas secundarias sobre siete ordenes de magnitud. Según Frenk y Kurz esta correspondencia es posible para altos contenidos de C. En las aleaciones con contenidos de C < 0.5 % en peso, la composición del líquido al final de la solidificación dependerá de las condiciones de solidificación no siendo válido el modelo pseudobinario [Fre93a].

5.7.1 Discusión

Un aspecto significativo del proceso de producción de los polvos es que las características de operación permiten alcanzar condiciones de solidificación rápida [Meh82] con valores de $<\tau>$ comprendidos entre $6.9 \cdot 10^3$ y $1,4 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$ y, por lo tanto, superiores a las obtenidas en equipos PREP comerciales [Rob84]. Las magnitudes estimadas de $<\tau>$ son tales que la solidificación de las partículas es completada en un grado avanzado antes de alcanzar las paredes de la cámara de atomización, hecho comprobado por la ausencia de deformaciones por aplastamiento en las partículas.

¹¹ Designado en inglés como *ripening theory* [Feu92].

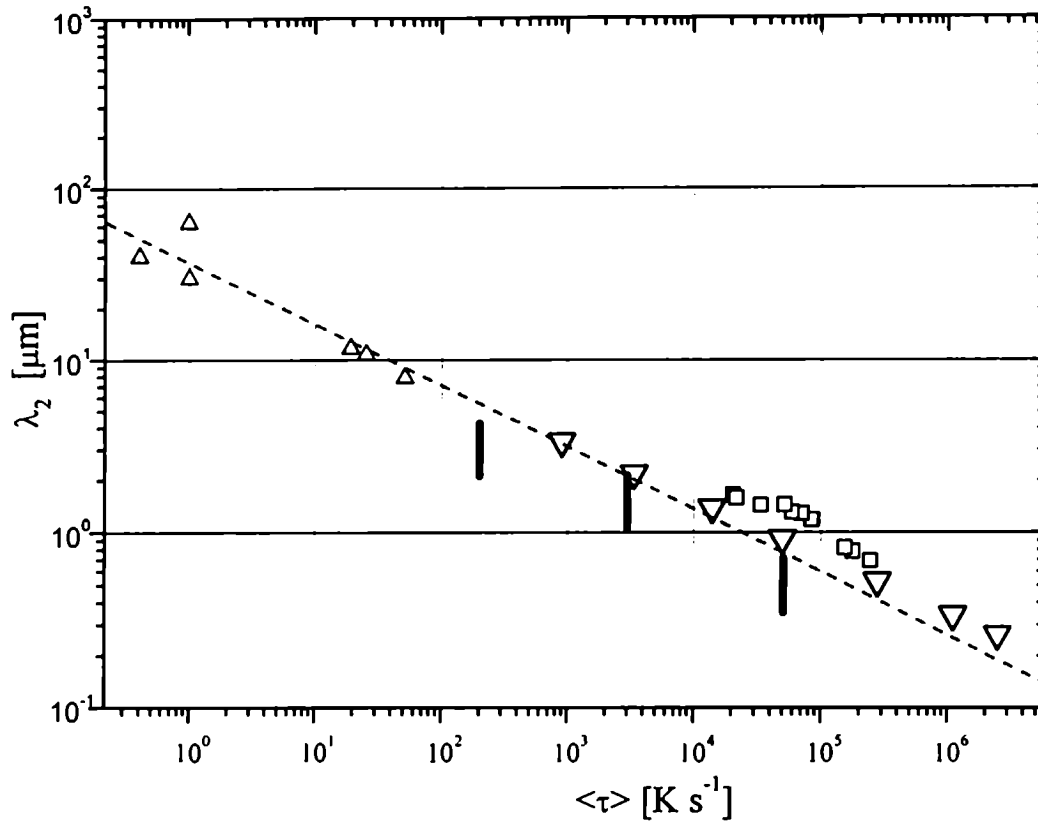


Figura 5.11: Espaciado dendrítico secundario λ_2 como una función de la velocidad de solidificación media $\langle \tau \rangle$, de acuerdo al presente trabajo (◻) con el proceso de atomización PREP [Ozo95], y los resultados obtenidos por solidificación convencional (Δ) [Duf82], atomización gaseosa (▽) [Duf82] y recubrimiento por láser (laser cladding) (∩) [Fre93a]. La línea de trazo punteado representa el modelo teórico de la referencia [Feu92].

5.8 Conclusiones

Para un dado tamaño de partícula, las mayores velocidades de enfriamiento son alcanzadas al someterlas a los mayores subenfriamientos posibles. Esta condición está restringida por el número de centros de nucleación presentes, catalizadores del proceso de crecimiento; cuanto menor es su cantidad mayor es el subenfriamiento alcanzado [Her93]. Además, a menor diámetro de gota es menor el número de centros de nucleación y por lo tanto mayor el subenfriamiento [Bil96]. Esto es factible manteniendo las gotas atomizadas libres de óxidos, contaminantes superficiales y asegurando la homogeneidad química del líquido. Un efecto menor lo desempeña el número de Biot, que requiere de condiciones de transferencia de calor favorables, definidas por la conductividad térmica máxima de los gases y de las condiciones de operación del atomizador a velocidades elevadas.

El equipo diseñado permite la producción con un método alternativo a la atomización gaseosa. Las velocidades de solidificación τ involucradas en el proceso, mayores a las obtenidas por atomizadores centrífugos comerciales, pertenecen al rango de $6,9 \cdot 10^3$ a $1,4 \cdot 10^5$ °K s⁻¹ en la aleación

Stellite. Estas magnitudes de $\langle \tau \rangle$ son responsables de la formación de partículas esféricas o alargadas, correspondientes a diferentes estadios de la atomización del metal líquido.

Finalmente, la relación entre el espaciado dendrítico secundario λ_2 y $\langle \tau \rangle$, para la estructura dendrítica, está en buen acuerdo con un modelo para aleaciones binarias y con las mediciones efectuadas por otros autores en *Stellite 6* con métodos de solidificación convencional y procesos de solidificación rápida. La dependencia $\lambda_2 \propto \langle \tau \rangle^{-1/3}$ coincide cualitativamente con la teoría de solidificación.

5.9 Referencias

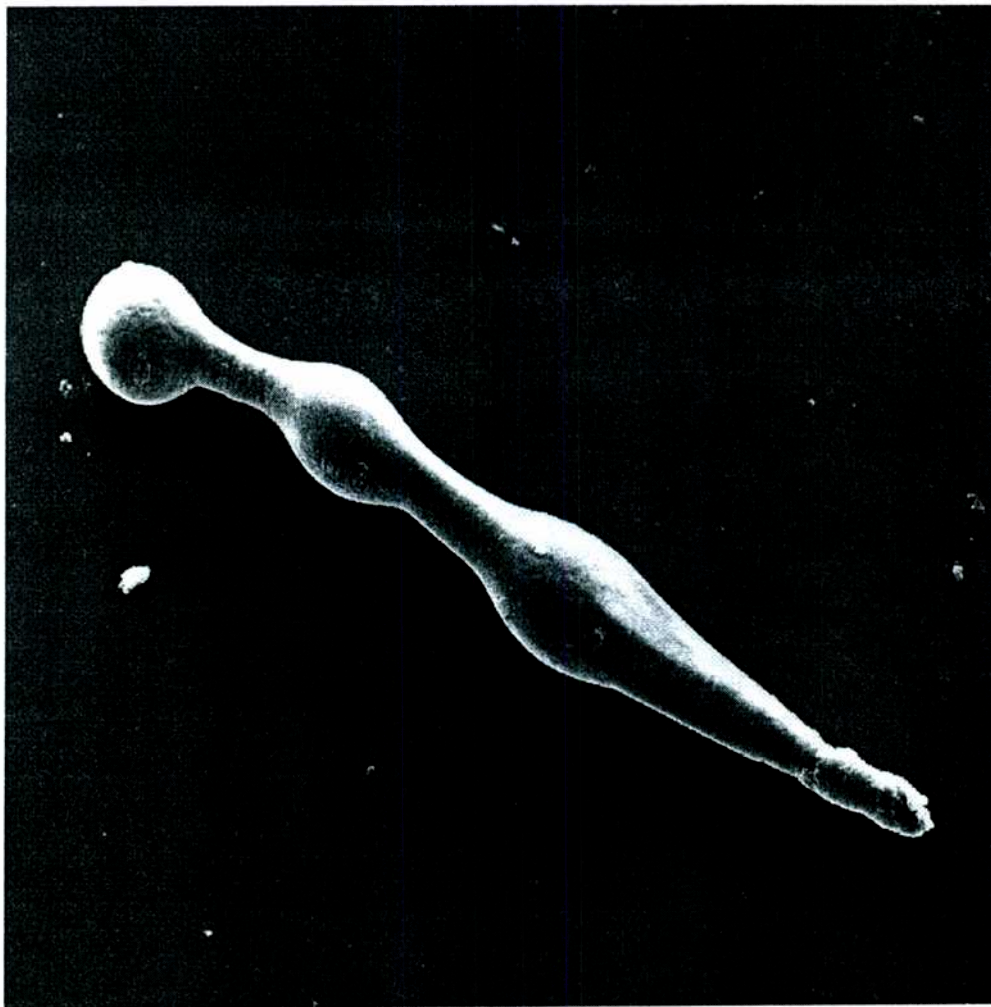
- [Aki93] Akiyama, T., R. Takahashi and J. Yagi. *Measurement of heat Transfer Coefficients between Gas and Particles for Single Shere and for Moving Beds*, *ISIJ Int.* **33** (6) 703-710 (1993).
- [Bil96] Biloni, H. y W.J. Boettinger, in *Physical Metallurgy*, edited by R.W. Cahn y P. Haasen, 4th edn., North-Holland, Amsterdam (1996) 669-842.
- [Boe88] Boettinger, W. J. *Microstructural Variations in Rapidly Solidified Alloys*, *Mat. Scie. Eng.* **98** 123-130 (1988).
- [Bro73] Bronshtein, I. y K. Semendaiev. *Manual de Matemáticas para Ingenieros y Estudiantes.*, ed. MIR (Moscú) 203-205 (1973).
- [Che93] Chevalier, P.Y., E. Fischer, A. Marbeuf, A. Frenk, C. Vahlas y G. Cenerino. *Interest of thermochemical data bases linked to complex equilibria calculation codes for practical applications*, *J. Chim. Phys.* **90** 281-293 (1993).
- [Coc91] Cochrane, R. F., D.M. Herlach y B. Feuerbacher. *Grain Refinement in Drop-tube-processed nickel-based alloys*, *Mat. Scie. Eng.* **A133** 703-710 (1991).
- [Cra84] Crank J. *Free and Moving Boudary Problems*, Claredon Press (Oxford) (1984).
- [Cly83] Clyne, T.W. *Modelling of Heat Flow in Solidification*, *Mat. Science and Engineering* **65** 111-124 (1984).
- [Dub91] Dubé D., Angers R., Adnot A. *Cooling Rates of REP Al-4,5% Cu Particles*. *Powder Metall. Int.* **23** (1) p. 22-25 (1991).
- [Feu92] Feurer, U., y R. Wunderlin, en *Fundamentals of Solidification*, edited by W. Kurz y D.J. Fisher Trans.Tech, Aedermannsdorf (Suiza) 3rd edn., cap.4 63-92 (1992).
- [Fle84] Flemings , M.C. y Y. Shiohara, *Solidification of Undercooled Metals*, *Mater. Sci. Eng.* **65** 157-170 (1984).
- [Fre91] Frenk, A., y W. Kurz, *Formation des Microstructures dans les Traitements dans Les Traitements Laser*, en *Laser de Puissance et Traitements des Matériaux*, Vannes editor, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausana, Suiza) cap. 10, 194-216 (1991).
- [Fre93a] Frenk, A., y W. Kurz, *High Speed Laser Cladding: Solidification Conditions and Microstructure of a Cobalt-Based Alloy*, *Mater. Sci. Eng.* **A173** p.p. 339-342 (1993).
- [Fre93c] Frenk, A., *Recouvrement Par Laser: Microstructure et Comportement en Frottement D'un Alliage a Base de Cobalt*, These 1101 (1992), Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland (1993).
- [Gra76] Grant N. J. Y Giessen B.C. *Rapidly Quenched Metals. Part II*, *Mater. Sci. Eng.* **23** (1976) 81-324.
- [Her93] Herlach, D.M., R.F. Cochrane, I. Egry, H.J. Fecht, y A. L. Greer. *Containerless Processing in the Study of metallic melts and their Solidification*, *Int. Mat. Rev.* **38** (6) 273-347 (1993).
- [Hou94] Hou-Cheng Huang y Asif S. Usmani. *Finite Element Analysis for Heat Transfer. Theory and Software*, Springer-Verlag (Londres) (1994).
- [Jol74] Joly, P.A. y R. Mehranian. *Complex Alloy Powder Produced by Different Atomization*

Techniques: Relationship Between Heat Flow and Structure, J. Mat. Science 9 1446-1455 (1974).

- [Jon91] Bjorn Jonsson. *Modeling of Crystal Growth during Rapid Solidification, Metall. Trans.* 22 A 2475-2485 (1991).
- [Kear79] Kear, B.H., P.R. Holiday y A.R. Cox, *On the Microstructure of Rapidly Solidified IN-100 Metall. Trans.* 10A (1979) 191-197.
- [Kim91] Kim, W.T., D.L. Zhang y B. Cantor, *Nucleation of Solidification in Liquid Droplets. Metall. Trans. A* 22, 2487-2501 (1991).
- [Kim91] Kim, W.T., D.L. Zhang y B. Cantor, *Nucleation of Solidification in Liquid Droplets. Metall. Trans. A* 22, 2487-2501 (1991).
- [Kim94] Seong-Gyon Kim, Sung-Ho Shin, Toshio Suzuki y Takateru Umeda. *Numerical Analysis of the Rapid Solidification of Gas-Atomized Al-8 Wt Pct Fe Droplets, Metall. Trans. A* 22, 2815-2826 (1994).
- [Lev82] Levi, C.G., y R. Mehrabian, *Heat Flow During Rapid Solidification of Undercooled Metal Droplets, Metall. Trans.* 13A (1982) 221-234.
- [Lev88] Levi, C.G. *The Evolution of Microcrystalline Structures in Supercooled Metal powders, Metall. Trans.* 19A 699-708 (1988).
- [Lew77] Lewis, R. J.. *Handbook of Stainless Steels*, Peckner, D. and Bernstein, I.M. Eds., Mc. Graw Hill, New York, cap.19, 1-4 (1977).
- [Lum96] Lum, J. W., M. Douglas, M. Matson y M.C. Flemings. *High-Speed Imaging and Analysis of the Solidification of Undercooled Nickel Melts, Metall. Trans. B* 27B 865-870 (1996).
- [Meh78] Mehrabian R., Kear B.H. y Cohen M. (Eds). *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* Baton Rouge, LA, Claitor's Publishing Division (1978).
- [Meh81] Merabian, R., S. C. Hsu, C.G. Levi, y S. Kou. *Heat flow Limitations in Rapid Solidification Processing. Advances in Metal Processing* 13 (43), Ed. Plenum Press, (1981) 155-185.
- [Meh82] Mehrabian, R. *Rapid Solidification, Intern. Metals Reviews* 27 (1982) 185-208.
- [Nic84] Nichiporenko, O.S., A.G. Tsipunov, y Yu. F. Ternovoi, *Analysis of the particle shape formation process in the centrifugal atomization of a melt jet, Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 23 No. 1 (1984) 1-6.
- [Nyb88] Nyborg, L., y Y. Olefjord. *Surface Analysis of REP-Atomized Martensitic Steel Powder, Powder Metall. Int.* 20 (2) 11-16 (1988).
- [Ozi87] Ozisik, Necati M. *Basic Heat Transfer, Krieger Publishing Co.(Florida)* (1987).
- [Ozo94] Ozols, A. y H.G. Sirkin. *Desarrollo de un Equipo de Atomización para la Producción de Polvos Metálicos, Anales de la Asociación Física Argentina* (1994).
- [Ozo95] Ozols, A., E.E. Vicente y H.R. Sirkin, "Atomization of a Cobalt-based Alloy by Plasma Rotating Electrode Process", in *Proc. European Conf. on Advanced PM Materials*, Birmingham (Reino Unido), 23-25 October 1995 (European Powder Metallurgy Association) 478-483 (1995).
- [Pre92] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., y Flannery, B.P. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, University Press (Cambridge) (1992).
- [Rob84] Roberts, P.R., *Rotating Electrode Process*, en *Metals Handbook*, 9th edn., Vol. 7: Powder Metallurgy, ASM, Metals Park (Ohio) 39-42 (1984).
- [Tew86] Tewaki, S. N.y Mahendra Kumar. *Dendritic Microstructure in Argon Atomized Superalloy Powders, Metall. Trans. A* 17 a (11) 2099-2102 (1986).
- [Tri94] Trivedi, R. y Kurz W. *Dendritic Growth, Int. Mat. Rev.* 39 (2), 49-74 (1994).
- [Wes96] West ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd edn., R.C., CRC, Cleveland, Ohio (1996).
- [Zdu86] M. Zdujic, M. Sokic, V. Petrovic and D. Uskokovic, *The Study of Properties and Cooling Rates of Steel Powders Obtained by Rotating Electrode Process. Powder Metall. Intern.* 18 (5) (1986) 325-329.

Capítulo 6

TRABAJO EXPERIMENTAL MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS



Capítulo 6: MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS

Se estudian en este capítulo los mecanismos de formación de partículas durante la atomización de polvos metálicos por el proceso de electrodo giratorio (*REP*¹), por medio de filmación en vídeo, fotografías y micrografías. Estos mecanismos son similares a los observados durante la atomización centrífuga de líquidos orgánicos denominados: formación directa de gota (*FDG*), desintegración de ligamentos (*DL*) y desintegración de film (*DF*). La forma de la partícula y la distribución de tamaño varía con el modo de atomización.

6.1 Introducción

La atomización centrífuga ha sido ampliamente utilizada durante varios años en diversos campos de la industria. (secado por spray, equipos de humidificación, quemadores de combustible, etc.) y, en tres últimas décadas, ha emergido como método de producción de polvos metálicos. Entre los métodos de atomización centrífuga, el proceso de electrodo giratorio se ha empleado para la producción de metales en polvo. Fueron analizados recientemente los resultados experimentales sobre la atomización *REP* y las relaciones teóricas caracterizando los diámetros medios y las distribuciones del tamaño de partícula como una función de los parámetros operativos y algunas propiedades del material atomizado [Cha84, Hal90a, Hal90b]. Sin embargo, existe poca información sobre el mecanismo de formación de gotas en el proceso *REP* y es el objeto de este capítulo discutir estos mecanismos a partir de las observaciones realizadas por filmación.

6.2 Procedimiento experimental

El aparato de electrodo rotatorio utilizado en este trabajo fue descrito con más detalle en el capítulo 4. El extremo del electrodo rotatorio (ánodo), hecho con el material a atomizar, es fundido por el arco eléctrico entre el ánodo y un cátodo de tungsteno no fundible enfriado con nitrógeno (*fig.6.1*). Las partículas de metal líquido son luego proyectadas desde el ánodo por la fuerza centrífuga y pueden solidificar en una cámara con atmósfera controlada. En este trabajo fueron empleados cuatro tipos diferentes de aleaciones. Sus propiedades físicas son mostradas en la *tabla 6.1*. La distribución del tamaño de partículas fue determinada por tamizado y dispersión láser, métodos descritos en el capítulo 3. Cámaras fotográficas y de videocámaras fueron utilizadas para observar la atomización de metal líquido y el borde del electrodo giratorio.

¹ Abreviación del término inglés *Rotating Electrode Process* [Rob84].

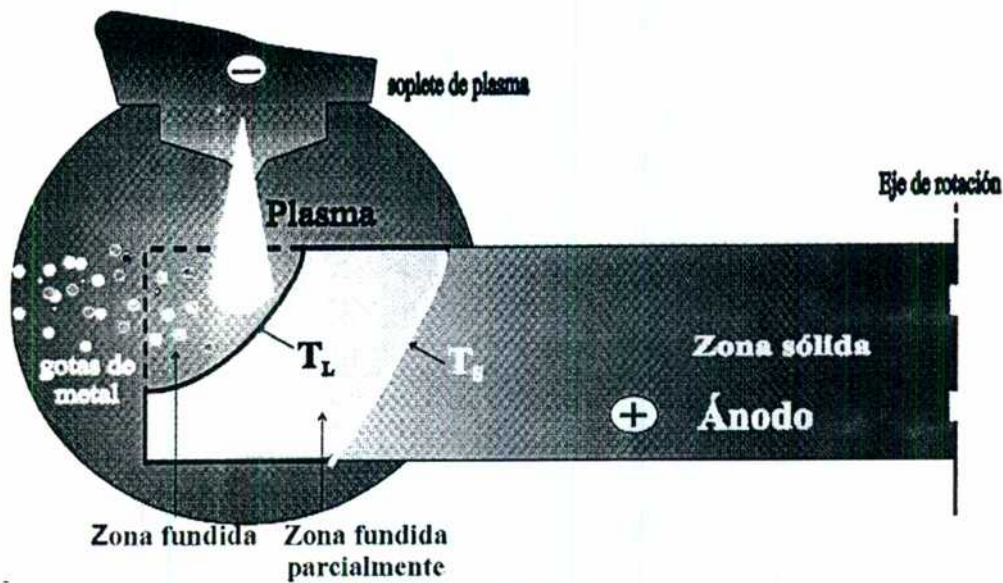


Figura 6.1: Atomización por el proceso de electrodo giratorio

Tabla 6.1: Propiedades de materiales atomizados en estado líquido en el punto de fusión T_L

Material	T_L [K]	Densidad, ρ [Kg m ³]	Tensión superficial γ [Nm ⁻¹]	Viscosidad dinámica, μ [Pa s]
Aluminio	933 [Lid96]	2410 [Lid96]	0.871 [Kee93]	$1.379 \cdot 10^{-3}$ [Lid96]
Cobalto	1773 [Lid96]	8710 [Lid96]	1,881 [Kee93]	$4,18 \cdot 10^{-3}$ [Yul94]
Cromo	2133 [Lid96]	6460 [Lid96]	1,642 [Kee93]	$5.7 \cdot 10^{-3}$ [Bat89]
Hierro	1703 [Lid96]	7030 [Lid96]	1,862 [Kee93]	$6,00 \cdot 10^{-3}$ [Yul94]
Molibdeno	2893 [Lid96]	9350 [Lid96]	2,083 [Kee93]	
Manganeso	1517 [Lid96]	5300 [Lid96]	1.152 [Kee93]	$5.0 \cdot 10^{-3}$ [Bat89]
Níquel	1728 [Lid96]	7890 [Lid96]	1,796 [Kee93]	$4,90 \cdot 10^{-3}$ [Yul94]
Tungsteno	3603 [Lid96]	17600 [Lid96]	2,333 [Kee93]	
Vanadio	2008 [Lid96]	5500 [Lid96]	1,857 [Kee93]	$2.4 \cdot 10^{-3}$ [Bat89]
Agua	273	998 [Lid96]	0,074 [Yul94]	$1,00 \cdot 10^{-3}$ [Yul94]
60.1Fe-32.2Mn-6.7Al-1C		6086*	1,548#	$5.31 \cdot 10^{-3}$ #
53.8Fe-45.2Co-1.01V		7969*	1,820#	$5,12 \cdot 10^{-3}$ #
22.4Fe-75.7Ni-1.9Mo		7547*	1,816#	$5,05 \cdot 10^{-3}$ #
66.4Co-28Cr-4.5W-1.1C	1660	8830*	1,814#	$4.61 \cdot 10^{-3}$ #

* Medido en fase sólida, # calculado a T_L

El extremo del electrodo rotatorio fue filmado en un ángulo de 45° o 0° respecto a su eje de rotación. Se emplearon dos videocámaras: una *Panasonic* con velocidad de obturación 1/500 o 1/1000 y otra *JVC*. Además, se usaron dos cámaras fotográficas: una *Pentax* (con objetivo de 28 mm) y otra *Olympus* (con objetivo 35-70 mm) empleando tiempos de exposición de 1/60-1/125 s. Las mejores condiciones de filmación fueron obtenidas a bajo amperaje y a tensión de arco elevada, las cuales dan un plasma menos luminoso alrededor del electrodo rotatorio y condiciones de iluminación aceptable.

6.3 Resultados

Los modos *FDG* y *DL* pudieron ser observados sucesivamente, a velocidades crecientes de fundición, por medio de la filmación fotografía y micrografías SEM de partículas solidificadas capturadas en vuelo a diferentes distancias del ánodo. En cambio, el tercer modo, *DF*, asociado a caudales de líquido elevados [Fra63a, Fra63b], no pudo ser detectado. Este hecho puede atribuirse a las descargas eléctricas requeridas, que obstaculizan por su brillo la filmación de la atomización.

A continuación se describen cada modo de formación de gotas

6.3.1 Formación Directa de Gota (FDG)

El modo *FDG* ocurre a regímenes de suministro de líquido relativamente pequeño. En este modo, el líquido fluye hacia el borde del electrodo y se acumula como un pequeño anillo que se deforma en varias protuberancias desde las que se expulsan partículas de tamaño uniforme. Las características de este modo están bien ilustradas en la *figura 6.2*. Las observaciones directas y los registros filmicos en las zonas próximas al borde del electrodo muestran protuberancias líquidas que se estrechan para formar partículas esféricas, las que permanecen ligadas al borde por finas gargantas de líquido por un breve tiempo. Luego, estas gargantas se separan del borde líquido formando una gota denominada principal de la que, a su vez, se desprende otra más pequeña y esférica llamada gota secundaria.

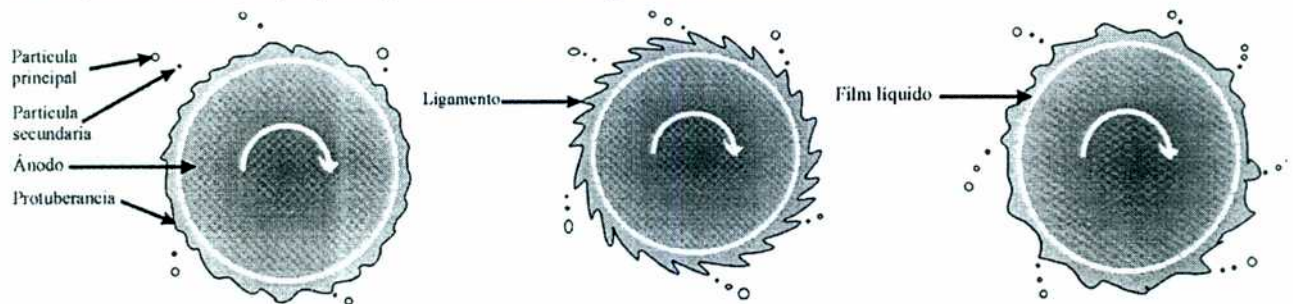


Figura 6.2: Modos de formación de gotas a velocidades de fundición crecientes en la atomización por electrodo giratorio: formación directa de gotas (izquierda), desintegración de ligamento (centro) y desintegración de film (derecha).

El mecanismo de la formación directa de la gota, conduce a una distribución del tamaño de partículas bimodal (con dos valores medios), con las partículas principales y secundarias formando dos modos diferentes respectivamente. Las partículas secundarias constituyen una pequeña fracción del total de masa atomizada (*fig.6.3*), pero su número es aproximadamente igual al número de partículas principales, de acuerdo a las observaciones por *SEM* y tamizado del polvo.

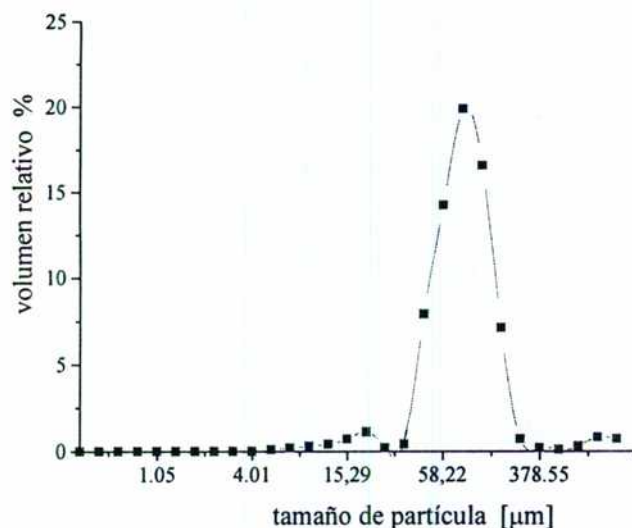


Figura 6.3: Distribución típica de partículas de polvo atomizado en el modo de formación directa de gota mostrando un pequeño pico secundario precediendo al principal en una aleación Co-28Cr-4.5W-1.1C.

Se obtuvieron polvos atomizados en este modo a partir de aleaciones de acero inoxidable AISI 304, 308 y 310, bajo cualquier condición de operación. En cambio, el modo FDG solo ocurre en determinadas condiciones en aleaciones base Fe, Co y Ni (fig. 6.4 y 6.5).

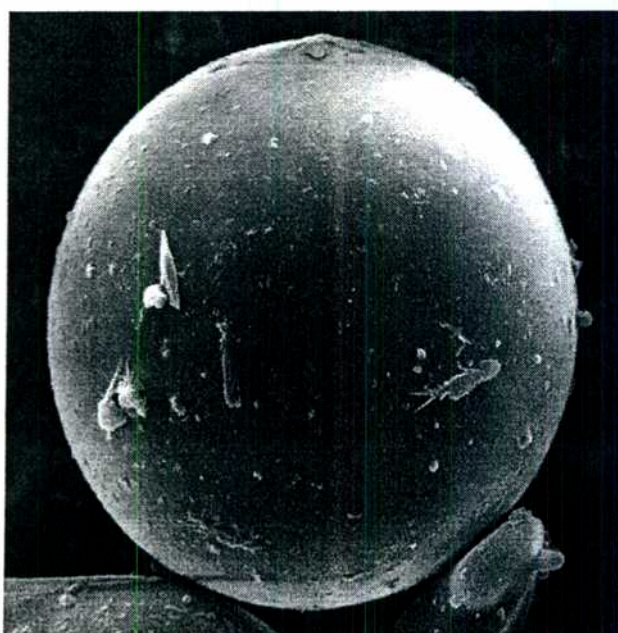


Figura 6.4: Aspecto de una partícula del tipo esférica de un acero AISI 304 de 75 μm de diámetro obtenida en el modo de formación directa de gota. Micrografía SEM.

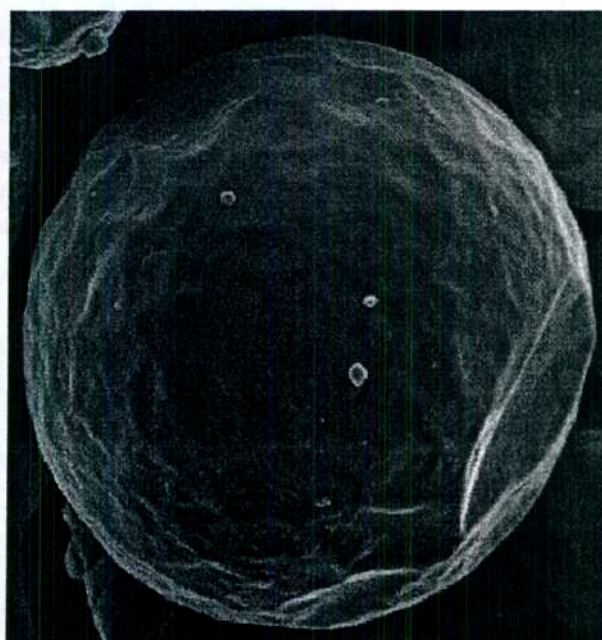


Figura 6.5: Aspecto de una partícula del tipo esférica de una aleación Stellite (Co-28Cr-4.5W-1.1C, % en peso) de 126 μm de diámetro obtenida en el modo de formación directa de gota. Micrografía SEM.

6.3.2 Desintegración de ligamento (DL)

Cuando la velocidad de fundición del ánodo se incrementa manteniendo constantes los otros parámetros operativos las dimensiones de las protuberancias alrededor del ánodo también aumentan

Estas protuberancias se estrechan en ligamentos, los que eventualmente se rompen en cadenas de varias partículas a una distancia del borde del ánodo rotatorio (*fig. 6.2*). En este modo, cada protuberancia da nacimiento a un número considerable de partículas. La transición desde el modo *FDG* al modo *DL* se produce con incremento gradual del régimen de fundición.

La proporción de partículas secundarias se incrementa con el ritmo de fundición del ánodo (Q) que es controlado por la potencia de la descarga del plasma, cuando se mantienen constantes los demás parámetros operativos, la velocidad angular ω y el diámetro D . El efecto de estos dos últimos parámetros sobre Q se muestra en *tabla 6.2* en la *sección 6.4.3*. Además, la influencia de Q sobre la distribución del tamaño de partículas en distintas aleaciones es ilustrada en la *figura 6.6*, para las condiciones de operación de la *tabla 6.2* y variables adimensionales calculadas más adelante.

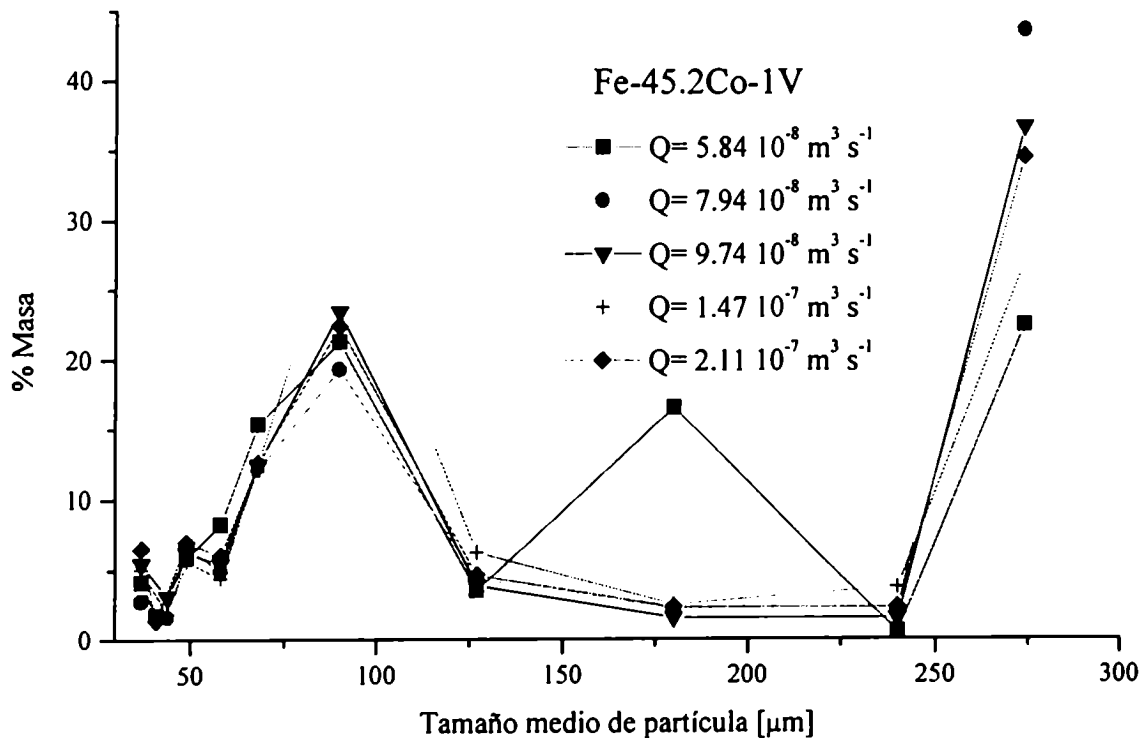


Figura 6.6 a: Influencia de la velocidad de fundición o flujo de masa Q sobre la distribución del tamaño de partículas en polvos obtenidos por REP en la aleación Fe-45.2Co-1V (% peso).

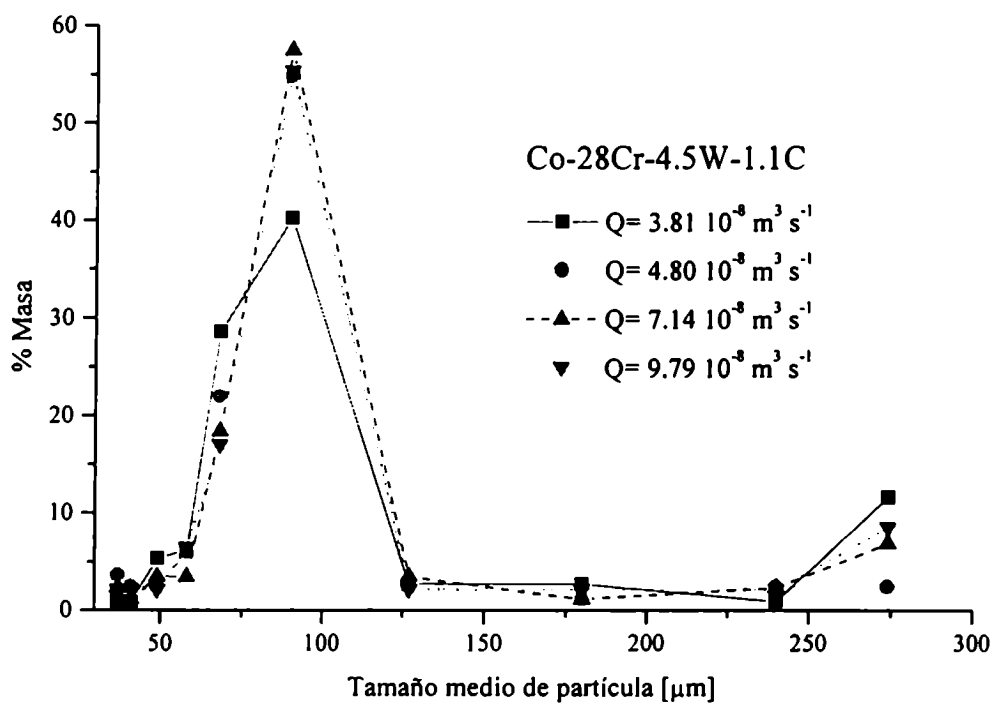
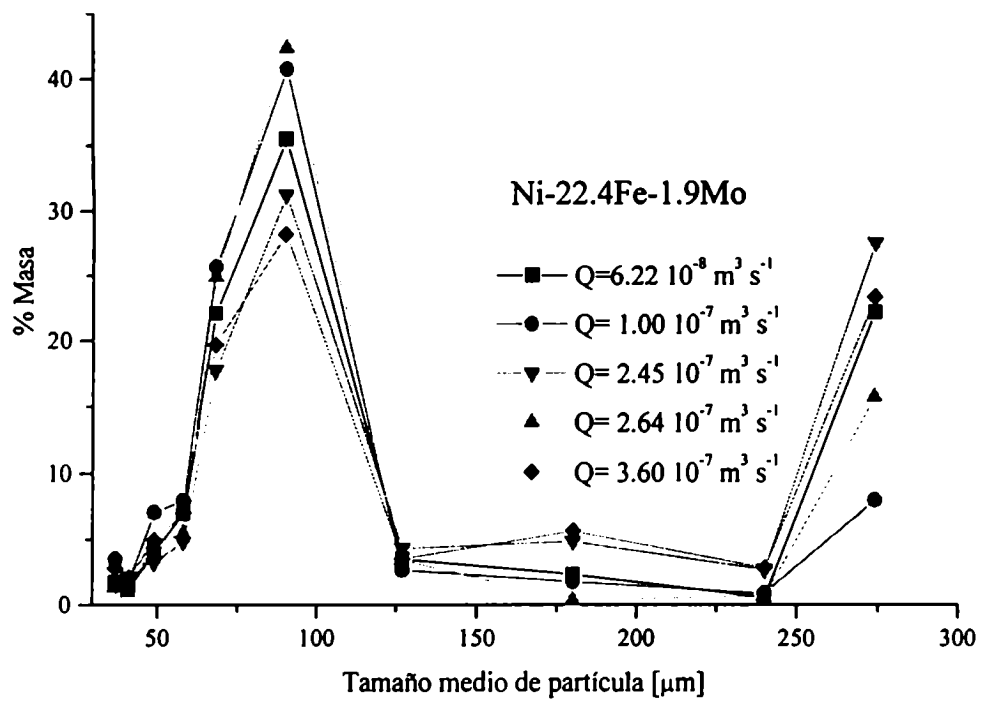


Figura 6.6 b y c: Influencia de la velocidad de fundición o flujo de masa Q sobre la distribución del tamaño de partículas en polvos obtenidos por REP en las aleaciones Ni-22.4Fe-1.9Mo y Co-28Cr-4.5W-1.1C (% en peso).

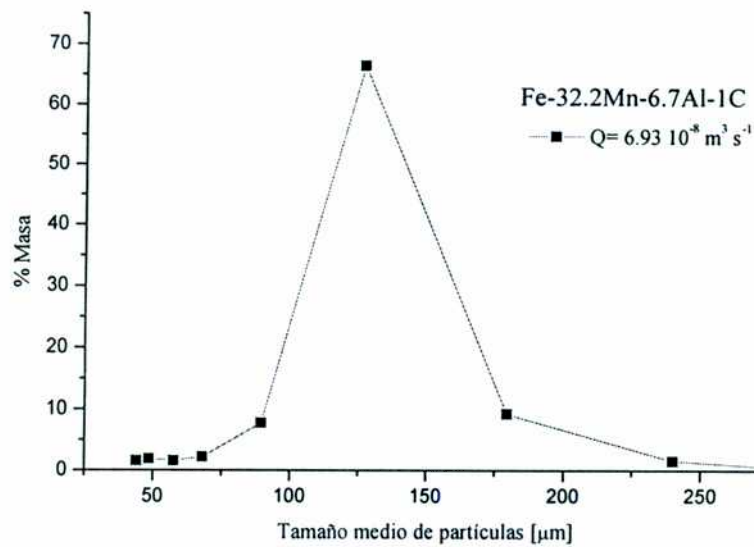


Figura 6.6 d: Influencia de la velocidad de fundición o flujo de masa Q sobre la distribución del tamaño de partículas en polvos obtenidos por REP en la aleación Fe-32.2Mn-6.7Al-1C (% en peso).

Es también interesante observar que la forma de los polvos *REP* cambia significativamente durante la transición del modo *FDG* al *DL* como se desprende de la comparación de las figuras 6.4, 6.7 y 6.8. Los polvos atomizados mediante el modo *FDG* son todos esféricos, mientras que aquellos producidos por el modo *DL* contienen partículas elipsoidales que, probablemente, fueron formadas a partir de secciones de ligamentos que solidificaron antes de completar la esferoidización² (figs. 6.8 y 6.9).

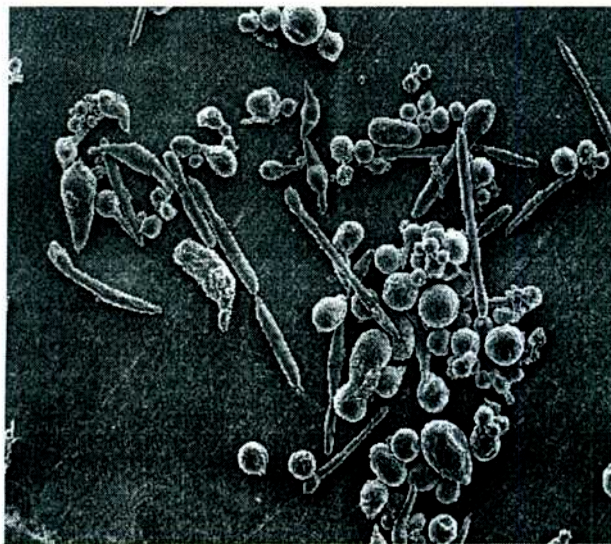


Figura 6.7: Micrografías SEM mostrando el aspecto general de las partículas atomizadas de Stellite en el modo de desintegración de filamento.



Figura 6.8: Ligamento desprendido de 274 μm de largo de una aleación Fe-31.6Mn-13.8Al-0.48C-0.17C (% en peso). Micrografía SEM X 361.

² Término asignado a la formación de una gota esférica, ocurrido en un tiempo inferior al de solidificación [Nic84].

6.3.3 Desintegración de film (DF)

Este modo, que frecuentemente ocurre durante la atomización centrífuga de disco o copa de líquidos orgánicos [Hin50, Fri52, Mel89], no fue observado. Existe cuando la velocidad de alimentación de líquido es incrementado después de que el modo *DL* ha sido alcanzado, los ligamentos desaparecen gradualmente y un film líquido se forma en el borde del disco o copa rotatoria (fig. 6.9).

La atomización que ocurre durante el proceso de rotura de film es ilustrada esquemáticamente en la figura 6.2. Las gotas generadas en este modo provienen de la desintegración de una gota primaria desprendida del film líquido.

La presencia de ese modo no pudo ser constatada a partir de la filmación, única forma disponible de detectarlo. La razón de esta limitación se debe a la alta potencia eléctrica requerida del plasma, el que genera un destello demasiado brillante para su análisis.

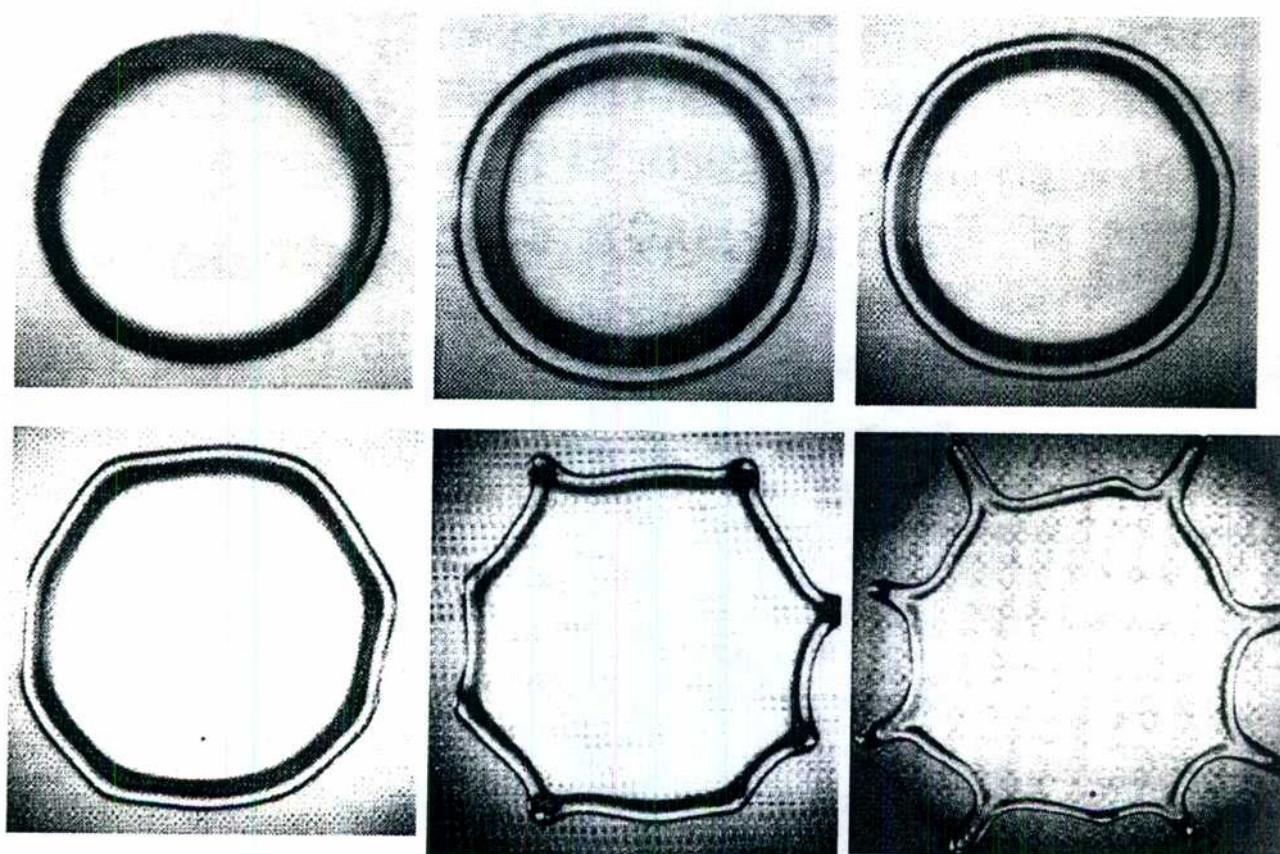


Figura 6.9: Diferentes estadios de la dispersión de una gota sometida a rotación que ilustra la evolución de un film orgánico hacia la rotura del mismo [Mel89].

6.4 Discusión

6.4.1 Formación directa de gota

El diámetro de la gota en el modo *FDG*, se puede determinar a partir de datos recogidos de los parámetros operativos.

En primer lugar, el caudal Q de líquido está asociado a la conservación de la masa distribuida en N_L protuberancias de diámetro $D_{L,}$, las se estrechan desde la periferia del ánodo fundido y que se mueven a velocidades radiales $V_{L,}$ resultando que el caudal total sea:

$$Q = N_L \frac{\pi D_{L,}^2}{4} V_{L,} \quad (6.1)$$

Esa velocidad puede determinarse a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes [Meh76] de la mecánica de fluidos que fueron aplicadas por Hinze y Milbourn [Hin50] al problema de atomización de un film líquido sometido a rotación en una copa. Este problema tiene similitud por la dinámica de formación de las gotas y la geometría local con el proceso de atomización por electrodo giratorio (*fig. 6.1*). Los autores mencionados supusieron, en primera aproximación, que la presión dentro del film líquido es constante.

El problema descripto, con simetría axial, posee las componentes de la velocidad V_r , V_θ y V_z , radial, tangencial y vertical (normal a la copa) respectivamente. Estas variables satisfacen, en las condiciones de operación habituales, la siguiente desigualdad:

$$V_z < V_r \ll V_\theta \quad (6.2)$$

El desplazamiento de fluido sobre la superficie de la copa es considerado como puramente tangencial. También estas hipótesis se suponen válidas en la franja anular de fluido arrastrada por el electrodo durante la descarga del plasma (*fig. 6.1*).

Las ecuaciones de continuidad y la conservación de la cantidad de movimiento, conducen a las relaciones:

$$\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_r}{r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0 \quad (6.3.a)$$

$$V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} - \frac{V_\theta^2}{r} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} = \frac{\mu}{\rho} \left[\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right] \quad (6.3.b)$$

donde los parámetros del material son la densidad del metal líquido ρ y su viscosidad dinámica μ . Las desigualdades (6.2) aplicadas a la relación (6.3.a) y al primer miembro de la segunda ecuación (6.3.b) reducen el segundo miembro de esta última a su tercer término:

$$-\frac{V_\theta^2}{r} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) \quad (6.4)$$

Esta ecuación diferencial es resuelta con las condiciones de contorno:

$$V_z = 0 \quad \text{para } z=0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0 \quad \text{sobre la superficie libre} \quad (6.5)$$

Hinze et al. propusieron una solución de estas ecuación y encontraron que la velocidad media del líquido sobre la periferia de la copa [Hin50] es:

$$\langle V \rangle = \left(\frac{\rho \omega^2 Q^2}{6 \pi^2 \mu D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.6)$$

donde D es el diámetro del electrodo.

El tratamiento dinámico de las inestabilidades generadas en el borde de la copa o del electrodo, responsable de la formación de las protuberancias (*fig.6.10*), es un tema de estudio actual de suma complejidad [Mel89, Joh94, Ric94, Egg95, Span95]. Sin embargo, los eventos ulteriores pueden describirse de una forma sencilla. Así, la desintegración de esas protuberancias ocurre cuando deja de cumplirse el equilibrio entre la fuerza debida a la tensión superficial (γ) y la fuerza centrífuga:

$$\gamma \pi D_L = \pi \frac{D_L^2}{4} L_L \rho \omega_L^2 \frac{D}{2} \quad (6.7)$$

donde ω_L es la velocidad angular y L_L es longitud de la protuberancia. En el instante que el término de la derecha de (6.7) es mayor que el de la izquierda se produce la rotura de la protuberancia. Luego, suponiendo que ésta conserva su volumen y asume la forma de una gota esférica de diámetro D_G , como ocurre en el modo *FDG*, se cumple:

$$\pi \frac{D_L^2}{4} L_L = \pi \frac{D_G^3}{6} \quad (6.8)$$

Finalmente, con la suposición $\omega_L = \omega$, se obtiene el diámetro de la gota por combinación de las ecuaciones (6.1), (6.7) y (6.8):

$$D_G = \left(12 \frac{\gamma}{\rho} D_L \frac{1}{\omega^2 D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.9)$$

Esta relación predice los tamaños de las partículas a partir de la medición, por medio del microscopio SEM, de D_L en ligamentos solidificados (*fig. 6.9*).

La descripción anterior puede ser complementada con la información fotográfica del proceso de atomización que proporciona el número de ligamentos formados N_L , vinculado con el caudal Q y

considerando que $V_L = \beta \langle V \rangle$. La combinación de las ecuaciones (6.1), (6.6), (6.7) y (6.8) conduce a otra relación del tamaño de gota en el modo *FDG*:

$$D_G = \frac{3}{(\beta \cdot N_L)^{\frac{1}{6}}} \left[\left(\frac{\gamma^6 \mu}{\rho^7} \right) \left(\frac{Q^2}{\omega^{14} D^5} \right) \right]^{\frac{1}{18}} \quad (6.9)$$

6.4.2 Desintegración de ligamento

El mecanismo de rotura de ligamento y la formación de gotas satélites observadas por medio de las micrografías de partículas solidificadas y filmación, es similar al propuesto por otros autores a través de estudios experimentales y computacionales [Sto89, Qia97]. Este proceso es mostrado esquemáticamente en la *figura 6.10* para una sección de un ligamento vinculado a la película de líquido arrastrada por el borde del electrodo que está girando. Se puede inferir a partir del esquema que cuando el ligamento líquido es estirado se establece una distribución de presiones no uniforme dentro del mismo que termina por romperlo en gotas. Estas presiones, mayores que las del ambiente, son proporcionales la tensión superficial del líquido y la curvatura local de la superficie del ligamento a través de la relación de Laplace [Meh76]. El ligamento conserva su volumen mientras está sometido a la aceleración centrífuga. Ésta es responsable de su estiramiento y de su estrechamiento, que provocan el aumento de la curvatura local de sus extremos y de su presión interna. Por este efecto el extremo se redondea y adquiere una curvatura adicional, respecto a la correspondiente a un segmento cilíndrico, haciendo que la presión interna sea más elevada que en la sección media del ligamento. La diferencia de presiones resultante genera un flujo local que tira el extremo redondeado hacia la sección de la mitad, como es indicado en la *fig.6.10a*. Dicho movimiento causa que el extremo asuma la forma de un bulbo debido a la acumulación de masa. Este cambio en la geometría superficial implica una curvatura negativa y por lo tanto un mínimo de presión entre el bulbo y la sección media y, consecuentemente, induce un flujo local hacia el extremo a través de este punto mínimo de presión, como se ilustra en la *fig.6.10b*.

El movimiento causa una reducción local en la masa y por lo tanto es formado un cuello. La formación de este cuello eleva la presión allí por la reducción del radio local del filamento, el que consecuentemente induce un movimiento adicional desde el cuello hacia la sección mitad y conduce a una reducción ulterior del radio de cuello, como es mostrado esquemática en la *fig.6.10c*. La situación es claramente inestable, conduciendo a un estrechamiento rápido del cuello y a la rotura eventual del extremo en forma de bulbo. El movimiento de la rotura final deja un hilo cilindro de líquido, el que se relaja para formar una gota satélite, como es mostrado en la *fig.6.10d*, o continua para la rotura de más gotas satélite como se aprecia en las *figs.6.11-12*. Se ha demostrado también, numéricamente, que las inestabilidades

ondulatorias capilares tienen efecto sobre ligamentos, cuando éstos poseen longitudes L_L varias veces superiores a su diámetro D_L [Qia97].

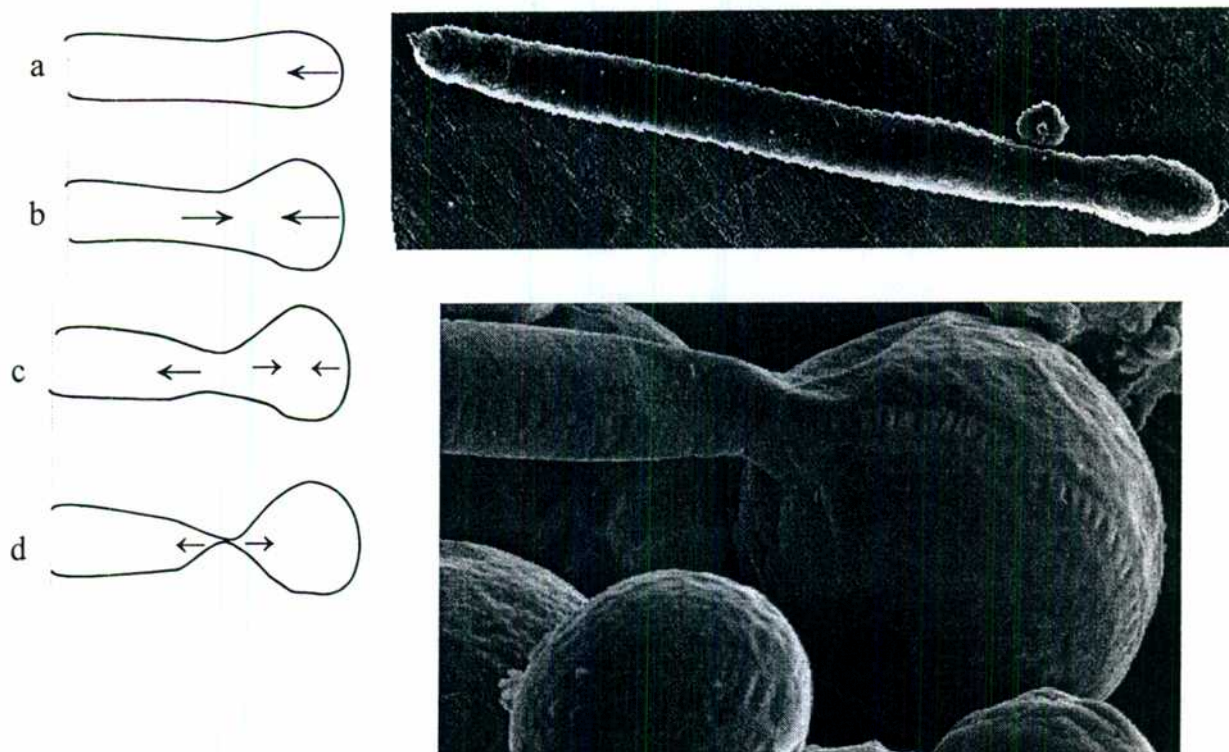


Figura 6.10: Mecanismo de desintegración de filamento. En una primera etapa el ligamento desprendido, mostrado en la micrografía superior, tiene de $59\ \mu\text{m}$ de diámetro y $227\ \mu\text{m}$ de longitud y en sus extremos se observa el efecto de la distribución de presiones internas, esquematizadas en las figuras a y b. En cambio, el estadio final de rotura se aprecia en la micrografía inferior, en la que la distribución de presiones asume el aspecto de los esquemas c y d. Aquí, la partícula secundaria originada tendrá un diámetro aproximado de $65\ \mu\text{m}$.

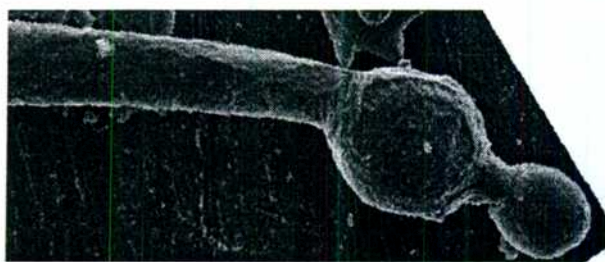


Figura 6.11: Formación de más gotas secundarias a partir de un ligamento. El detalle exhibe una zona de $237\ \mu\text{m}$ de longitud.

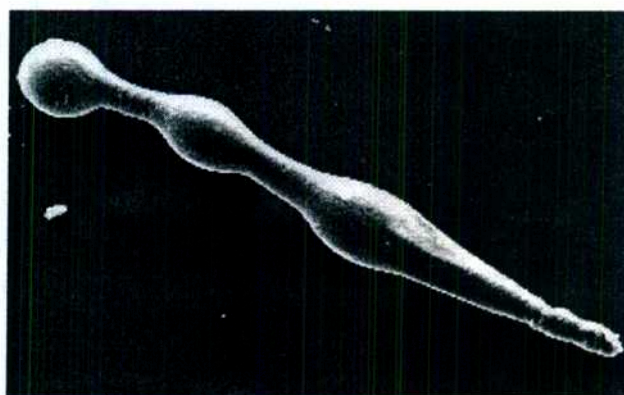


Figura 6.12: Aspecto en un ligamento de $227\ \mu\text{m}$ de longitud de la aleación Co-28Cr-4.5W-1.1C (% en peso). Las tres prominencias, de diámetro $\approx 30\ \mu\text{m}$, ponen en evidencia la existencia de inestabilidades hidrodinámicas durante la fase líquida. La longitud de onda característica de la perturbación es del orden de $70\ \mu\text{m}$, que daría origen a tres partículas esféricas. Micrografía SEM X 361.

6.4.3 Mecanismos de atomización

Los parámetros que controlan los mecanismos de atomización pueden dividirse en dos grupos: parámetros operativos y parámetros del material. Los parámetros operativos incluyen la velocidad angular ω , el diámetro D del ánodo y la velocidad de fundición o flujo de metal líquido Q desde el ánodo rotatorio. Los parámetros del material son la densidad del metal líquido ρ , su tensión superficial γ , y su viscosidad dinámica μ . Las transiciones del modo *FDG* al *DL* y al *DF* están relacionadas con las variaciones en estos parámetros. Estas relaciones serán discutidas ahora.

Hinze y Milborn aplicaron análisis dimensional a los resultados en la atomización centrífuga de líquidos orgánicos, con el objeto de establecer un criterio basado en los parámetros de operación y en el material para la transición de *DL* y *DF* obteniendo la siguiente relación [Hin50]:

$$\left(\frac{Q}{D} \sqrt{\frac{\rho_l}{\gamma D}} \right) \left(\omega D \sqrt{\frac{\rho_l D}{\gamma}} \right)^{0.6} \left(\frac{\mu}{\sqrt{\rho_l \gamma D}} \right)^{0.17} = 1.33 \quad (6.10)$$

La relación general (6.10) también puede ser aplicada a los resultados sobre *REP* reportados por Champagne y Angers [Cha84] para obtener un criterio de la transición del modo *FDG* a *DL*. Como fue mencionado anteriormente, las micrografías muestran en la atomización *REP* que el modo *FDG* es caracterizado por la formación de gotas principal y secundaria desde las protuberancias del líquido alrededor del borde del electrodo giratorio. En los primeros estadios de la *FDG*, solo una gota secundaria se forma por cada gota principal, mientras que en estados mas avanzados de este modo, varias gotas secundarias pueden formarse con cada gota principal.

Cuando los parámetros de atomización son cambiados para evolucionar gradualmente desde el modo *FDG* al *DL*, los ligamentos largos comienzan a estrecharse desde el borde del electrodo rotatorio y los dos modos de la distribución del tamaño de partículas gradualmente se funden para formar una distribución de un solo valor medio (mono-modal). Las observaciones por *SEM* permitieron calcular las fracciones de gotas secundarias, indican que la transición del modo *FDG* al *DL* corresponde a una relación de masa de gota secundaria a principal de aproximadamente $Ps \approx 0.3$. Champagne y Angers realizaron experimentos de atomización con hierro, cobre, zinc y aluminio para obtener distribuciones de partículas con $Ps \approx 0.3$ [Cha84]. Los resultados fueron empleados en la expresión (6.10) para obtener una relación para la transición *FDG* a *DL*.

La reagrupación en parámetros operativos y del material (6.10) conduce a la ley general:

$$Op = A Mp \quad (6.11)$$

Donde los grupos de parámetros operativo Op y del material Mp están definidos respectivamente por:

$$Op = \frac{Q\omega^{0.6}}{D^{0.68}} \quad y \quad Mp = \frac{\gamma^{0.88}}{\mu^{0.17}\rho^{0.71}} \quad (6.12)$$

y A vale 0.07 o 1.33 para las transiciones $DF-DL$ y $DL-FDG$, respectivamente.

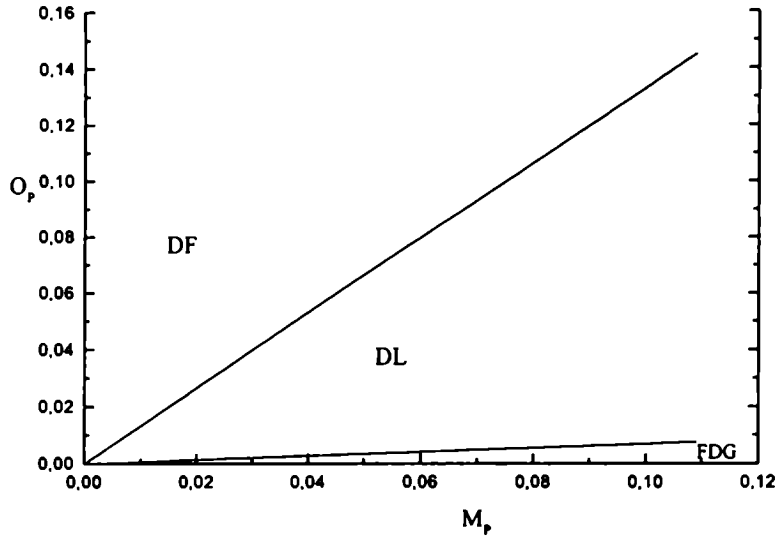


Figura 6.13: Grupo de los parámetros operativos Op en función del grupo de los parámetros del material Mp . Están indicados los dominios de existencia de los modos de atomización por electrodo giratorio de desintegración de film DF , desintegración de ligamento DL y formación directa de gotas FDG .

La figura 6.13 muestra que, para un material dado, un incremento del ritmo de fusión y de la velocidad angular y una disminución del diámetro del ánodo rotatorio favorecerá la transición FDG a DL y, finalmente, al modo DF . Asimismo, es muy útil predecir los modos de atomización que prevalecen para condiciones operativas dadas con varios materiales atomizados por *REP*. Esto también se aplica a otros métodos de atomización centrífuga como el utilizado para fabricar metales en polvo.

Las experiencias llevadas a cabo con las cuatro aleaciones de la tabla 6.1 permitieron establecer el dominio de formación de partículas ilustrado en la fig. 6.14, a partir de las condiciones de operación con cada material volcadas en la tabla 6.2.

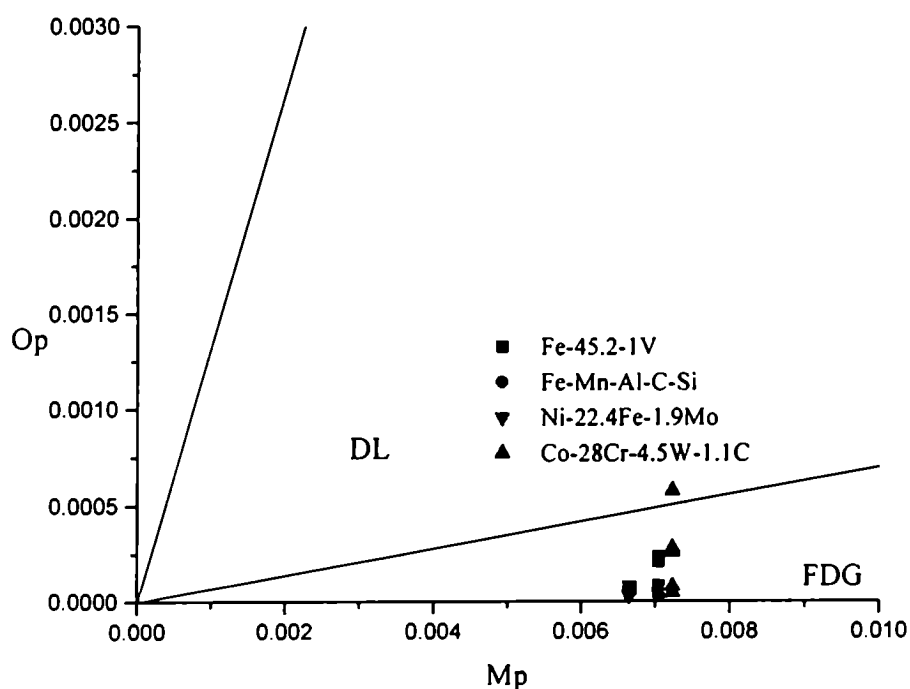
Además, en esta última tabla figuran los parámetros correspondientes al ajuste no lineal de la relación basada en la ec.(6.11) y correspondiente a los dominios de operación del atomizador:

$$Q^* = \left(\frac{Q}{D} \sqrt{\frac{\rho_L}{\gamma D}} \right) \left(\frac{\mu}{\sqrt{\rho_L \gamma D}} \right)^{1.6} = C \left(\omega D \sqrt{\frac{\rho_L D}{\gamma}} \right)^a = CR^a \quad (6.13)$$

donde a y C son constantes, obtenidas en el ajuste no lineal y con los datos volcados en la tabla 6.3.

Tabla 6.2: Valores de los parámetros operativos y otros grupos de parámetros adimensionales definidos en (6.12) y (6.13).

Aleación [% en peso]	ω [rad. s ⁻¹]	D [m]	Q [m ³ s ⁻¹]	Op	Mp	Q*	R
Fe45.2Co-1V	2055	4.65 10 ⁻²	5.84 10 ⁻⁸	4.5710 ⁻⁵	7.05 10 ⁻³	1362	9.3110 ⁻⁵
	1908	4.37 10 ⁻²	7.94 10 ⁻⁸	6.2110 ⁻⁵	7.05 10 ⁻³	1152	1.4010 ⁻⁴
	2029	3.96 10 ⁻²	9.74 10 ⁻⁸	8.4410 ⁻⁵	7.05 10 ⁻³	1059	2.0010 ⁻⁴
	2483	3.26 10 ⁻²	2.11 10 ⁻⁷	2.3610 ⁻⁴	7.05 10 ⁻³	967	5.8910 ⁻⁴
	2660	2.3910 ⁻²	1.47 10 ⁻⁷	2.1110 ⁻⁴	7.05 10 ⁻³	649	6.7210 ⁻⁴
Ni22.4Fe1.9Mo	1833	4.63 10 ⁻²	6.22 10 ⁻⁸	4.56 10 ⁻⁵	7.24 10 ⁻³	1179	9.72 10 ⁻⁵
	2055	4.53 10 ⁻²	1.00 10 ⁻⁷	7.99 10 ⁻⁵	7.24 10 ⁻³	1279	1.62 10 ⁻⁴
	2374	3.7 10 ⁻²	2.64 10 ⁻⁷	2.60 10 ⁻⁴	7.24 10 ⁻³	1123	5.71 10 ⁻⁴
	2312	2.95 10 ⁻²	2.45 10 ⁻⁷	2.80 10 ⁻⁴	7.24 10 ⁻³	754	7.83 10 ⁻⁴
	3061	2.31 10 ⁻²	3.60 10 ⁻⁷	5.76 10 ⁻⁴	7.24 10 ⁻³	692	1.7 10 ⁻³
Co-28Cr-4.5W-1C <i>Stellite</i>	1833	4.63 10 ⁻²	3.8110 ⁻⁸	2.7910 ⁻⁵	6.65 10 ⁻³	1524	5.63 10 ⁻⁵
	1976	4.62 10 ⁻²	4.8 10 ⁻⁸	3.69 10 ⁻⁵	6.65 10 ⁻³	1370	7.9310 ⁻⁵
	1976	4.23 10 ⁻²	7.14 10 ⁻⁸	5.82 10 ⁻⁵	6.65 10 ⁻³	1201	1.3510 ⁻⁴
	1976	3.81 10 ⁻²	9.79 10 ⁻⁸	8.5710 ⁻⁵	6.65 10 ⁻³	1026	2.1910 ⁻⁴
	1976	3.44 10 ⁻²	1.0 10 ⁻⁷	9.44 10 ⁻⁵	6.65 10 ⁻³	878	2.6510 ⁻⁴

**Figura 6.14:** Distribución de los parámetros operativos de las cuatro aleaciones ensayadas de la tabla 6.2.

La reagrupación de parámetros en (6.12) permite observar el efecto de la constante C y el exponente de ajuste fuera de las zonas de transición y en aleaciones distintas:

$$\left(\frac{Q}{D^{\frac{19+18a}{12}} \omega^a} \right) = C \left(\frac{\gamma^{\frac{1-6a}{12}}}{\mu^{\frac{1}{6}} \rho^{\frac{6a-5}{12}}} \right) \quad (6.14)$$

Tabla 6.3: Dependencia de la constante C y el exponente a fuera de la región de transición

Aleación [% en peso]	C	a
Fe-45.2Co-1V	$3.690 \cdot 10^4$	-2.74 ± 0.26
Ni-22.4Fe1.9Mo	$7.656 \cdot 10^5$	-2.90 ± 0.22
Co-28Cr-4.5W-1C	$1.300 \cdot 10^5$	-2.93 ± 0.30

La constante C resulta ser una función del tipo de aleación, mucho más elevada en la regiones de transición. En cambio el exponente a , dentro del error experimental, es similar en las tres aleaciones.

6.4.4 Diagrama de colisión y coalescencia

Puede hacerse una descripción complementaria a la de Champagne et al. de los modos de atomización, basada en la similitud de las propiedades físicas del agua, de viscosidad tan baja como la de los metales líquidos (tabla 6.1).

Qian et al. determinaron que los eventos de interacción posibles entre gotas de agua son tres [Qia97]. El denominado I corresponde a la *coalescencia* o unión entre las mismas; en cambio los llamados IV y V representan la separación (luego de la unión) y la rotura de ligamentos. Sus resultados experimentales fueron volcados en un diagrama de la distancia de separación relativa entre gotas (B) en función del número de Weber (We), definidos por las relaciones:

$$B = \frac{\chi}{D_G} \quad \text{y} \quad We = \frac{D_G \rho U^2}{\gamma} \quad (6.15)$$

donde χ es la proyección de la distancia de separación entre los centros de las gotas de diámetro D_G y U es la velocidad relativa entre las mismas o de una gota referida al medio en el que se desplaza.

Este diagrama, escalado con relación a los parámetros de las aleaciones (tabla 6.1), y a las condiciones de operación del atomizador, conduce a números de We en el rango de $4.5 \cdot 10^2$ hasta $7.3 \cdot 10^3$, considerando diámetros de partícula desde 50 hasta 200 μm moviéndose bajo velocidades de 45 a 90 m s^{-1} (Fig. 6.15). Aquí, los regímenes IV y V ocurren cuando la energía cinética de las gotas es más elevada que

las correspondientes a la energía superficial durante el movimiento del flujo interno de líquido, conduciendo a la formación simultánea de finas gotas satélites como fue descrito anteriormente (figs. 6.11 y 6.12).

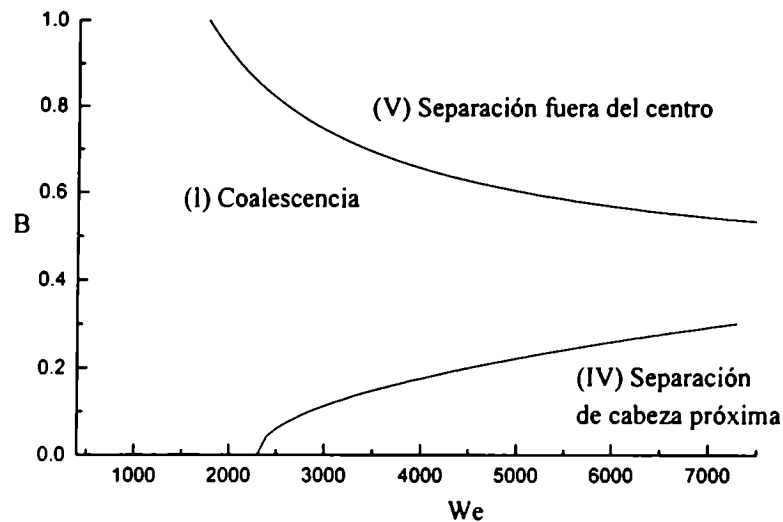


Figura 6.15: Regímenes de colisión y separación de gotas de metal líquido, basado en el trabajo de Qian [Qia97].

6.5 Conclusiones

Los mecanismos de formación de partículas que tienen lugar durante la atomización de metales en polvo por el proceso de electrodo rotatorio, fueron estudiados por filmación y fotografía, microscopía y tamizado. Fue encontrado que tres modos de atomización pueden ocurrir, dependiendo de los parámetros de proceso. La distribución del tamaño de partículas y la forma de las partículas cambia con el modo de atomización.

Los modos de atomización son los mismos que los observados para líquidos orgánicos: Formación directa de gota, desintegración de ligamento y desintegración de film. Un gráfico delimitando los dominios de aplicación de estos modos de atomización como una función de los parámetros operativos y los parámetros de material del proceso *REP* es presentada. Este puede ser utilizado para predecir cuál será el modo de atomización centrífuga en determinadas condiciones experimentales.

Por otra, parte la dinámica de desintegración de ligamentos es similar a los regímenes de separación de gotas interactuantes para altas energías cinéticas o velocidades relativas al medio gaseoso elevadas.

6.6 Referencias

- [Cha84] Champagne B. Y R. Angers. *REP Atomization Mechanisms, Power Metall. Int.* 16 (3) 125-128 (1984).
- [Bat89] Battezzati I. U A.L. Greer. *The Viscosity of Liquid Metals and Alloys Acta Metall.* 37 (7) 1791-1808 (1989).
- [Bro73] Bronshtein, I. y K. Semendaiev. *Manual de Matemáticas para Ingenieros y Estudiantes*, ed. MIR (Moscú) 203-205 (1973).
- [Egg95] Eggers, J. *Theory of Drop Formation. Phys. Fluids* 7 (5) 941-971 (1995).
- [Fra63a] Fraser, R.P., N. Dombrowski, y J.H. Routley, *The Production of Uniform Liquid Sheets from Spinning Cups*, Chem. Eng. Science 18, p. 315-321 (1963).
- [Fra63b] Fraser, R.P., N. Dombrowski, y J.H. Routley, *The Filming of Liquids by Spinning Cups*, Chem. Eng. Science 18, p. 323-337 (1963).
- [Fra94] Fraysse, N., y G. M. Homsy, *An Experimental Study of Rivulet Instabilities in Centrifugal Spin Coating of Viscous Newtonian and Non-Newtonian Fluids*, Phys. Fluids 6, (4) p.p. 1491- 1504 (1994).
- [Fri52] Friedman, S. J. , F. A. Gluckert, y W. R. Marshall, *Centrifugal Disk Atomization*, chem. Eng. Progress 48 (4), p. 181-191 91952).
- [Hal90a] Halada, K., H. Suga. *Theoretical investigation on Parameters of Centrifugal Atomization of Metal Powders, J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, 37 (4) 492-499 (1990).
- [Hal90b] Halada, K., H. Suga. *Flying Distance of Particles Atomized by the Centrifugal Atomization, J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, 37 (3) 405-411 (1990).
- [Hin50] Hinze J.O. y Milbom H. *Atomization of Liquid by Means of a Rotating Cup. J. of Applied Mech.* (6) 145 (1950).
- [Joh94] John, R.R., A. M. lenhoff, y A. N. Beris, *Dynamic Breakup of Liquid-Liquid Jets*, Phys. Fluids 6 (6), p. 2640-2655 (1994).
- [Kee93] Keene B.J. *Rewiev of Data for the Surface Tension of Pure Metals, Int. Materials Rev.* 38 (4) 157-192 (1993).
- [Lid96] Lide R.D. y H.P.R. Frederikse, editores. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edición 76 CRC Press (New York) (1995-1996).
- [Meh76] Le Méhauté, B. *An Introduction to Hydrodynamics and Water Surfaces*, Springer-Verlag (New York) (1976).
- [Mel89] Melo, F., J.F. Joanny y S.Fauve, *Fingering Instability of Spinning Drops*, Phys. Rev. Lett. 63, (18) 1958-1961 (1989).
- [Nic84] Nichiporenko, O.S., A.G. Tsipunov, y Yu. F. Ternovoi, *Analysis of the particle shape formation process in the centrifugal atomization of a melt jet, Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 23 (1) 1-6 (1984).
- [Ric94] Richards, J.R., A. M. Lenhoff y A.N. Beris. *Dynamic Breakup of Liquid-liquid Jets, Phys. Fluids* 6 (8) 2640-2665 (1994).
- [Sch97b] Schatt, Werner y Klaus-Peter Wieters. *Powder Production en Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association editores, Sherewsbury (Reino Unido) 5-46 (1997).
- [Spa95] Spangler, C.A., J.H. Hilbing, y S. D. Heister. *Nonlinear Modeling of Jet Atomization in the Wind-indiced Regime, Phys. Fluids* 7 (5) 964-971 (1995).
- [Yul94] Yule A.J. y J. J. Dunkley. *Atomization of Melts, For Powder Production an Spray Deposition*, Clarendon Press (Oxford) (1994)

Capítulo 7

ALEACIONES BASE HIERRO



Capítulo 7 ALEACIONES BASE HIERRO

7.1 Introducción

La obtención de aleaciones resistentes a la corrosión que no utilicen Cr y Ni ha tenido interés desde principios de siglo. Ambos elementos son los constituyentes básicos de los aceros inoxidables convencionales base de la serie *AISI 3XX*.

Los esfuerzos en ese sentido se concentraron en aleaciones de las familias Fe-Mn-Al-C y Fe-Mn-Al-C-Si durante la década de los años 50 [Sch59]. Sin embargo, razones de orden político y económico, (95 % de las reservas de Cr se encuentran en Zimbawe y Sud Africa), renovaron el impulso de las investigaciones en las décadas de los años 70 y 80 [Ban78]. Desde entonces, Estados Unidos, Japón y Europa han tenido distintos programas de desarrollo de estos sustitutos potenciales de los aceros *3XX*.

La excelente resistencia a la corrosión de esos sistemas es atribuida a las combinaciones Fe-Al. El Al forma una capa pasivante de óxidos superficiales que protege contra la corrosión, en forma análoga a lo que sucede con el Cr en los aceros clásicos. Sin embargo, la microestructura *ferrítica* del α -Fe (*cúbica de cuerpo centrado*, b.c.c.) es responsable de su fragilidad y su baja resistencia mecánica a alta temperatura [Sch59].

Las combinaciones Mn-C, por otro lado, permiten extender y estabilizar la fase *austenítica* del γ -Fe (*cúbica de caras centradas*, f.c.c.). Esta es esencial para la obtención de propiedades mecánicas buenas a temperaturas elevadas [Bil94].

Por las razones expuestas, las aleaciones Fe-Mn-Al-C pueden tener, en determinado rango de composiciones, una estructura austenítica con buena resistencia mecánica a alta temperatura, adecuada maquinabilidad en frío y características satisfactorias de resistencia a la corrosión [Ban78]. Habashi, en base a estas observaciones, ha realizado un intenso estudio de la literatura y propuesto el rango de estructura austenítica siguiente: 28-30 % Mn, 8-10 % Al, 0.5-1 % C, 0-1.5 % Si: (en % en peso) [Hab86]. Sin embargo, se desconoce el ámbito más apropiado de composiciones para obtener las mejores prestaciones mecánicas y anticorrosivas de estas aleaciones, denominadas *Femanal*¹ [Bil94].

Las aleaciones coladas por lo general no presentan una distribución de fases homogénea, motivo por el cual, deben someterse a un *solubilizado*. Éste es un tratamiento térmico que permite favorecer el crecimiento de la fase austenítica a expensas de la ferrítica, a temperaturas de 1000 a 1100 °C, por una difusión intensa de los solutos en la matriz de Fe [Sat89]. Este requerimiento puede corroborarse analizando los cortes pseudobinarios, a concentraciones constantes de Al, obtenidos de los diagramas ternarios [Liu96b] (*fig. 7.1*). Así, a concentraciones menores al 8 % de Al y 30 % de Mn se puede estar en el rango de temperaturas mencionado en la región austenítica (con 4 % en peso de Al), o en la duplex

¹ Esta denominación no está ampliamente difundida.

(con 8 % en peso de Al). Por este motivo, la solidificación fuera del equilibrio producida durante la colada convencional o la atomización, generadora de la solidificación rápida, pueden retener fases no correspondientes a la condiciones de baja temperatura.

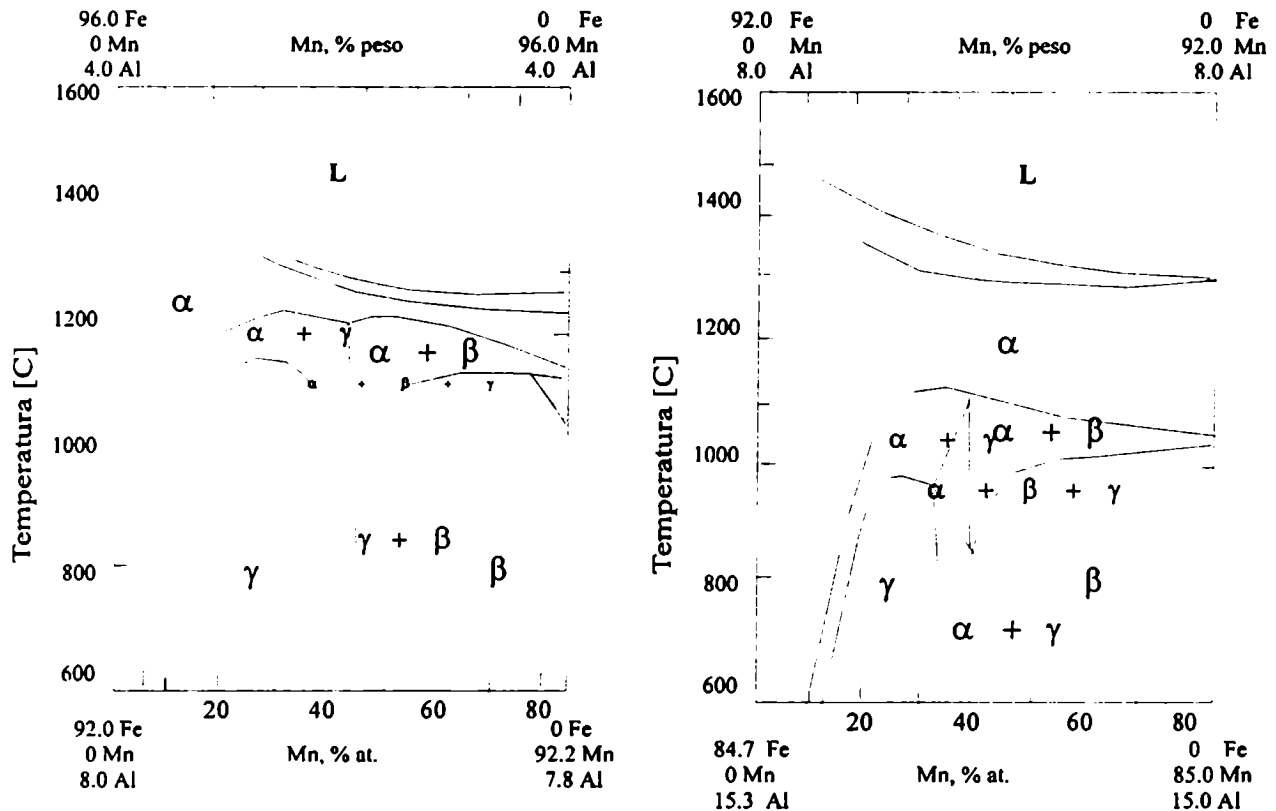


Figura 7.1: Cortes a concentración constante de Al, 4 % y 8 % (en peso) a la izquierda y derecha respectivamente, del sistema Fe-Mn-Al de acuerdo a Liu et al. [Liu96b].

Así, los Femanal son aceros de bajo costo y podrían convertirse en reemplazantes de determinados tipos de aceros AISI 3XX, al sustituir el Cr por Al y Ni por Mn. Piezas laminadas de estos aceros presentan propiedades mecánicas (tenacidad y resistencia a la fractura) superiores a las de ciertas clases de aceros inoxidables [Bil94].

Por otro lado, la producción de polvos de Femanal por medio de la atomización no ha sido reportada en la literatura. La atomización líquida o gaseosa son los métodos de producción más frecuentemente empleados de polvos de aceros de baja aleación e inoxidables [ASMb]. Sin embargo, estas técnicas adolecen de ciertas desventajas, relacionadas a la contaminación de la aleación con azufre, carbón, partículas cerámicas (provenientes de los materiales refractarios de los crisoles) y una excesiva oxidación (muy significativa en la atomización con agua) [Ato84]. Estas dificultades pueden superarse por medio de la atomización de electrodo giratorio por plasma (PREP) desarrollada en este trabajo [Rob84].

7.2 Diagrama de Fases en el Sistema Fe-Mn-Al

El análisis de las aleaciones Fe-Mn-Al-C-Si, producidas y caracterizadas según se detalla en el próximo capítulo, es abordado por medio del estudio de la distribución de fases en el sistema ternario Fe-Mn-Al. El efecto del carbono se analiza más adelante.

Los estudios metalográficos de Schmatz, en el rango de composiciones de 5 a 20 % de Al y de 5 a 67 % de Mn (% en peso), permitieron determinar las regiones α , γ , $\alpha+\gamma$, y donde coexisten las fases α y γ con la β -Mn² en un corte isotérmico a 760 °C [Sch59] (ver *apéndice B*).

Rivlin realizó un trabajo amplio de revisión del diagrama de fases ternario Fe-Mn-Al. [Riv83] y Raghavan una actualización del mismo [Rag94]. Sin embargo, la información relativa a los bordes de las fases α , γ , β -Mn es incompleta hasta el presente. Ésta se basa en determinaciones estructurales, obtenidas por difracción de rayos X, microanálisis electrónico, EPMA, y las transiciones de fases detectadas por calorimetría diferencial. Esos estudios fueron efectuados sobre un número muy limitado de composiciones y a temperaturas mayores a 800 °C [Sat89, Ish90, Liu96b, Pet97]. Las secciones isotérmicas desde 800 a 900 °C contienen las tres fases α , β y γ , con las correspondientes regiones bifásicas, y la trifásica $\alpha+\beta+\gamma$, de extensión muy reducida a 800 °C, e incierta a 900 °C. La fase austenítica, región triangular con base sobre el lado Fe-Mn, se extiende desde el 60 % at de Mn, hasta la esquina rica en Fe (*fig. 7.2*).

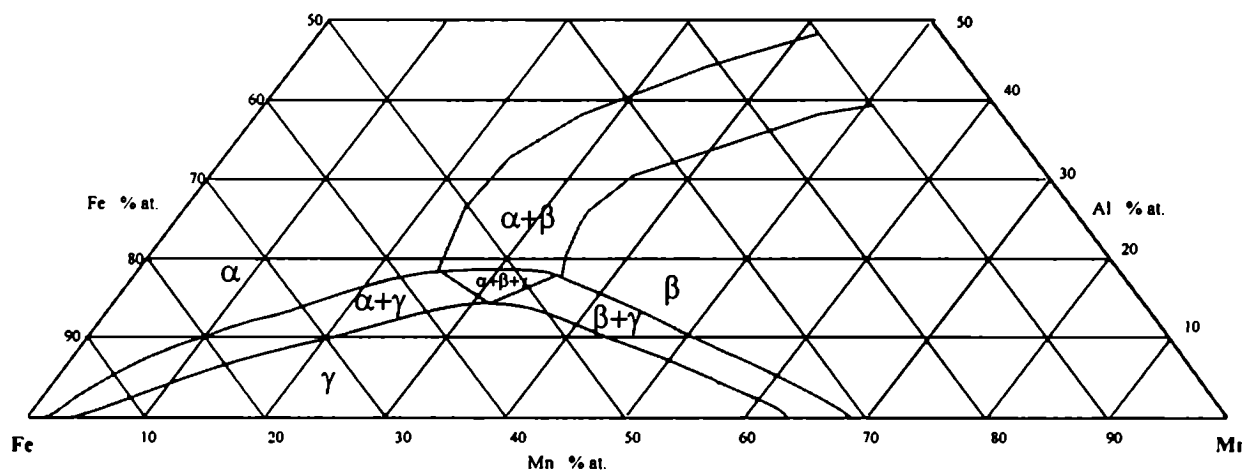


Figura 7.2: Sección isotérmica a 800 °C del diagrama del Fe-Mn-Al de acuerdo a las determinaciones de Liu et al. [Liu96b].

La fase γ sufre una contracción de su dimensión, por reducción de la concentración de Al, con la desaparición simultánea de la fase β como se aprecia en la sección isotérmica a 1200 °C (*fig 7.3*). Un incremento de la temperatura por encima de los 1300 °C promueve la aparición de la fase líquida en las esquinas ricas en Mn y Al.

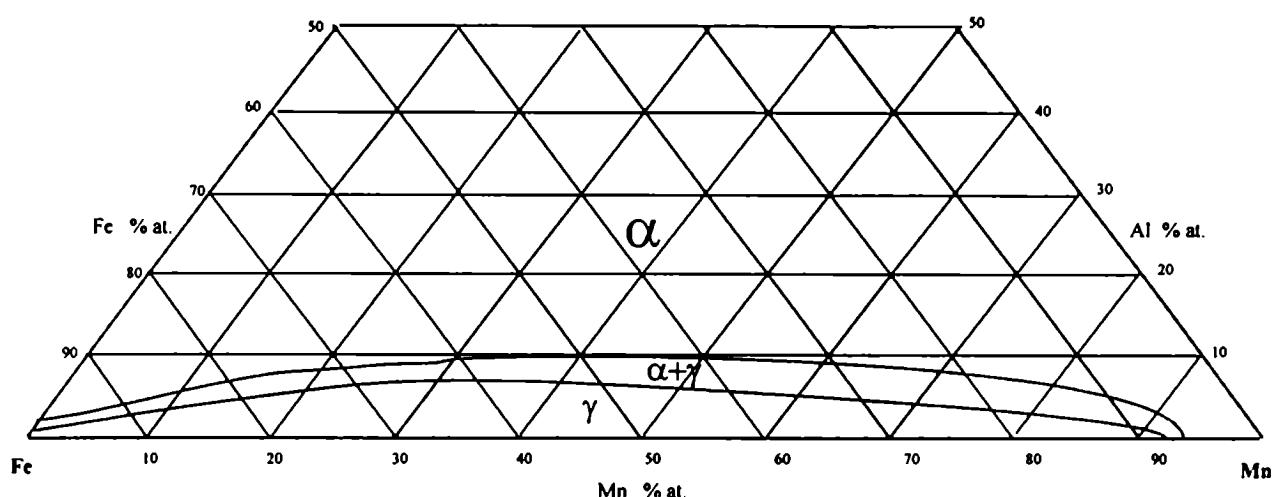


Figura 7.3: Sección isotérmica a 1200 °C del diagrama del Fe-Mn-Al de acuerdo a las determinaciones de Liu et al. [Liu96b].

Los cortes pseudobinarios realizados a distintas concentraciones fijas de Al (4 y 8 % at.) muestran el efecto ferritizante de este elemento. A medida que la concentración de Al aumenta el área de la región monofásica α se extiende, desplazando las transformaciones $\alpha \rightleftharpoons \beta$ hacia las bajas temperaturas (fig. 7.1). Además, las regiones bifásica ($\alpha + \gamma$) y trifásica ($\alpha + \beta + \gamma$) se extienden hacia el lado Fe-Mn y la esquina rica en Mn con el aumento de la temperatura (fig. 7.3).

7.3 Referencias

- [ASMb] American Society for Metals, Production of Stainless Steel, Low-Alloy Steel, and Tool Steel Powders, *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 100-104 (1984).
- [Ban78] Banerji, S.K., *Met.Prog.* (4) 59 (1978).
- [Bil94] Bilmes P.D., A.C. Gonzalez, C.L. Llorente, J. C. Cuyás y M. Solari, *Aceros de bajo costo del tipo Fe-Mn-Al-C y Fe-Mn-Al-C-Si resistentes a la corrosión. Rev. Metal. Madrid*, 30 (5), 298-309 (1994).
- [Hab86] Habashi, y Galland, *Fonderie, Fonndeur D'Aujourd'Hui. Acquisitions Récentessur les Alliages Austénitiques Fe-Mn-Al*, (12) 31-44 (1986).
- [Ish90] Ishida, K., H. Ohtani, N. Satoh, R. Kainumay T. Nishizawa. *Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys, ISIJ International* 30 (8) 680-686 (1990).
- [Liu96] Liu, J.K. y S.C. Chang. *The effect of carbon containing atmosphere on the structure an mechanical properties of Fe-32Mn-9.4Al-1C-1.27Si alloy, J. of Mat. Scien.* 31 4139-4164 (1996).
- [Liu96b] Liu, J.X., S.M. Hao, L. Y. Xu, Y. F. Guo y H. Chen. *Experimental study of the phase equilibria in Fe-Mn-Al system, Met. Trans.* 27A 2429-2435 (1996).
- [Pet97] Peters, M.A. y H.W. King. *Composition Limits of the Shape Memory γ -Phase in the System Fe-Mn-Al-Si, Can. Metall. Quart.* 36 (1) 1-6 (1997).
- [Rag94] Raghavan, V. *Al-Fe-Mn (Aluminium-Iron-Manganese), J. Phase Equilibria*, 15 (4) 410-411

² Forma alotrópica del Mn estable entre 707 °C y 1087 °C de estructura cúbica compleja de 20 átomos por celda [Riv83].

- (1994).
- [Riv83] Rivlin, V.G. *Critical review of constitution of aluminium-iron-manganese and iron-manganese-silicon systems*", *Int. Met. Rev.*, **28**, 6 , 309-337 (1983).
- [Sch59] Schwartz,. J. *Formation of Beta Magnese-Type Structure in Iron-Aluminium-Manganese Alloys*, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215** (2), 112-114 (1959).
- [Sch59] Schwartz,. J. *Formation of Beta Magnese-Type Structure in Iron-Aluminium-Manganese Alloys*, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215** (2), 112-114 (1959).

Capítulo 8

ATOMIZACIÓN DE ALEACIONES BASE HIERRO



Capítulo 8 ATOMIZACION DE ALEACIONES BASE HIERRO

8.1 Ensayo del equipo

Fueron llevados a cabo ensayos preliminares del equipo de atomización a fin de determinar las condiciones de operación óptimas. Para este propósito fueron empleados aceros inoxidables comerciales, base Fe-Ni-Cr de la serie AISI 3XX.

Los resultados de esas primeras experiencias fueron aprovechados para el desarrollo de aleaciones base Fe-Mn-Al, cuya elección se fundamentó en las razones siguientes:

- El interés tecnológico actual de estas aleaciones destinadas a ser posibles sustitutos de algunos aceros de la serie AISI 3XX (*sección 7.1*).
- El conocimiento del diagrama de fases del sistema Fe-Mn-Al (*sección 7.2*) necesario para la interpretación de las estructuras obtenidas.
- Las propiedades mecánicas adecuadas a la atomización centrífuga.

8.1.1 Desarrollo de aleaciones

El desarrollo de las aleaciones Fe-Mn-Al en condiciones de producción industriales requirió:

- Examinar la evolución de la microestructura y de la composición química de aleaciones Fe-Mn-Al-C-Si durante los distintas etapas de la producción: la fundición y colada de los lingotes, la solubilización y la atomización por el proceso PREP bajo una atmósfera nitrógeno-oxígeno.
- Explorar los límites de las regiones monofásica γ , bifásica $\alpha+\gamma$, y trifásica $\alpha+\gamma+\beta$ -Mn del lado Fe-Mn del sistema ternario Fe-Mn-Al, no establecido a baja temperatura [Riv83, Rag94, Liu96].
- Establecer un criterio para la obtención de polvos austeníticos de *Femanal* en condiciones de manufactura industrial.

8.2 Preparación de los electrodos

8.2.1 Electrodo de acero inoxidable

Como se mencionó los ensayos preliminares del equipo fueron conducidos utilizando aceros inoxidables comerciales (*AISI 304, 308 y 310*). Fueron torneadas y balanceadas barras de 50 mm de diámetro para obtener los electrodos consumibles empleados en las atomizaciones (*fig. 8.1*).

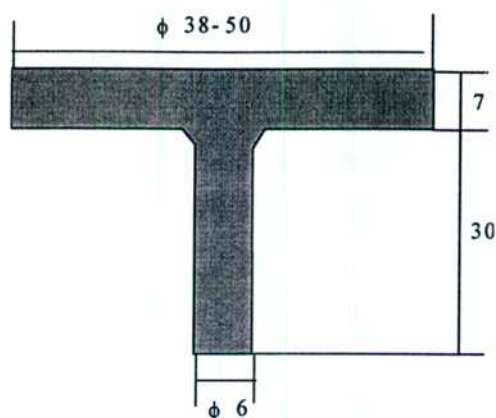


Fig.8.1: Electrodo consumible para ensayos de acero AISI 3XX.

8.2.2 Electrodo de Fe-Mn-Al

Ocho composiciones distintas de la aleación Fe-Mn-Al-C-Si fueron preparadas a partir de materiales de pureza industrial (tabla 8.4) a fin de cumplimentar el segundo objetivo del trabajo (sección 8.1.2). Por este motivo, acero AISI 1010 (hierro con contenido de C inferior al 0.1 % en peso)¹ fue empleado como sustituto del hierro de alta pureza. En cambio, el resto de los elementos, manganeso, aluminio, silicio y grafito, fueron de purezas mejores al 99.9 %².

Los trabajos de fundición y colada fueron efectuados empleando dos tipos de procedimientos a fin de comparar la calidad del material producido por distintas rutas³:

1-Fundición en un horno a inducción (50 KVA y 10 Khz.) en crisol de Al_2O_3 y colada en moldes de arena de ZrO_2 (de 60 mm. de diámetro interno y 10 Kg. de capacidad) abiertos al aire.

2-Fundición en un horno a inducción (100 KVA y 10 Khz.), bajo vacío (10^{-2} Pa), en crisol de Al_2O_3 , y colada en moldes de grafito (de 48-50 mm. de diámetro interno y de aproximadamente 1 Kg de capacidad) con revestimiento de cemento refractario de alta alúmina bajo atmósfera de argón (600 mm. de Hg).

Los lingotes obtenidos fueron cortados en rodajas (de 10-12 mm. de espesor) empleando discos de C-Si de 1,5 mm de espesor⁴. Luego, éstos fueron soldados a barras de acero AISI 304 (de 7 a 9 mm. de diámetro) a fin de poder maquinar los conjuntos, denominados *electrodos* (fig.8.2). Por último, las piezas fueron torneadas y balanceadas, de modo de obtener discos de 45 a 60 mm de diámetro y 8-11 mm de espesor, utilizando herramientas de alta dureza.

¹ El resto son impurezas generalmente menores al 0.01 % en peso de P, S y Si.

² No se emplearon ferroaleaciones FeCr y FeMn y FeAl, práctica frecuente en las fundiciones de aleaciones ferrosas, debido a la alta inhomogeneidad química de las mismas.

³ Estos ensayos preliminares para definir la técnica de fundición, en aire o en vacío, son relevantes a la hora de evaluar los costos y la eficiencia operativa.

⁴ La utilización de materiales abrasivos se hace imprescindible dada la extrema dureza de estas aleaciones (muy superior a los aceros inoxidables tradicionales).

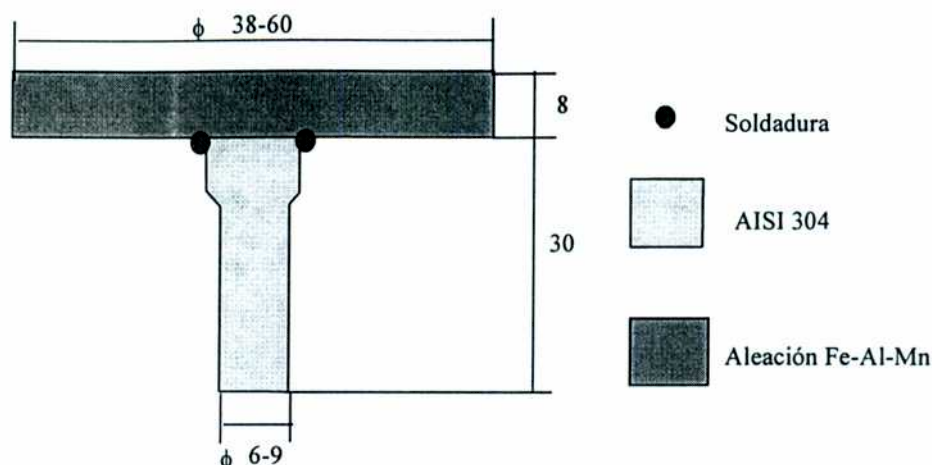


Fig. 8.2: Electrodo consumible de la aleación Fe-Mn-Al.

Finalmente, los electrodos fueron sometidos a un *solubilizado* a 1000 -1150 °C por 2 horas en aire, seguido de un templado en agua fría. Este tratamiento, como se verá más adelante, favorece la transformación de las fases ferríticas que hubieran quedado retenidas en la colada durante la solidificación de los lingotes en austeníticas [Bil94].

8.3 Condiciones de atomización

Los polvos fueron producidos por medio del proceso PREP con el equipo descrito en el capítulo 4, empleando el procedimiento siguiente:

Los electrodos, colocados con su eje longitudinal en posición dentro de la cámara de atomización fueron girados hasta velocidades de 530 rps. Luego, la descarga de plasma de nitrógeno (de 6 a 9 KVA de potencia) fue producida entre una punta de tungsteno (cátodo) y el borde del electrodo (ánodo). El soplete de plasma era desplazado radialmente hacia el centro del electrodo a medida que este era consumido (fig. 4.11). Cada 5 mm de desplazamiento radial era recolectado el polvo producido y depositado en el embudo interior y en la tolva inferior de la cámara de atomización, a fin de correlacionar sus distintas características con las velocidades tangenciales del electrodo. El polvo colectado era almacenado inmediatamente bajo vacío hasta el momento de analizarlo.

La selección de la potencia del plasma permite controlar el ritmo de producción de partículas. La potencia más alta (9 KVA) genera un flujo de aleación líquida desde el borde del electrodo mayor al alcanzado en la condición de baja potencia (6 KVA). Además, el volumen medio de las gotas de metal en el primer caso es mayor que en el segundo. Las trayectorias de las gotas de metal resultantes de estos dos regímenes de producción fueron distintas: a potencias altas se cruzan y a potencias bajas las partículas no experimentan colisiones entre ellas (fig. 8.3). La descarga del plasma, su refrigeración y la atomización fue sustentada con un flujo de N_2 de 200 l min⁻¹, proveniente del pulmón presurizado a 0,6-0,75 MPa.



Figura 8.3: Distintos regímenes de producción de los aceros Fe-Mn-Al-C-Si por atomización empleando el plasma a 6 KVA (fotografía superior) y a 9 KVA (fotografía inferior) de potencia.

8.4 Análisis de la aleación colada y de los polvos metálicos

Muestras de los lingotes y del polvo fueron analizados químicamente (*tabla 8.4*), mientras que secciones transversales al eje de los lingotes, en estado bruto de colada y solubilizado, y muestras del polvos separadas por rango de tamaño de partícula fueron incluidas en *Araldite® M⁵* para su examen metalográfico.

La distribución de fases fue analizada por microscopía óptica (*OM*) en muestras atacadas por inmersión en una solución de 20 ml de ácido clorhídrico, 100 ml de agua y 1 g de $K_2S_2O_5$. En cambio, la estructura de solidificación fue examinada por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) con un equipo *Philips 505* en muestras atacadas por inmersión en una solución de *Nital 20*.⁶

Además, las fases fueron identificadas por difracción de rayos X (*XRD*) por medio de un difractómetro de alta resolución *Rigaku* en configuración *Theta-Theta*, empleando la radiación $K\alpha$ del Mo en muestras pulverizadas de los electrodos y en los polvos atomizados. Esta radiación fue empleada en lugar de la $K\alpha$ Cu con el propósito de evitar los efectos de fluorescencia en los espectros, tal como fue discutido en la *sección 3.7* del *capítulo 3*.

La composición de las fases fue determinada por microanálisis con sonda electrónica (*EPMA*) en un equipo *Cameca SX 50* provisto con un espectrómetro dispersivo en energías y con patrones de Fe, Mn y Al. Los electrodos y los polvos incluidos fueron atacados ligeramente y revestidos con grafito depositado por descarga en vacío. Las composiciones fueron obtenidas sobre áreas barridas cuadradas de 3 μm a 10 μm de lado.

La distribución del tamaño de partículas fue obtenida por Interferometría Laser (*IL*) en un equipo *Fritsch-Analysette 22*.

8.4.1 Microestructura de los electrodos

Los ensayos de fundición y colada efectuados en dos composiciones distintas, aleaciones *A* y *B*, confirmaron la dificultad de lograr un control satisfactorio de la composición. En ambas fue registrada una merma de aluminio que alcanza hasta un 5 % en peso. Este elemento, por la intensa oxidación, formó un escoria gruesa rica en Al_2O_3 sobre la boca del crisol.

El problema mencionado fue solucionado haciendo vacío durante la fusión y empleando atmósfera inerte durante la colada. Además, el secado previo de los moldes (por calentamiento hasta 500 °C) permitió reducir significativamente la oxidación del Al y la formación de inclusiones de Al_2O_3 y burbujas de hidrógeno en los lingotes.

La microestructura de las aleaciones *A*, *B*, *C* y *D* coladas exhiben una estructura *duplex*, *ferrítica-austenítica* $\alpha+\gamma$, compuesta por dendritas ferríticas, de morfología vermicular o esquelética en

⁵ Nombre comercial de una resina epoxy de dos componentes, apta para vacío, de *Ciba-Geigy* [Cib95].

⁶ Solución de 20 % vol. de ácido nítrico y 80 % vol. de alcohol etílico.

una matriz austenítica (figs. 8.4-8.7). Esta distribución de fases fue alterada poco por el solubilizado, observándose un crecimiento de la fase γ en todas las aleaciones.

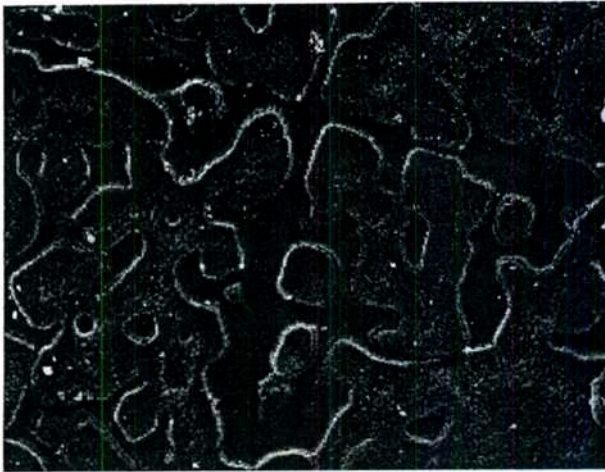


Figura 8.4: Estructura de la aleación A colada con dendritas ferríticas (zona gris oscura) en una matriz austenítica. Zona de 150 μm de ancho. Micrografía SEM X 547



Figura 8.5: Estructura de la aleación B colada con dendritas austeníticas (zona gris oscura) en una matriz ferrítica. Zona de 150 μm de ancho. Micrografía SEM X 470.

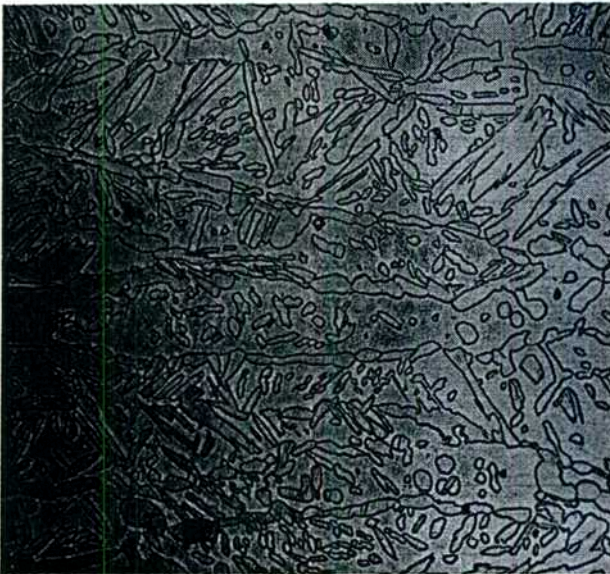


Figura 8.6: Fases austeníticas y ferríticas en la aleación C colada. Micrografía óptica X 75



Figura 8.7: Fases austeníticas y ferríticas en la aleación D solubizada. Micrografía óptica X 75

El panorama cambia radicalmente con la aleación E donde fue posible eliminar la segregación de la estructura austenítica con el empleo del tratamiento de solubilizado (ver fig.8.8). Además, se observa la segregación de una nueva fase de forma acicular en los espacios intergranulares que, de acuerdo a los diagramas de fase mostrados más adelante, puede corresponder a la fase $\beta\text{-Mn}$ (fig. 8.9).

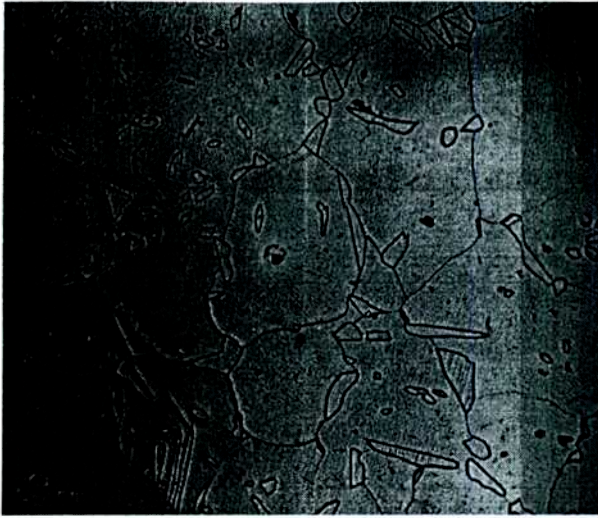


Figura 8.8: Fases austeníticas y ferríticas en la aleación colada E. Micrografía óptica X 75



Figura 8.9: Bordes de granos de la aleación E colada exhibiendo la estructura acicular presumiblemente correspondiente a la fase β -Mn. Micrografía SEM, escala de 100 μ m.

Por otro lado, el efecto del tratamiento térmico es más evidente al comparar las estructuras de colada de F y G (fig. 8.10 y 8.12) con las solubilizadas (fig. 8.11 y 8.13). Aquí la fase ferrítica en F y G fueron eliminadas, originando estructuras completamente austeníticas.



Figura 8.10: Estructura dendrítica de la aleación F colada. Las dendritas son austeníticas (zonas claras) con segregación ferrítica en los intersticios (zonas oscuras). Micrografía óptica X 75.

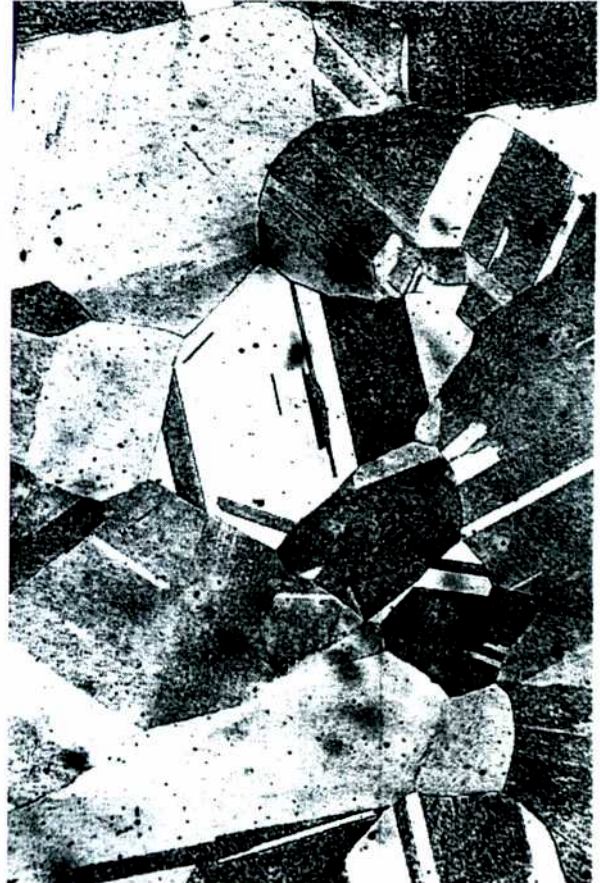


Figura 8.11: Aspecto de la aleación F solubilizada. La estructura está compuesta íntegramente por granos austeníticos. Cada grano crecido se identifica por su coloración distinta correspondiente a distintas orientaciones cristalográficas. Micrografía óptica X 75.



Figura 8.12: Estructura dendrítica de la aleación G colada. Las dendritas son austeníticas (zonas claras) con segregación ferrítica en los intersticios (zonas oscuras). Micrografía óptica X 75.

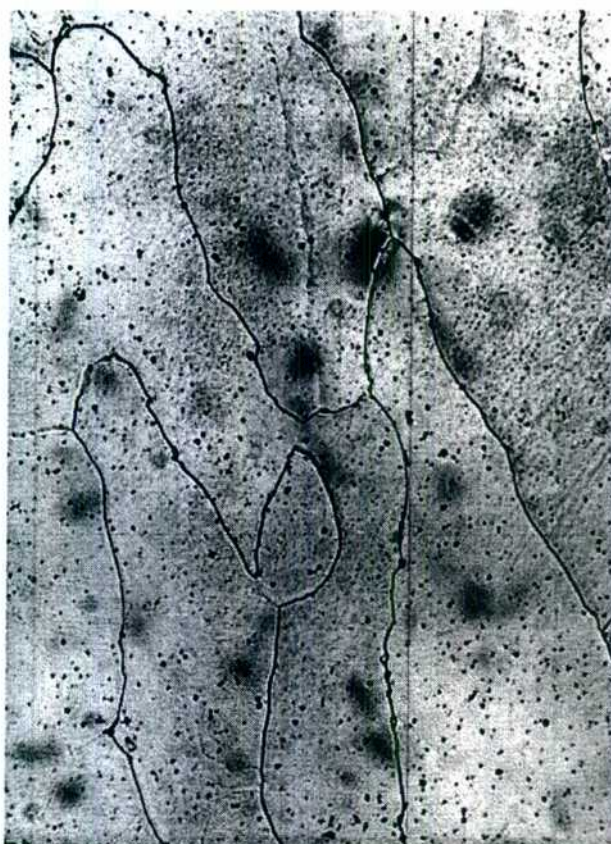


Figura 8.13: Aspecto de la aleación G luego del solubilizado. La estructura está compuesta íntegramente por granos austeníticos. Micrografía óptica X 75.

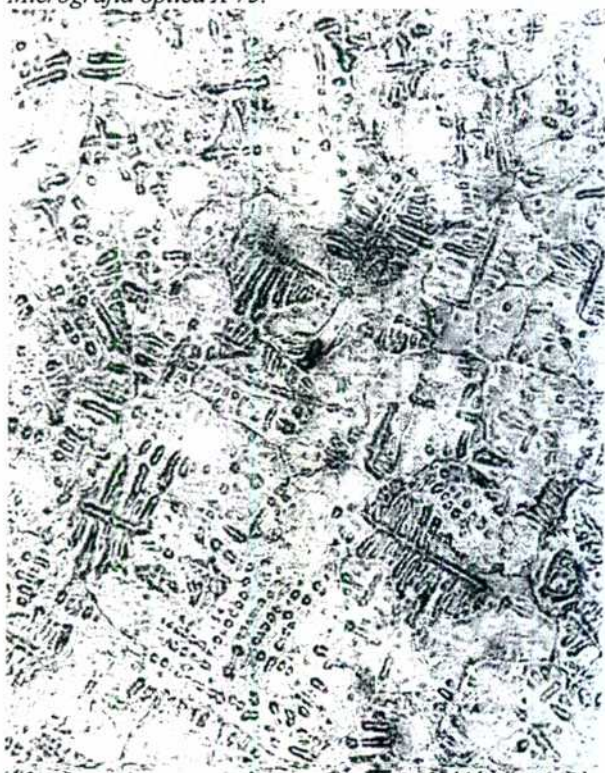


Figura 8.14: Estructura dendrítica de la aleación H colada. Micrografía óptica X 75.



Figura 8.15: Aspecto de la aleación H luego del solubilizado. La estructura está compuesta por austenita con precipitados de una nueva fase intra e intergranular con morfología acicular. Micrografía óptica X 75.

Existen otras situaciones, como la correspondiente a la aleación *H* (fig. 8.14), donde la segregación dendrítica de la estructura austenítica fue eliminada con el solubilizado. Sin embargo, en forma análoga a lo observado en la aleación *E*, una nueva fase de morfología acicular precipitó. Presumiblemente se trate de la β -Mn [Liub96], distribuida en forma inter e intragranular (fig. 8.15).

La distribución de las fases α y γ observada fue confirmada por medio del análisis de los espectros de difracción de rayos X, incluidos en el *apéndice B*. Sin embargo, la sensibilidad limitada de la técnica no permitió la detección de fases minoritarias en todos los espectros, a pesar de poder identificarlas con facilidad en las micrografías ópticas, electrónicas y en los análisis químicos locales del EDAX y del EPMA.

El espectro característico de una aleación casi monofásica (el caso de las aleaciones *D*, *F*, *G*, *H*) exhibe los picos de más intensidad pertenecientes a reflexiones en los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) (fig. 8.16), propios de la estructura f.c.c (tabla 8.1). Estos están desplazados sistemáticamente respecto a los asociados con la fase γ -Fe pura, situación discutida más adelante.

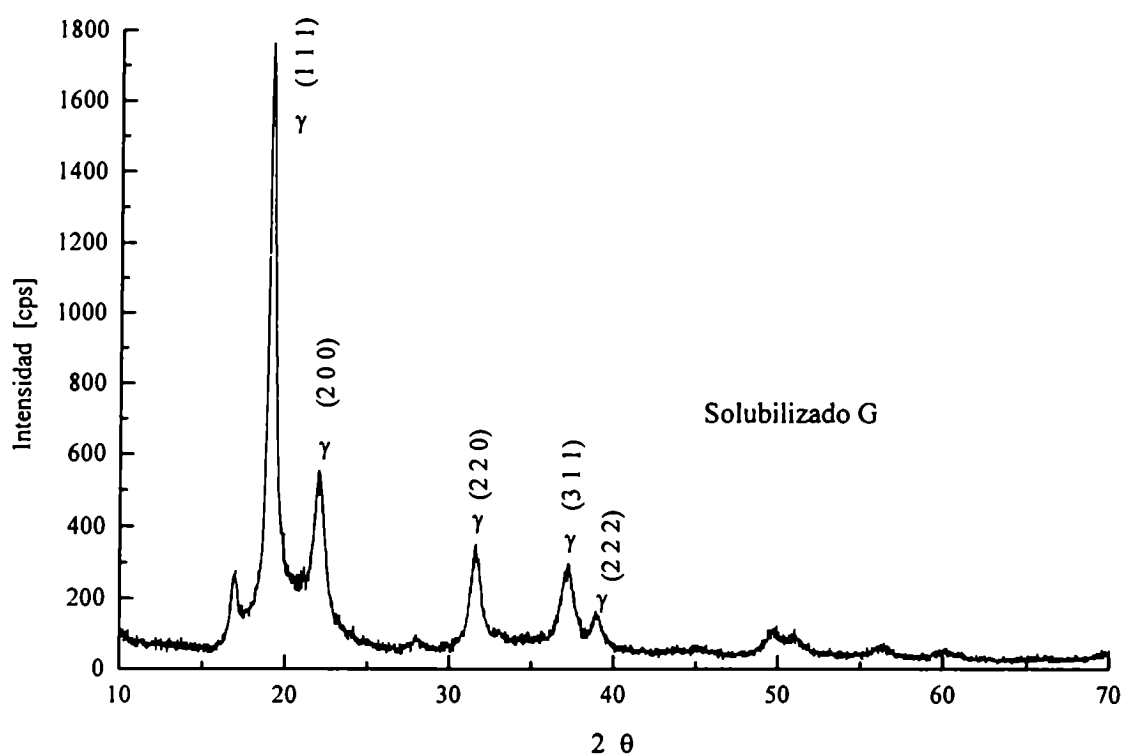


Figura 8.16: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada *G* con los picos propios de las reflexiones en los planos cristalinos de la solución sólida austenítica (f.c.c.) (tubo de Mo) (vea *apéndice B*).

Además, las reflexiones adicionales (1 1 0), (2 1 1) y (2 2 0), observadas en las aleaciones bifásicas *A*, *B*, *C* y *E*, delatan la presencia de la fase α en la matriz de la fase γ (fig. 8.17). Análogamente a lo observado con la fase γ , se determina un corrimiento de los picos respecto a las posiciones asociadas a la fase α -Fe pura (b.c.c.) (tabla 8.1). Estas desviaciones reflejan variaciones de

los espaciados interplanares (d_{hkl}) y, por ende, de los parámetros de red (a) de cada fase, producidas por la disolución de Mn y Al en α -Fe (b.c.c.) y en γ -Fe (f.c.c.) (tabla 8.1).

La cuantificación de ese efecto se obtiene a partir cálculo de a con la relación:

$$\langle a \rangle = \frac{1}{n} \sum_{hkl} d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (8.1)$$

promedio evaluado sobre todas las n reflexiones en los planos (h, k, l).

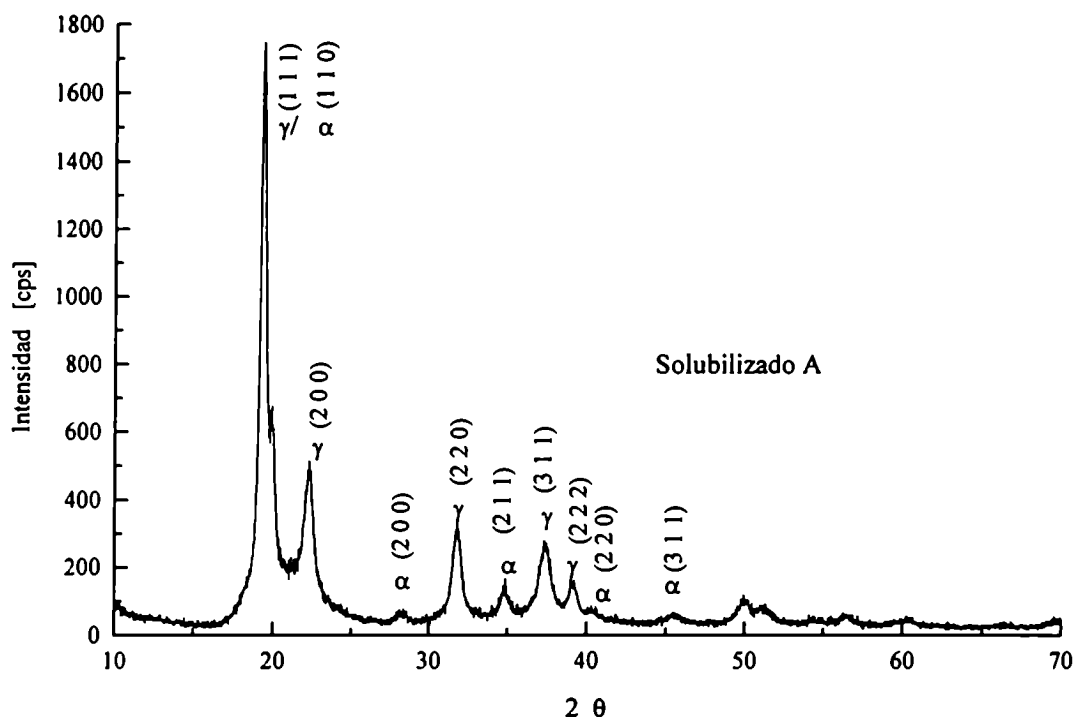


Figura 8.17: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada A, exhibiendo los picos correspondientes a las reflexiones de las fases austenítica y ferrítica (tubo de Mo).

Tabla 8.1: Picos de difracción de rayos X del hierro (con tubo de Mo)

Fase α ferrita (b.c.c.)					Fase γ austenita (f.c.c.)			
Pico	2- θ	d_{hkl} [Å]	I_{hkl}	hkl	2- θ	d_{hkl} [Å]	I_{hkl}	hkl
1.	20,155	2,027	100	1 1 0	19,635	2,080	100	1 1 1
2.	28,654	1,433	20	2 0 0	22,727	1,800	80	2 0 0
3.	35,285	1,170	30	2 1 1	32,232	1,270	50	2 2 0
4.	40,971	1,013	10	2 2 0	38,232	1,083	80	3 1 1
5.	46,069	0,906	12	3 1 0	39,949	1,037	50	2 2 2
6.	50,756	0,828	6	2 2 2	46,416	0,900	30	4 0 0
θ ángulo de difracción					I_{hkl} intensidad relativa			
$a = 2,8664$ Å Ficha JCPDS 6-696 [PDF92]					$a = 3,6$ Å Ficha JCPDS 23-298 [PDF92]			

Los valores obtenidos ponen en evidencia la expansión de la celdas cúbicas en un porcentaje dado por:

$$\Delta V = 100 \left[\left(\frac{a}{a_{\alpha \gamma}} \right)^3 - 1 \right] \quad (8.2)$$

relativo a los parámetros de red a_{α} del Fe α (2,8664 Å) y a_{γ} del Fe γ (3,6 Å) [PDF92]. El Al y el Si, elementos ferritizantes, forman una solución sólida de sustitución en todo el rango de temperaturas, mientras que el Mn, elemento gamágeno, solo lo hace en rango limitado [Hor77]. Ambos elementos expanden la celda del hierro en porcentajes en volumen comprendidos entre 2,4 y 13 % cuando la celda es centrada en las caras y entre 1,6 y 10 % cuando la celda es centrada en el cuerpo (tabla 8.2). Así, se observa que un ligero incremento de la concentración de Mn, manteniendo el mismo contenido de Al, genera la expansión de la celda de la austenita (comparar las aleaciones D y E). El efecto complementario del aluminio no queda claro, pues la fase α no es detectada en todos los espectros. Tampoco el efecto del C, que participa como elemento intersticial en la solución, puede predecirse en función del limitado número de aleaciones preparadas.

Tabla 8.2: Parámetros de red (a) y expansión porcentual en volumen (ΔV) de las celdas de fase austenítica y ferrítica en las aleaciones solubilizadas

Aleación	Composición *	Fases	a [Å]	ΔV [%]
A sol	Fe-31,60Mn-13,38Al-0,48C-0,17Si	γ	$3,668 \pm 0,0004$	$5,777 \pm 0,034$
		α	$2,903 \pm 0,005$	$3,87 \pm 0,52$
B sol	Fe-12,88 Mn-5,64Al-0,1C-0,32Si	α	$2,882 \pm 0,005$	$1,62 \pm 0,52$
		γ	$3,629 \pm 0,009$	$2,40 \pm 0,80$
C sol	Fe-28,46Mn-8,79Al-0,63C-1,05Si	α	$2,898 \pm 0,006$	$3,34 \pm 0,67$
		γ	**	**
D sol	Fe-24,67Mn-5,71Al-0,08C-0,535Si	γ	$3,696 \pm 0,013$	$8,53 \pm 1,09$
E sol	Fe-28,06Mn-5,71Al-0,12C-0,02Si	γ	$3,749 \pm 0,019$	$12,91 \pm 1,76$
		α	$2,958 \pm 0,021$	$9,93 \pm 2,37$
F sol	Fe-35,07Mn-11,38Al-0,99C-0,02Si	γ	$3,696 \pm 0,011$	$8,23 \pm 1,00$
G sol	Fe-32,18Mn-6,65Al-0,95C-0,04Si	γ	$3,686 \pm 0,012$	$8,25 \pm 1,03$
H sol	Fe-33,32Mn-8,95Al-0,99C-0,01Si	γ	$3,662 \pm 0,012$	$5,28 \pm 1,08$

* Composiciones obtenidas por análisis químico, excluyendo P, S y N (tabla 8.3). ** valor con mucha dispersión

8.4.2 Microestructura de los polvos

El polvo metálico producido está formado por partículas de forma elipsoidal y esférica de diámetros comprendidos entre 30 y 170 μm , en más del 80 % de su volumen (*fig. 8.18*).

La morfología superficial es lisa en una minoría de las partículas o segregada en la mayoría, propia de una microestructura de solidificación predominantemente dendrítica (*fig. 8.19*).

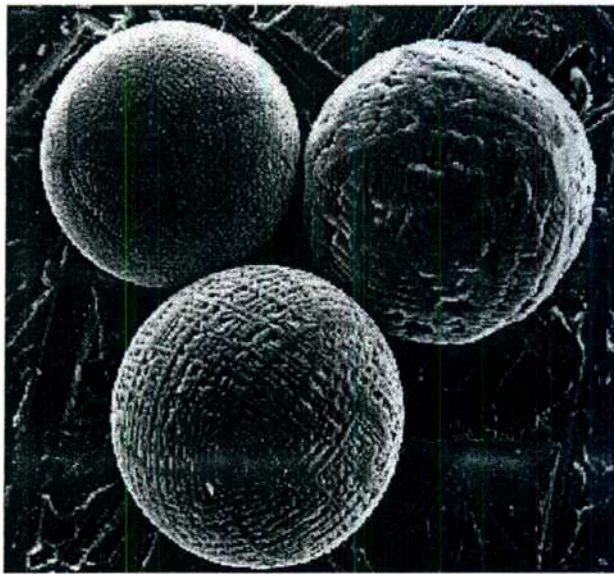


Figura 8.18: Aspecto típico de las partículas atomizadas, de 60 a 70 μm de diámetro. Micrografía electrónica. X 45.



Figura 8.19: Estructura dendrítica de una partícula atomizada de 85 μm de diámetro, de la aleación C obtenida a una velocidad de giro 530 rps. Micrografía electrónica X 451

La información pertinente al tipo de fases segregadas y a los modos de solidificación se obtiene con el análisis de las secciones pulidas de las partículas obtenidas por la atomización de los electrodos solubilizados.

El pulido metalográfico pone en evidencia el aspecto policristalino de la mayor parte de las mismas. A su vez, cada grano exhibe una variedad de microestructuras dependientes de la composición de la aleación. Estas pueden estar vinculadas al proceso de solidificación de distinta forma: libres de segregación en granos completamente austeníticos, o segregadas, manifestadas estas últimas en las estructuras celulares y dendríticas (dendritas de ferrita con austenita interdendrítica). Además, fueron detectadas texturas aciculares asociadas con mecanismos de deformación cristalina.

La microestructura de solidificación de todos los polvos de la aleación A es similar a la del electrodo A que les dio origen. Esto es, una estructura austenítico-ferrítica con dendritas de ferrita vermicular, aunque con una estructura más refinada que la del electrodo (*fig. 8.20*). En el caso de los polvos de la aleación B, las microestructuras observadas varían desde polvos con estructura austenítico-ferríticas (*fig. 8.21*), similares a los polvos A, hasta polvos casi enteramente austeníticos (*fig. 8.22*). En este último caso, se observaron granos monofásicos de austenita.

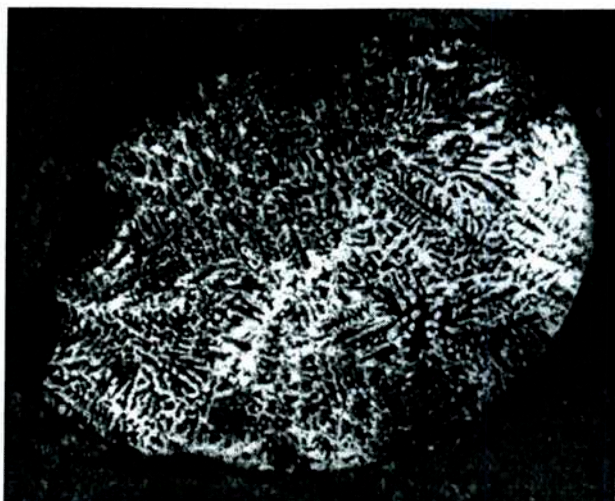


Figura 8.20: Partícula atacada de la aleación A con dendritas de ferríticas en una matriz austenítica. Micrografía óptica X 486



Figura 8.21: Estructura policristalina de una partícula de la aleación B. Se observan granos con fases austeníticas y ferríticas.. Micrografía óptica X 486

En cambio, en las aleaciones del tipo C, a pesar que el espectro de DRX delata una estructura duplex (apéndice B), las micrografías ponen en relieve una estructura que no corresponde a un proceso de solidificación, constituida por *agujas* distribuidas al azar (fig.8.23) discutida más adelante.



Figura 8.22: Partícula policristalina completamente austenítica de la aleación B. Micrografía óptica X 486

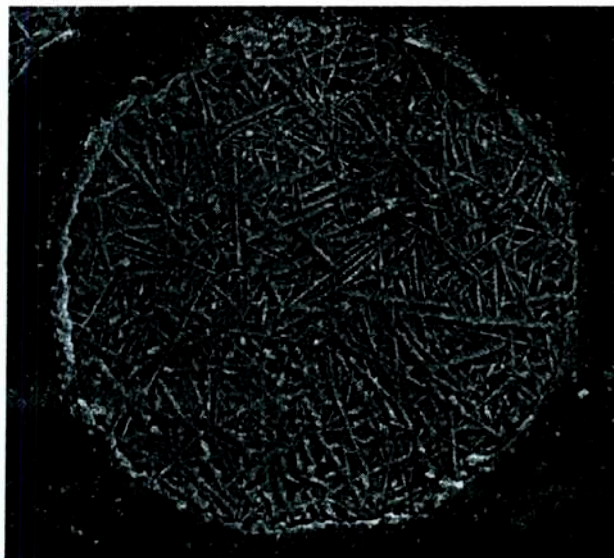


Figura 8.23: Estructura de una partícula de la aleación C, de 119 μm , que exhibe una fase ϵ' tipo "aguja", predecesora a la fase martensítica ϵ , producida por fallas de apilamiento[Che89]. Micrografía SEM X 672

El resto de las partículas D, E, F, G y H exhiben estructuras austenítico-ferríticas, similares a la aleación A. El predominio de la fase austenítica es manifiesto a través de las micrografías (figs. 8.24 a 8.30) y los espectros de DRX (apéndice B). La presencia de la segunda fase no siempre fue posible de detectarla en todas las concentraciones. Los espectros muestran, por lo general, una mayor riqueza de picos que los materiales colados. Sin embargo, los picos atribuidos a la fase γ respetan la posición angular y la relación de intensidades medidas en los materiales solubilizados (fig. 8.31). Los

parámetros de red y las dilataciones de la misma, respecto al $\gamma\text{-Fe}$, también son similares a las obtenidos para las aleaciones solubilizadas (tabla 8.3).

Tabla 8.3: Expansión de la red de las fases austenítica y ferrítica con la composición en los polvos atomizado.

Aleación	Composición	Fase	a [Å]	ΔV [%]
A polvo	Fe-31.44Mn-8.32Al-0.54C-0.16Si	γ	3.627 ± 0.016	2.28 ± 1.36
B polvo	Fe-17.52Mn-3.49Al-0.04C-0.04Si	γ	3.692 ± 0.002	6.43 ± 0.17
C polvo	Fe-32.31Mn-9.75Al-0.23C-1.05Si	α	2.876 ± 0.005	1.00 ± 0.50
D polvo	Fe-27.33Mn-9.32Al-0.70C-0.69Si	γ	3.697 ± 0.004	8.30 ± 0.33
		α	2.924 ± 0.009	6.11 ± 1.1
E polvo	Fe-27.78Mn-6.58Al-0.22C-0.54Si	α	2.914 ± 0.002	5.10 ± 0.16
		γ	3.690 ± 0.009	7.71 ± 0.84
F polvo	Fe-31.60Mn-11.65Al-1.02C-0.01Si	γ	3.673 ± 0.009	6.23 ± 0.76
G polvo	Fe-27.60Mn-8.51Al-0.57C-0.04Si	γ	3.685 ± 0.001	7.21 ± 0.11
H polvo	Fe-29.30Mn-7.18Al-0.80C-0.01Si	γ	3.682 ± 0.005	6.96 ± 0.42

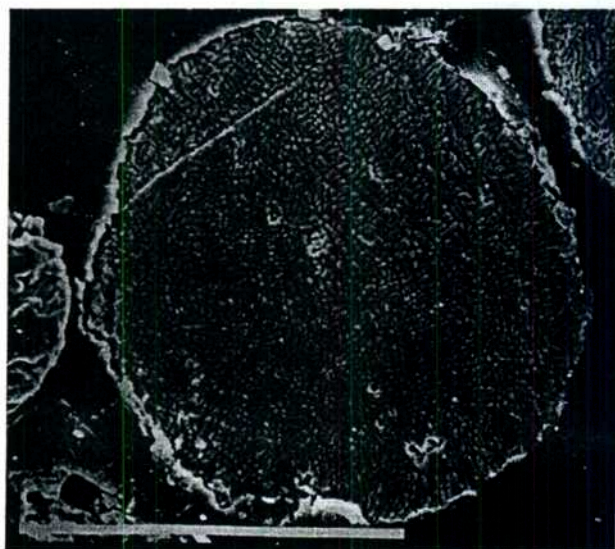


Figura 8.24: Estructura dendrítica de una partícula, de $128 \mu\text{m}$, austenítico-ferrítica de la aleación D. Micrografía SEM X 430.

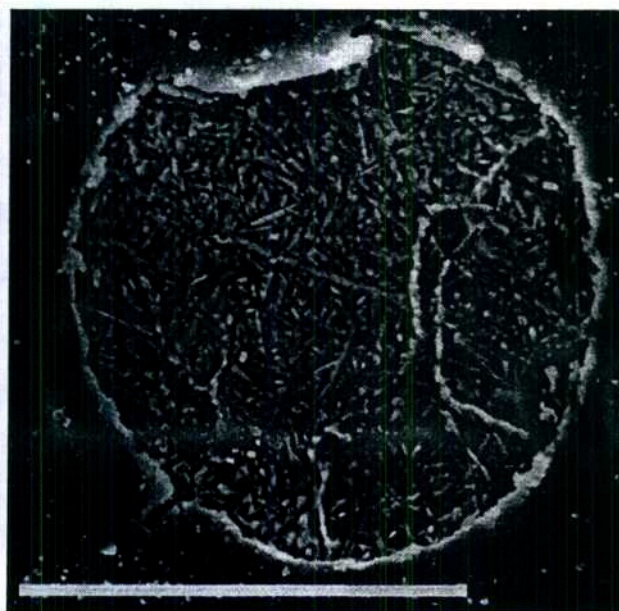


Figura 8.25: Estructura dendrítica de una partícula, de $128 \mu\text{m}$, austenítico-ferrítica de la aleación E. Micrografía SEM X 430.



Figura 8.26: Estructura dendrítica de una partícula, de 223 μm , austenítico-ferrítica de la aleación F. Micrografía SEM X.

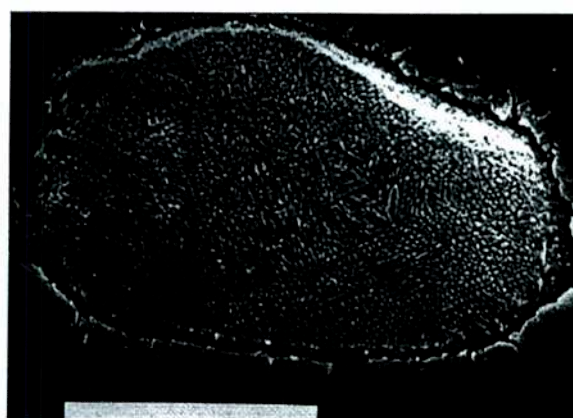


Figura 8.27: Estructura dendrítica de una partícula, de 210 μm , austenítico-ferrítica de la aleación H. Micrografía SEM X.

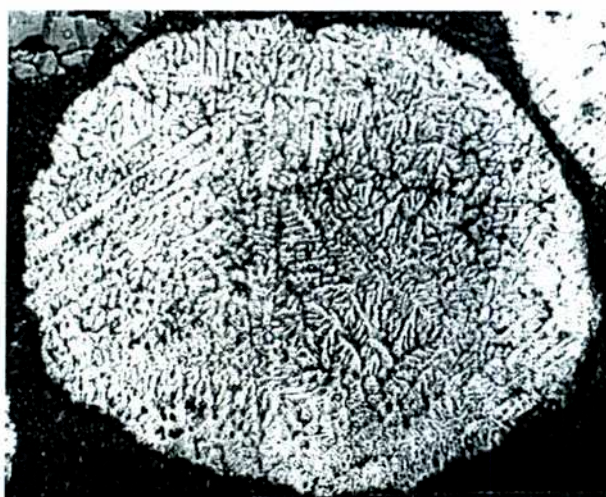


Figura 8.28: Estructura dendrítica de una partícula, de 128 μm , austenítico-ferrítica de la aleación F. Micrografía SEM X.

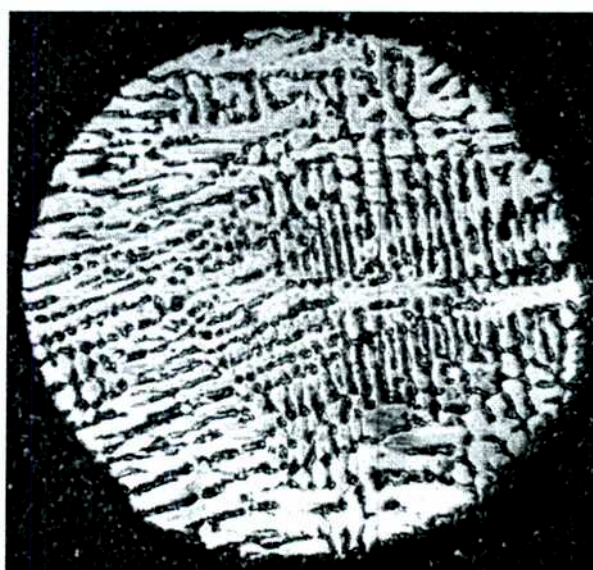


Figura 8.29: Estructura dendrítica de una partícula, de 128 μm , austenítico-ferrítica de la aleación G. Micrografía SEM X 430.

Las estructuras alcanzadas por el solubilizado fueron destruidas parcialmente por el proceso de atomización, volviendo a las distribuciones de fases similares a los materiales colados. A pesar de esto, fue posible recuperar la microestructura obtenida en los electrodos solubilizados. Una nueva solubilización, esta vez aplicada a los polvos contenidos en navecillas de alúmina y bajo atmósfera de nitrógeno, permitió la conversión de las estructuras duplex en austenítica (fig. 8.31). El resultado de todo el proceso es una notoria refinación de las microestructuras de las aleaciones coladas.

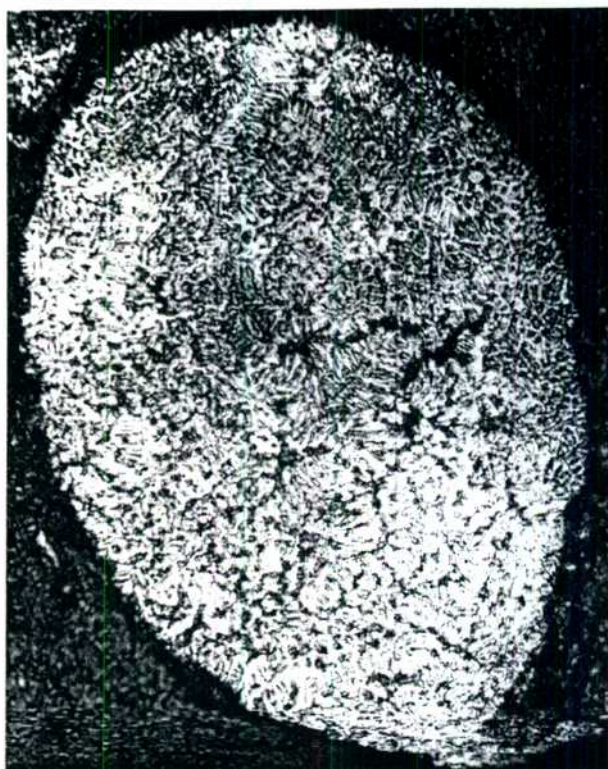


Figura 8.30: Estructura dendrítica de una partícula, de 128 μm , austenítico-ferrítica de la aleación F. Micrografía SEM X.



Figura 8.31: Estructura completamente integrada por granos austeníticos de la aleación D solubilizada. Micrografía óptica X.

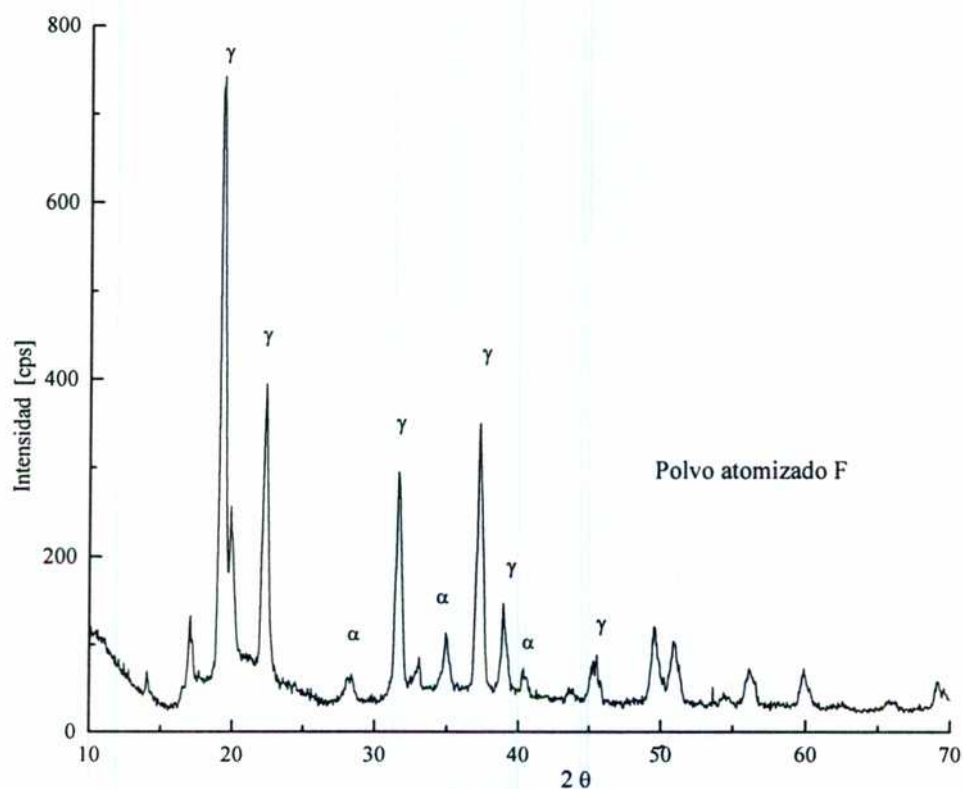


Figura 8.32: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación F, mayoritariamente austenítica (tubo de Mo).

8.5 Discusión

Los estudios efectuados basados en las metalografías, los espectros de rayos X y los análisis químicos locales permitieron establecer una distribución de fases en los materiales colados, solubilizados y atomizados descripta sumariamente en la *tabla 8.4*.

Las mayoría de las aleaciones producidas presentan en el estado bruto de colada estructuras duplex $\alpha+\gamma$. La condición de solidificación fuera del equilibrio conduce a una distribución de fases no compatibles con las de los diagramas isotérmicos conocidos hasta el presente. La información disponible solo permite hacer extrapolaciones especulativas a partir de cortes isotérmicos de alta temperatura (por encima de los 800 °C) del sistema ternario Fe-Mn-Al propuestos por Liu [Liu96b]. Con ayuda del mismo, las aleaciones en su mayor parte se distribuyen dentro de una región del campo monofásico γ a 1200 °C, con excepción de las composiciones *A* y *B* próximas a la región bifásica $\alpha+\gamma$ (*fig. 8.32*).

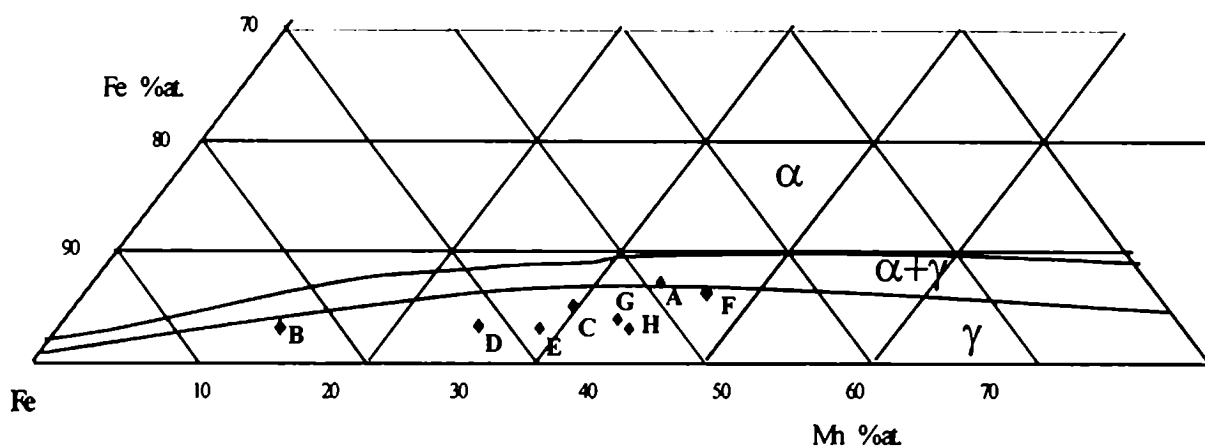


Figura 8.32: Distribución de las aleaciones coladas en el diagrama Fe-Mn-Al en una sección isotérmica a 1200 °C con los límites de fase según las determinaciones de Liu et al. [Liu96b].

La situación mejora al considerar temperaturas más bajas, para las que la fase γ extiende su frontera englobando todas las composiciones (*fig. 8.33*).

La coincidencia con los diagramas de equilibrio es mejor cuando las aleaciones colados son sometidas al tratamiento de solubilizado a temperaturas de 1000 a 1100 °C, tal como lo evidencian los estudios metalográficos. Los mecanismos de difusión atómica, dependientes de la temperatura y del tiempo del tratamiento térmico, favorecen el crecimiento de la fase austenítica a expensas de la fase ferrítica. La segregación ferrítica remanente no pudo ser eliminada en todas las composiciones para las mismas condiciones de solubilizado. Este hecho está probablemente vinculado a la proximidades de las fronteras bifásicas de altas temperatura y al requisito de tiempos de solubilizado mayores a los empleados para alcanzar condiciones más próximas al equilibrio termodinámico. Sin embargo, el análisis de las metalografías permitió seleccionar la composición más adecuada a los fines de obtener una estructura mayoritariamente austenítica, como la correspondiente a la aleación *F* o *G* (*figs. 8.11 y 8.13*). El rango de fase austenítica del sistema Fe-Mn-Al-C esta en acuerdo razonable con el propuesto por Habashi [Hab86]: Mn: 28-30 %, Al: 8-10 %, C: 0.5-1 %, Si: 0-1.5 % (en % en peso) (*tabla 8.4*).

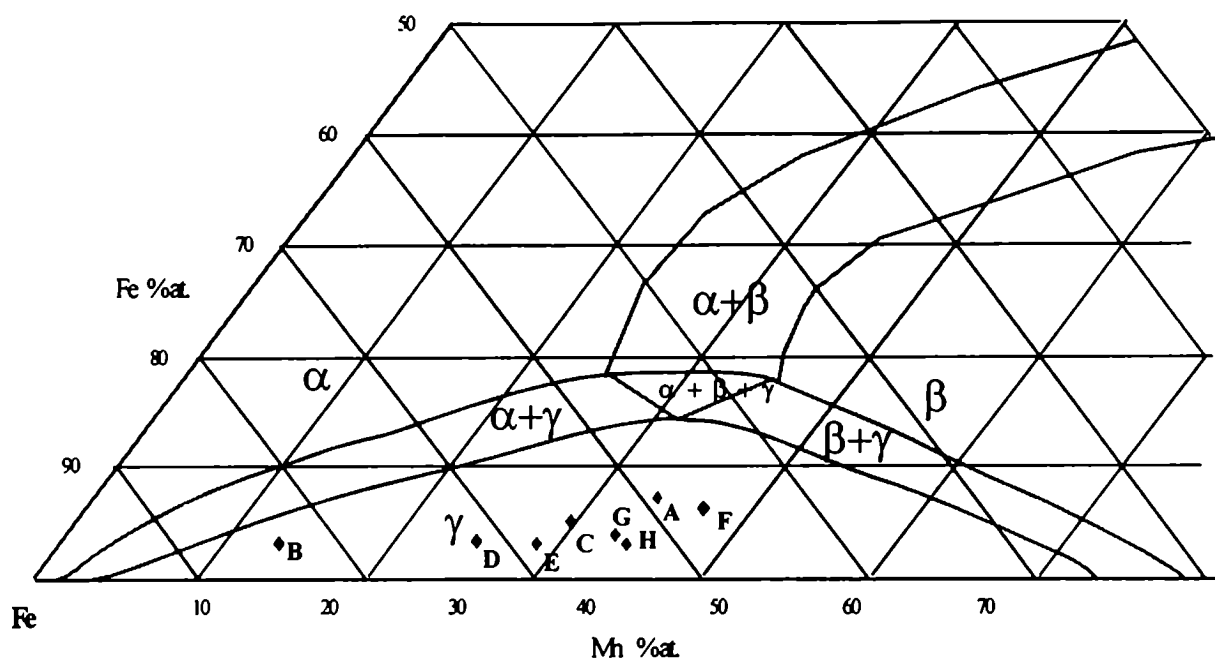


Figura 8.33: Distribución de las aleaciones coladas en el diagrama Fe-Mn-Al en una sección isotérmica a 800 °C con los límites de fase según las determinaciones de Liu et al. [Liu96b].

La discrepancia entre la microestructura observada en el polvo y el material solubilizado puede atribuirse al efecto que tiene el proceso de solidificación rápida operado durante la atomización. Las condiciones de solidificación fuera del equilibrio hacen que los materiales vuelvan a mostrar distribuciones de fases similares a las del material colado para la mayoría de las composiciones. Sin embargo, esto no constituye un inconveniente para la obtención de aleaciones austeníticas: la aplicación del solubilizado al polvo permite recuperar las estructuras de las aleaciones solubilizadas.

Los ensayos realizados sobre el material colado permiten definir que composiciones son austeníticas en el sistema Fe-Mn-Al-Si-C, las que solo puede revelarse después del solubilizado. Esta información es relevante para definir las composiciones y el tratamiento del polvo que conducirán a una estructura similar. De este modo la implementación de una línea de producción de aceros en polvo austeníticos deberá partir de las composiciones austeníticas y finalizar en el tratamiento de solubilizado del polvo atomizado, sin necesidad de llevar un control intermedio de la microestructura de los lingotes.

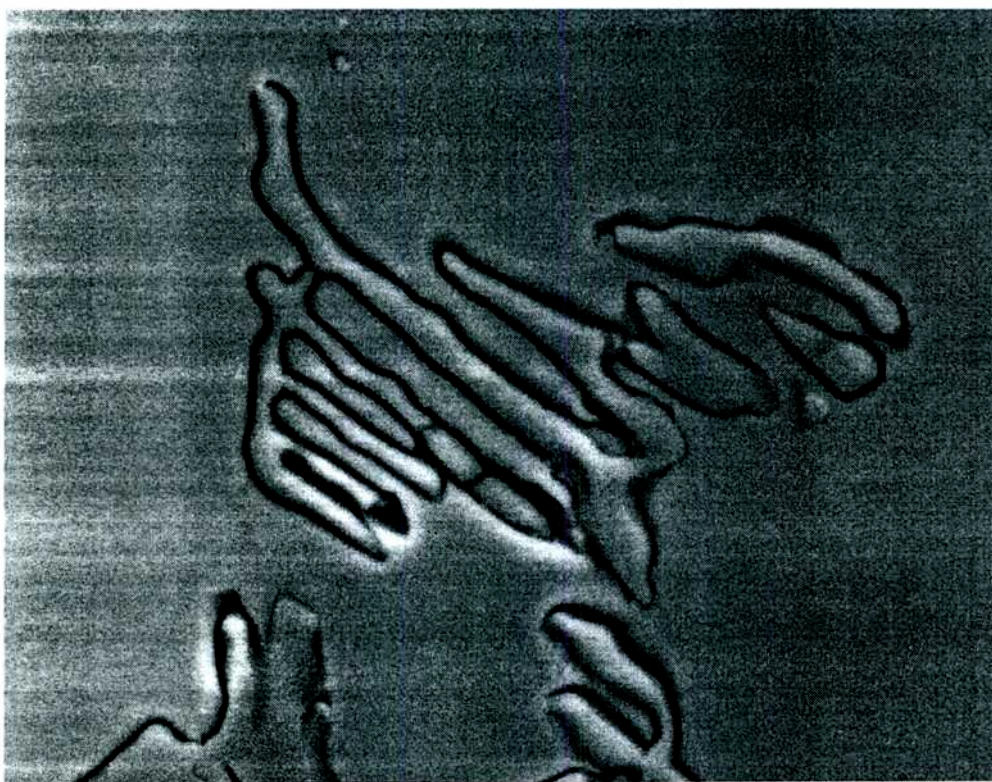
La distribución de fases identificada por microscopía es confirmada por medio de los espectros de difracción de Rayos X de las partículas solubilizadas. La excepción la constituyen las aleaciones A y B, las más próximas a la frontera bifásica, que retienen la estructura bifásica $\alpha+\gamma$ después del solubilizado. En cambio, la mayoría de las aleaciones formadas en el campo monofásico γ alcanzan la estructura austenítica completa después del solubilizado (por ejemplo, fig.8.31).

Una situación peculiar se presenta en la aleación C (fig.8.23), con una estructura que no corresponde a un proceso de solidificación. Esta, de acuerdo a los estudios estructurales de Hwang, está formada por dos fases; una matriz b.c.c. y otra ϵ' , denominada “aguja” [Hwa90, Hwa91]. Esta es una martensita por fallas de apilamiento de período largo, considerada como una fase intermedia

8.7 Referencias

- [Bil94] Bilmes P.D., A.C. Gonzalez, C.L. Llorente, J. C. Cuyás y M. Solari, *Aceros de bajo costo del tipo Fe-Mn-Al-C y Fe-Mn-Al-C-Si resistentes a la corrosión*. *Rev. Metal. Madrid*, **30** (5), 298-309 (1994).
- [Che89] Chen, S.K., W.B. Lee, K.W. Chour y J.C. Byrne. *The bcc to fcc Transformation in Fe-Mn-Al-C Alloys*, *Scripta Metall.* **23** 1919-1924 (1989).
- [Cul80] Cullity, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Editorial Pueblo y Educación (La Habana) (1980).
- [Hab86] Habashi, y Galland, *Fonderie, Fonndeur D'Aujourd'Hui. Acquisitions Récentessur les Alliages Austénitiques Fe-Mn-Al*, (12) 31-44 (1986).
- [Hor77] Hornbogen, E. *Physical Metallurgy of Steels*, en *Physical Metallurgy*, R.W. Cahn editor, 2^{da} edición, North-Holland Publishing Co. cap. 10 a 589-653 (1977).
- [Hwa90] Hwang, K.H., S. K. Chen., W.S. Yang, T.B. Wu, C.M. Wan y J.C. Byrne. *Orientation Relationship of Needle-Like Phase in a Duplex Fe-Mn-Al-C Alloy*, *Scripta Metall. et Mater.* **24** 495-498 (1990).
- [Hwa91] Hwang, K.H., W.S. Yang, T.B. Wu, C.M. Wan y J.C. Byrne. *Long-Period Stacking-fault Structure o fNeedle-Like Phase in a Duplex Fe-Mn-Al-C Alloy*, *Acta Metall. Mater.* **39** (5) 825-831 (1991).
- [Liu96] Liu, J.K. y S.C. Chang. *The effect of carbon containing atmosphere on the structure an mechanical properties of Fe-32Mn-9.4Al-1C-1.27Si alloy*, *J. of Mat. Scien.* **31** 4139-4164 (1996).
- [Liu96b] Liu, J.X., S.M. Hao, L. Y. Xu, Y. F. Guo y H. Chen. *Experimental study of the phase equilibria in Fe-Mn-Al system*, *Met. Trans.* **27A** 2429-2435 (1996).
- [PDF92] JCPDS, International Centre for Diffraction Data. *Powder Diffraction Files, PDF-2 Database (sets1-42)*, Data versión 2.13^a, Swarthmore (1987-1992).
- [Rag94] Raghavan, V. *Al-Fe-Mn (Aluminium-Iron-Manganese)*, *J. Phase Equilibria*, **15** (4) 410-411 (1994).
- [Riv83] Rivlin, V.G. *Critical review of constitution of aluminium-iron-manganese and iron-manganese-silicon systems*, *Int. Met. Rev.*, **28**, 6 , 309-337 (1983).
- [San94] Sandvik, *Herramientas para torneear Cromant 93/94*, Catálogo de Coromat Capto 576 (1994).
- [Sch59] Schwartz, J. *Formation of Beta Magnese-Type Structure in Iron-Aluminium-Manganese Alloys*, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215** (2), 112-114 (1959).
- [You89] You, R.K., P.W. Kao y D. Gan. *Mechanical Properties of Fe-30Mn-10Al-1C-1Si*, *Mat. Scien. and Eng.* **A117** 141-148 (1989).

Capítulo 9
ALEACIONES BASE COBALTO



Capítulo 9: ALEACIONES BASE COBALTO

9.1 Introducción

Las aleaciones base Co, del tipo *Stellite* (Co-Cr-W-C, marca registrada *Deloro Stellite Ltd. (Cabot Corp.)*), fueron desarrolladas alrededor de 1900 por Haynes [Ant83]. Estas aleaciones tienen generalmente un contenido de Cr de un 30% para asegurar una alta resistencia a la corrosión, de 4 a 17% de W (o Mo) para resistir altas temperaturas, entre 0,1 y 3 % de C (o B), para formar fases duras (carburos o boruros) y otros elementos de acuerdo a los requerimientos. Las composiciones de algunos de los *Stellites* más empleados son exhibidas en la *tabla 9.1*.

Tabla 9.1: Composiciones indicativas de algunas aleaciones *Stellite* con contenidos crecientes de carburos (% en peso) [Kul84].

Aleación	Co	Cr	W	C	Ni	Mo	Si	Carburo
<i>Sellite 21</i>	Bal.	27	--	0.25	2.8	5.5	--	< 5
<i>Stellite 6</i>	Bal.	28	4	1.1	--	--	1	12-13
<i>Stellite 12</i>	Bal.	29	8	1.9			1.4	16-17
<i>Stellite 1</i>	Bal.	30	12	2.5	--	--	--	28-29

La microestructura de los *Stellites* está constituida por una matriz de solución sólida base cobalto, denominada γ -Co (*fig. 9.1*), de estructura f.c.c. (austenítica), y por una fracción variable de carburos del tipo M_7C_3 (M=Co, Cr, W) [Ata89]. Los contenidos de carbono bajos corresponden a las aleaciones hipoeutécticas, constituidas por dendritas austeníticas rodeadas de carburos eutécticos (*fig. 9.1*), como ocurre en los *Stellite 6* y *21* de la *tabla 9.1*. En cambio, la mayor concentración de carbono, propio de las aleaciones hiper-eutécticas, conduce a la formación de cristales primarios de carburos y carburos eutécticos dispersos en una solución sólida de Co, como sucede con el *Stellite 1*.

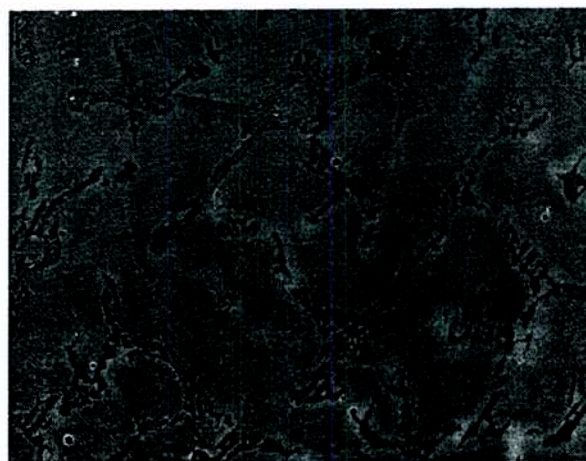


Figura 9.1: Microestructura hipoeutéctica del *Stellite*, dendritas primarias de la solución sólida γ -Co y un eutéctico interdendrítico constituida por γ -Co y carburos del tipo M_7C_3 (M= Cr, Co, W). Micrografía SEM de una zona de 245 μm de ancho de un lingote sin ataque químico.

Las aleaciones *Stellite* han sido usadas en la ingeniería de desgaste debido a su alta tenacidad, resistencia a la corrosión y dureza a altas temperaturas [Del90]. Las aleaciones hipo-eutécticas son empleadas para producir revestimientos duros (asientos de válvulas de motores, álabes de turbinas, herramientas de corte, piezas estructurales, boquillas de máquinas extrusoras, etc.) y para la reconstrucción o reparación de componentes [Kul84]. El *Stellite* en forma de polvo, varillas o tubos es aplicado sobre un sustrato de acero por medio de técnicas diversas: arco transferido por plasma, spray por plasma o por soplete manual [Kul84] y revestimiento por laser [Fre93c]. Por otro lado, las aleaciones hiper-eutécticas son utilizadas en piezas sometidas a una abrasión muy severa: filos de corte, piezas de extrusoras de plásticos, discos de freno, herramientas de maquinado en caliente, etc. [Ant83, ASM84b, Pru88].

El método de producción más frecuente para la producción de aleaciones en polvo de *Stellite* es la atomización gaseosa [Duf82, Med84, Kul84, Mat85]. Esta técnica permite un control del grado de oxidación más riguroso que en la atomización líquida. Sin embargo, el polvo está constituida en su mayor parte por partículas esféricas con incrustaciones en su superficie de otras más pequeñas, denominadas *satélites* (similares a las de la fig. 2.2). Esta morfología resulta desventajosa pues reduce la *fluidez*¹ del polvo en los dispositivos de revestimiento con metales duros [Med84]. Además, los métodos de atomización líquida o gaseosa conllevan la contaminación de la aleación por la erosión de los crisoles cerámicos empleados en la fundición previa a la atomización [Rob84]. Estos aspectos hacen que la atomización centrífuga sea suficientemente atractiva, cuando la calidad del producto justifique la mayor inversión en la producción.

9.2 Diagramas de fases del sistema Co-Cr-W-C

La aleación preparada en el presente trabajo (Co-31.5Cr-7.5W-1C, % en peso) es similar al *Stellite 6* (vea tabla 9.1) o 6 B². Esta puede considerarse una *aleación modelo*³, en el sentido que sus propiedades termofísicas y diagrama de fases han sido determinados y existen estudios que vinculan la microestructura y las propiedades mecánicas con las condiciones de solidificación [Fre91, Fre93a, Fre93b, Fre93c]. Sin embargo, a diferencia de otras aleaciones modelo frecuentemente estudiadas en la literatura [Feu89, Bil96], el esfuerzo sobre ésta se a focalizado en la resolución de problemas de índole tecnológica, como los relacionados con el recubrimiento superficial por laser⁴ [Fre91, Fre93a].

El elemento base de la aleación, Co, tiene dos formas alotrópicas, ε y γ . La primera es hexagonal compacta, h.c.p., y es estable por debajo de los 422 °C. En cambio, la segunda es f.c.c. y existe a altas

¹ Derivado de la palabra inglesa *flowability*, que indica la facilidad de un polvo para fluir o escurrirse [Pat84]

² *Stellite 6 B* : 30 % Cr, 4.5% W, 3 % máx. Fe, 3 % máx. Ni, 1.5 % máx. Mo, 1.1 % C, resto Co (% en peso) [Pru88].

³ *Aleaciones modelo* son: Al-Cu Pb-Sn, Al-Si, Al-Fe [Feu89, Bil96] (% en peso), etc.

⁴ Designada como *laser cladding* [Fre91].

temperaturas [Ish90, Ish91]. La fase ϵ es más frágil y deformable que la γ . La temperatura de la transformación entre ambas es afectada por los elementos aleantes y juega un papel relevante en las propiedades mecánicas de la aleación [Frec93, Cro90].

El conocimiento del sistema Co-Cr-W-C se puede facilitar a partir del diagrama de equilibrio ternario Co-Cr-C y los tres cortes binarios limítrofes (fig. 9.2). Los binarios Co-C [Ish91] y Co-Cr [Ish90] son eutécticos. Además, este último contiene varias reacciones de estado sólidas del tipo eutectoide, peritética y congruente. Por otro lado, la estructura del diagrama binario es más complicada en el sistema Cr-C debido a la presencia de distintos tipos de carburo de cromo. El incremento de la concentración de carbono produce la serie de transformaciones sucesivas descritas en la tabla 9.2.

Tabla 9.2: Transformaciones sucesivas en el sistema binario C-Cr por incremento de la concentración de C [Ven90].

Transformación			
eutéctica	Líquido	$\rightleftharpoons$	Cr + Cr ₂₃ C ₆
peritética	Líquido + Cr ₇ C ₃	$\rightleftharpoons$	Cr ₂₃ C ₆
congruente	Líquido	$\rightleftharpoons$	Cr ₇ C ₃
eutéctica	Líquido	$\rightleftharpoons$	Cr ₇ C ₃ + Cr ₃ C ₂
peritética	Líquido + C	$\rightleftharpoons$	Cr ₃ C ₂

El sistema ternario tiene muchas reacciones monovariantes, indicadas con trazo grueso en la fig. 9.2 y algunas ternarias. Una de estas corresponde la reacción eutéctica ternaria (Líq. $\rightleftharpoons$ Co + C + Cr₇C₃), (ET1), nacida del valle eutéctico binario Co-C. A partir de ésta, el recorrido en la dirección de contenidos de cromo crecientes conduce a otra reacción eutéctica ternaria (Líq. $\rightleftharpoons$ Co + Cr₂₃C₆ + Cr₇C₃) (ET2). El valle eutéctico, entre puntos ET1 y ET2, alcanza un máximo correspondiente a una reacción eutéctica pseudo-binaria (Líq. $\rightleftharpoons$ Co + Cr₇C₃) (S). El plano que la contiene es el corte pseudobinario (indicado por el tramado de la fig. 9.2) referido al comienzo de esta sección.

La descripción anterior permite estudiar, en forma simplificada, la solidificación de aleaciones *Stellite* dentro del diagrama pseudo-binario (Co,Cr)-Cr₇₋₈Co₈₋₇C₃ (fig. 9.3). La posición del eutéctico se encuentra en 2.4 % (en peso) de C y corresponde a un contenido de 25 % de carburos del tipo M₇C₃ (M=Co, Cr). Por lo tanto, los *Stellites* conteniendo hasta de 2 % de C tienen estructura hipo-eutéctica compuesta por dendritas primarias de γ -(Co, Cr) rodeadas de carburos eutécticos. En cambio, la estructura es hiper-eutéctica a concentraciones de C mayores a 3 % con carburos primarios.

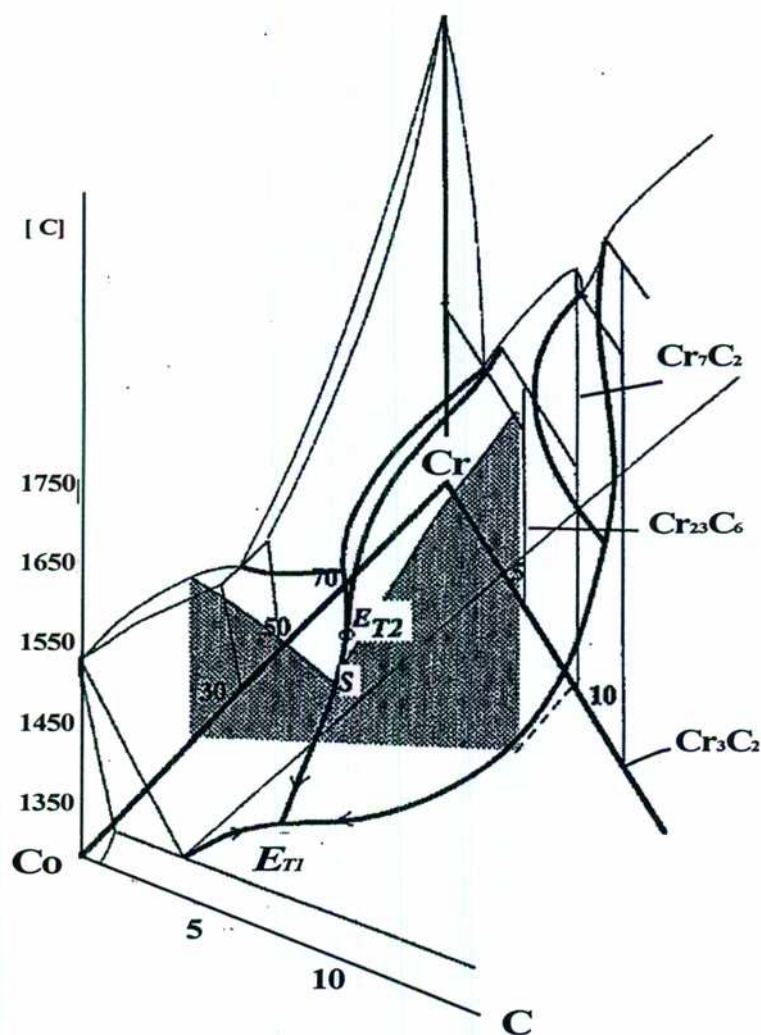


Figura 9.2: Los diagramas binarios limitrofes son indicados con trazo fino; las reacciones monovariantes en trazos gruesos. El plano binario $(\text{Co,Cr})\text{-Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}$ esta indicado con el tramado, expuesto en más detalle en la fig. 9.3 [Fre93c].

La composición elegida en este trabajo ($\text{Co-31.5Cr-7.5W-1.1C}$, % en peso) (C_0), yace sobre el corte pseudo-binario mencionado (vea fig. 9.3). Esta información proviene de cálculos termodinámicos del diagrama de fases llevados a cabo por Frenk et al. por medio del programa de minimización de la función de Gibbs, *GEMINI*⁵. El mismo requirió de bases de datos termoquímicos de las sustancias puras y de las fases de soluciones para determinar el estado de equilibrio termodinámico de sistemas multicomponente [Che93, Fre93c]. Los resultados obtenidos son complementados con los modelos más recientes de crecimiento microestructural y microsegregación, que predicen el tamaño, tipo y fracción de fases, como función de las condiciones de solidificación (fig. 9.2).

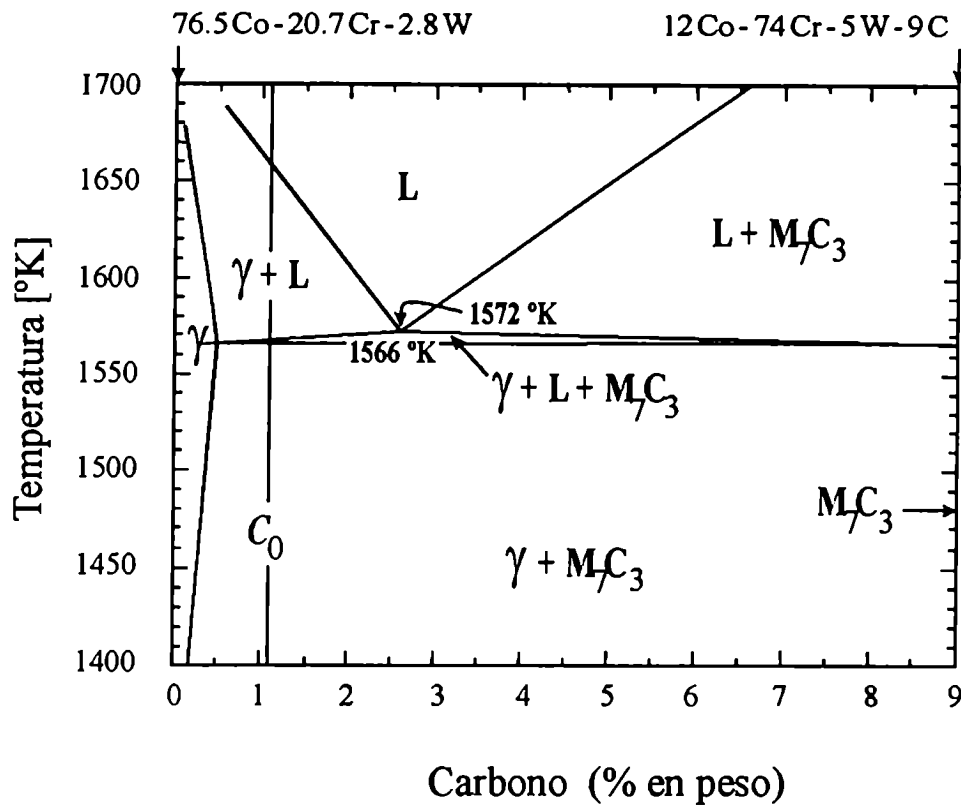


Figura 9.3: Representación esquemática del corte pseudobinario del sistema cuaternario Co-Cr-W-C [Fre93a, Fre93b]. La composición de la aleación del presente trabajo es indicada como C_0 .

9.3 Influencia de las condiciones de solidificación sobre la microestructura

La velocidad de solidificación (τ) puede afectar notoriamente la microestructura de los aleaciones [Tri94, Bil96].

En particular, ese efecto se hace patente en las aleaciones Co-Cr-C. Éstas presentan una microestructura de solidificación parcialmente eutéctica para contenidos de carburos de 20 al 40 % (en peso) y en condiciones de equilibrio termodinámico ($\tau = 0 \text{ m s}^{-1}$). En cambio, este ámbito de concentraciones se desplaza a concentraciones mayores de carburo cuando las velocidades de solidificación crecen ($\tau > 0 \text{ m s}^{-1}$). El dominio de la composición y las condiciones de solidificación que conducen a una microestructura eutéctica, se denomina *zona acoplada* mostrada en la figura 9.4. De acuerdo a las determinaciones experimentales, la transición estructural *hiper-eutéctica* $\rightarrow$ *eutéctica* ocurre con un aumento de la τ . También, otra transición, *eutéctica* $\rightarrow$ *dendritas primarias de Co*, aparece a contenidos de carburo menores al 30 %, cuando sigue incrementándose τ [Fre91].

⁵ Abreviación de Gibbs Energy Minimizer.

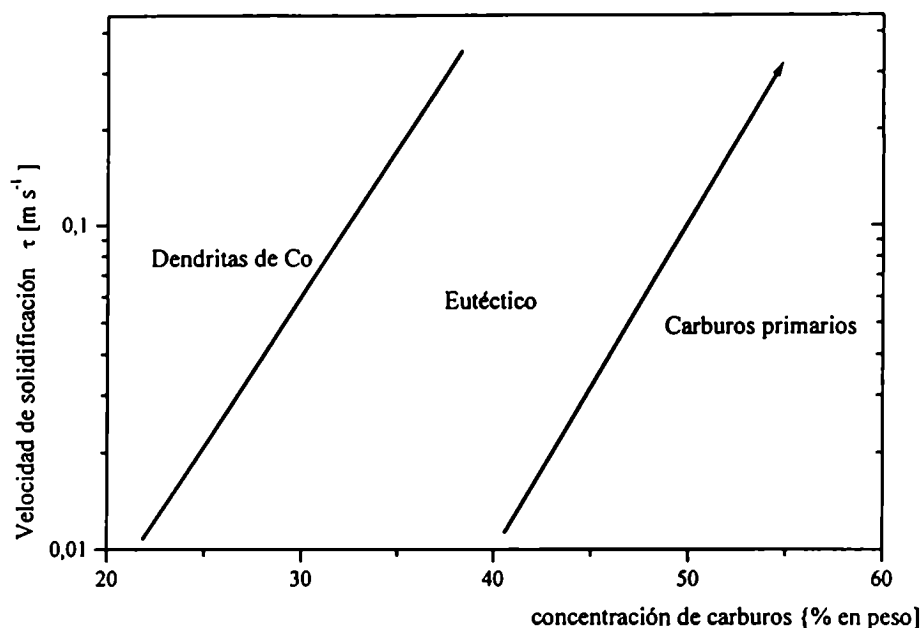


Figura 9.4: Carta de selección de la microestructura en función de la velocidad de solidificación y el contenido de carburos en los Stellites, de acuerdo a determinaciones experimentales de Frenk et al. [Fre91]. La composición eutéctica se sitúa en el entorno del 25 % (en peso) de carburo.

El esquema anterior se modifica ligeramente en el sistema Co-Cr-W-C por la inclusión de tungsteno, que disminuye la concentración de carburo en la composición eutéctica.

El análisis expuesto demuestra que la estructura dendrítica (área triangular izquierda de la fig. 9.4) existe sobre un rango amplio de velocidades de enfriamiento en el Stellites.

Estudios de las microestructuras de solidificación en *Stellite 6* fueron llevados a cabo por Duflos and Stohr [Duf82] empleando técnicas de solidificación convencional y rápida: enfriamiento en horno, enfriamiento por flujo gaseoso, solidificación unidireccional, atomización gaseosa y melt spinning⁶. Estos experimentos abarcan más de seis ordenes de magnitud de τ , comprendidos entre 10^{-1} y $2.8 \cdot 10^6 \text{ K s}^{-1}$. Por otro lado, Frenk y Kurz [Fre93a, Fre93b], alcanzaron valores de τ comprendidos entre $2.8 \cdot 10^2$ y $2.1 \cdot 10^5 \text{ K s}^{-1}$ empleando la técnica de deposición por láser (*laser cladding*) de la misma aleación.

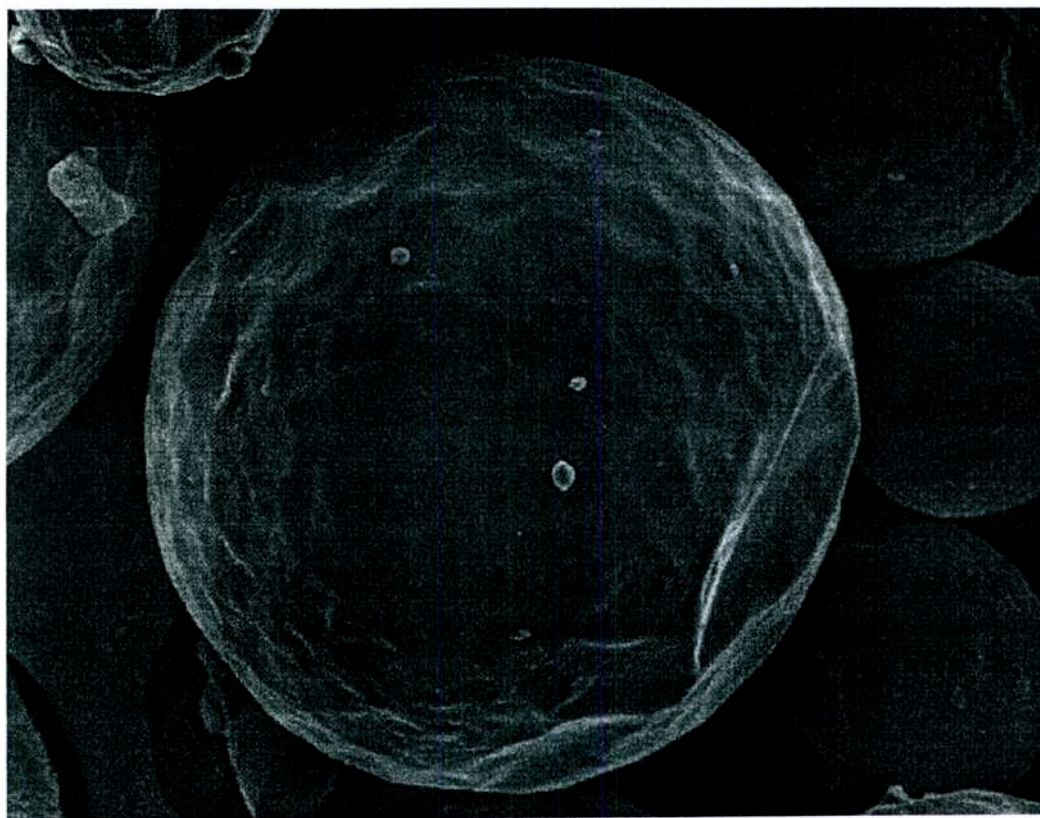
⁶ Técnica de solidificación rápida consistente en el enfriamiento brusco de un flujo de metal líquido, cuando impacta sobre un sustrato metálico girando a gran velocidad.

9.4 Referencias

- [Ant83] Antony, K.C. *Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys*, *J. Metals*, Febrero 52-60 (1983).
- [ASM84a] American Society for Metals, *Microstructure of Wrought Heat Resisting Alloys*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición Vol.9: *Metallography and Microstructures*, ASM, Metals Park, Ohio, 175 (1984).
- [ASM84b] American Society for Metals, *Hardfacing*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición, Vol. 6: *Welding, Brazing and Soldering*, ASM, Metals Park, Ohio, 771-803 (1984).
- [Cro90] Crook, P. *Cobalt and Cobalt Alloys*, en *Metals Handbook*, 9th edn., Vol. 2: *Properties and Selection: Non-ferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM, Metals Park, Ohio, 446-454 (1990).
- [Che93] Chevalier, P.Y., E. Fischer, A. Marbeuf, A. Frenk, C. Vahlas y G. Cenerino, *Interest of thermochemical data bases linked to complex equilibria calculation codes for practical applications*, *J. Chim. Phys.* 90 281-293 (1993).
- [Del90] Deloro, *Catalogo Deloro Stellite, Produits et Services* (1990).
- [Duf82] Duflos, F., y J.F. Stohr, *Comparison of the quench rates attained in gas-atomized powders and melt-spun ribbons of Co- and Ni-base superalloys: influence on resulting microstructures*. *J. Mater. Sci.* 17, p.p. 3641-3452 (1982).
- [Fre91] Frenk, A., y W. Kurz, *Formation des Microstructures dans les Traitements dans Les Traitements Laser*, en *Laser de Puissance et Traitements des Matériaux*, Vannes editor, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausana, Suiza) cap. 10, 194-216 (1991).
- [Fre93a] Frenk, A., y W. Kurz, *High Speed Laser Cladding: Solidification Conditions and Microstructure of a Cobalt-Based Alloy*, *Mater. Sci. Eng.* A173 p.p. 339-342 (1993).
- [Fre93b] Frenk, A., N. Henchoz and W. Kurz, *Z. Metallkd.* 84, 886-892 (1993).
- [Fre93c] Frenk, A., *Recouvrement Par Laser: Microstructure et Comportement en Frottement D'un Alliage a Base de Cobalt*, These 1101 (1992), Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland (1993).
- [Ish90] Ishida, K., T. Nishizawa, *Bulltin of Phase Diagrams* 11 (4) 357-370 (1990).
- [Ish91] Ishida, K., T. Nishizawa, *J. Phase Equilibria* 12 (4) 417-424 (1991).
- [Kul84] Kulkarni, K.M. y V. Anand. *Metals Powders Used for Harfacing*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 823-836 (1984).
- [Mat85] Matei, G., E. Bicsak y G. Lindemann. *Morphology and Structure of an Inert Gas Spray Powdered CoCrWC- Alloy*, *Pract. Met.* 22, 124-134' (1985).
- [Med84] Meddings, B. *Production of Cobalt and Cobalt Alloy Powders*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 144-146 (1984).
- [Pat84] Patel, K. B.. *Flow Rate of Metal Powders*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 278-281(1984).
- [Pru88] Pruitt, T.J. and M.J. Hanslits, *Cobalt-Base Alloys*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición, Vol. 15: *Casting*, ASM International, Metals Park, Ohio, 811-814 (1988).
- [Rob84] Roberts, P.R., *Rotating Electrode Process*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio 39-42 (1984).
- [Tri94] Trivedi, R. y W. Kurz . *Dendritic Growth*, *Int. Mat. Rev.*39 (1994).
- [Ven90] Venkatraman, M., J.P. Neuman, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (2) 152-159 (1990).

Capítulo 10

ATOMIZACIÓN DE ALEACIONES BASE COBALTO



Capítulo 10: ATOMIZACIÓN DE ALEACIONES BASE COBALTO

10.1 Selección de la aleación

La aleación fundida, con una composición aproximada Co-28Cr-4.5W-1.1C (% en peso), fue elegida por las razones siguientes:

- La existencia de estudios previos de su microestructura bajo distintas condiciones de solidificación (velocidades τ), tal como se refirió en la sección 9.3, y que excluían la atomización por centrifugado.
- El interés tecnológico actual de la aleación, mencionado en la sección 9.1.
- La existencia de datos sobre las propiedades termofísicas, imprescindibles para las modelizaciones numéricas efectuadas en el capítulo 5.
- El conocimiento diagrama de fases del sistema Co-Cr-W-C, descrito en la sección 10.2, necesario para la interpretación de las estructuras obtenidas.
- La experiencia previa en la fundición de este tipo de aleaciones.
- Las propiedades mecánicas adecuadas a la atomización centrífuga.

10.2 Preparación de los electrodos

La aleación hipo-eutéctica (Co-28Cr-4.5W-1.1C, en % en peso), fue preparada a partir de cobalto, cromo, tungsteno y grafito de purezas mejores que 99.9 %.

Los procedimientos de fundición y colada fueron efectuados con un horno a inducción¹ provisto con una cámara de vacío (de 100 KVA y 10 Khz). Esta fue presurizada hasta 600 mm de Hg con argón tras un vacío previo de bomba difusora de hasta 10^{-3} Pa. La fundición de los elementos de la aleación se llevó a cabo en crisol de Al_2O_3 y la colada, en la misma cámara, en un molde cilíndrico (de 60 mm de diámetro) de arena de ZrO_2 , previamente calcinado en aire a 500 °C. La uniformidad del lingote (de 6 kg,) fue verificada por medio de observaciones con un microscopio óptico micro sobre cortes transversales, alcanzándose un grado aceptable después de la segunda fundición y colada.

Los moldes utilizados estaban provistos de una barra axial de material refractario, de 12 mm de diámetro, a fin evitar el mecanizado de un agujero en el lingote (*fig. 10.1*). La dureza elevada de la aleación (de 800 a 900 Hv²), próxima al límite de prestación de las herramientas de corte más duras, hizo imprescindible la utilización de discos abrasivos de CSi para el corte de discos (de 7-8 mm. de espesor). Luego éstos fueron soldados, por soldadura de arco o por el proceso TIG³, a barras de acero inoxidable AISI 310 (de 9 mm de diámetro) con aporte del mismo material. Los conjuntos fueron

¹ Por el Sr. Héctor Raffaelli y el Ingeniero Claudio Ziobrowski en la Fundición del Departamento de Materiales de C.N.E.A.

² Dureza medida en escala Vickers con un micro-durómetro con carga de 100 g y punta de diamante.

³ Siglas inglesas de *Tungsten inert gas*; proceso de soldadura por plasma de Argón generada a partir de la descarga entre un cátodo de W y el metal a soldar [ASM83].

torneados y balanceados⁴ con herramientas de metal duro revestidas⁵. Las piezas obtenidas fueron empleadas como *electrodos*, con los ejes en posición vertical en la cámara de atomización.

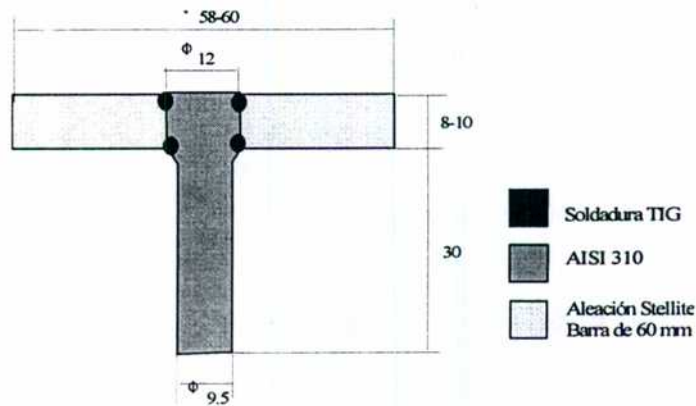


Figura 10.1: Electrodo consumible de la aleación Stellite

10.3 Condiciones de atomización

La aleación en polvo fue producida empleando la técnica de electrodo giratorio en forma similar a lo hecho con los aceros. La fusión zonal del borde de los electrodos, girando a velocidades de 450 a 530 r.p.s., fue realizada por medio de la descarga de un plasma de N_2 de 6 a 9 KVA de potencia, con un flujo de 200 l min^{-1} . Las gotas de metal fundido se desprendieron del borde del electrodo siguiendo trayectorias rectilíneas, a velocidades tangenciales de 50 a 100 m s^{-1} . La solidificación de las partículas se completó antes de alcanzar la pared de la cámara, distante a 0,53 m del electrodo (fig. 10.2). Así, las partículas metálicas acumuladas en la tolva inferior de la cámara de atomización fueron recogidas y conservadas en vacío hasta el momento de examinarlas.

Las fracciones de los polvos, de distintos tamaños y producidas a varias velocidades tangenciales, fueron separadas para los análisis ulteriores.

10.4 Análisis de la aleación colada y de los polvos metálicos

Las muestras de los polvos fueron preparadas para el examen metalográfico. También los electrodos, antes y después de la atomización, fueron examinados en secciones verticales a lo largo del diámetro⁶.

Las muestras incluidas en resina *Araldite*® M fueron sometidas a pulido mecánico⁷ y atacadas químicamente con dos técnicas diferentes a fin de discernir en forma diferenciada las microestructuras de segregación. La primera técnica, destinada a los estudios con microscopio óptico (OM), consistió en la inmersión en una solución de 100 ml. de agua, 50 ml de ácido clorhídrico, 10 ml de ácido nítrico y 10

⁴ El balanceado se efectuó con el mismo torno, después del mecanizado, hasta eliminar vibraciones axiales y radiales del conjunto disco y vástago hasta velocidades de 3000 r.p.m.

⁵ Se utilizaron plaquetas triangulares para torneado de metal duro (Co, Ti) revestidas con capas de NTi y CTi Sandvik Coromant [San94] y de Pulvi Metalúrgica Rossi [Ros95].

⁶ Los cortes fueron efectuados con una sierra de diamante.

⁷ El pulido final de las muestras fue hecho con Al_2O_3 o pasta de diamante hasta grano $0.5 \mu\text{m}$

g de cloruro de hierro [Ata89]. La segunda, ensayada para el microscopio electrónico de barrido (SEM), condujo a la utilización de una sonda tipo tapón en una solución conteniendo 60 % de ácido clorhídrico y 40 % (en volumen) de monobutil-eter-etileno-glicol [Fre93a]. En este caso, un potencial continuo de 2-4 V fue aplicado entre un electrodo de grafito, próximo a la superficie de la muestra, y otro distante en el electrolito por intervalos de tiempo de 60 a 120 s (mucho más breves que los empleados en el primer método).

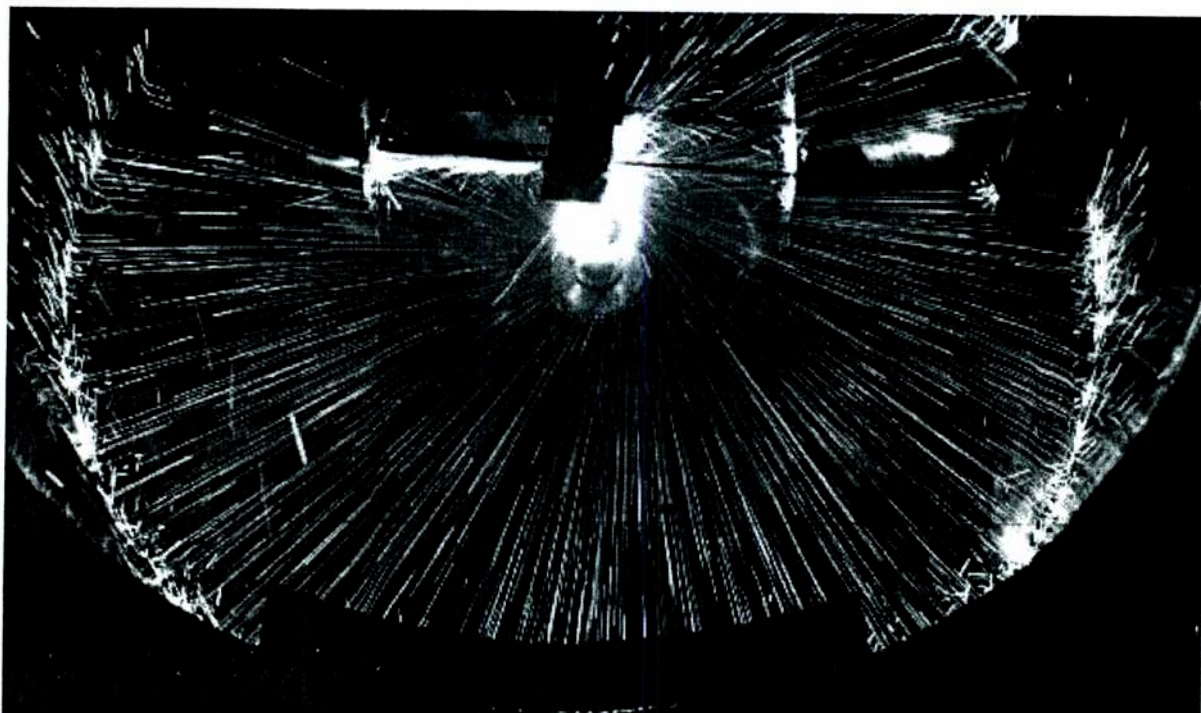


Figura 10.2: Vista superior de la cámara de atomización durante la síntesis de una aleación Co-28Cr-4.5W-1.1C (% en peso) con plasma de nitrógeno.

Las microestructuras fueron estudiada en un SEM *Philips 505*⁸, provisto con espectrómetro disperso en energías. Las fotografías fueron captadas analógicamente y digitalmente⁹. Sobre estas últimas se efectuaron mediciones del tamaño de las partículas, de las fases en la microestructura y del espaciado dendrítico secundario λ .

Las muestras también fueron sometidas a microanálisis por sonda electrónica (EPMA) en un equipo *Cameca SX 50*¹⁰, dotado con un espectrómetro disperso en longitud de onda y patrones de Co, Cr y W para las calibraciones previas. Los polvos analizados por EPMA fueron ligeramente atacados¹¹, y recubiertos con film de aluminio o carbono, obtenido por deposición en fase vapor¹². En cambio, el EPMA de los electrodos fue llevado a cabo sobre secciones metalográficas atacadas pero no recubiertas.

⁸ Equipo situado en el *CINDECA* (Centro de Investigación y Desarrollo de Catalizadores) de la U.N.L.P. (La Plata).

⁹ Con un formato de 1024X1024 pixeles en 256 tonos de grises (1,056 Mb).

¹⁰ Equipo situado en el Departamento de Materiales de la *CNEA* (Constituyentes).

¹¹ Suficiente para discernir las fases y no dispersar demasiado al haz de la microsonda por irregularidad de la superficie de las muestras.

¹² A fin de asegurar la continuidad eléctrica en la superficie de las muestras. Otra técnica de metalización de las partículas de polvo por depósito electrolito de Ni es aplicable a partículas aisladas (no incluidas) [Duf82].

Las composiciones promedio de partículas diferentes fueron obtenidas sobre áreas barridas de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}^{13}$. En cambio, los electrodos fueron analizados puntualmente y por áreas.

El reconocimiento de fases en las muestras de polvo y de electrodos¹⁴ fue efectuado por difracción de rayos X (XRD) en un equipo Rigaku en configuración *Theta-Theta* empleando la radiación K_{α} del Mo.

La distribución de tamaños de los polvos fue determinada por medio análisis granulométrico de polvos por interferometría láser en un equipo *Fritsch Analysette 22*.

10.4.1 Microestructura de los electrodos

Los electrodos antes del procesado exhiben la estructura típica del *Stellite 6* [Ant83] (fig.10.3) constituida por dendritas primarias de $\gamma\text{-Co}$ rodeadas por una red eutéctica de $\gamma\text{-Co}$ y carburos del tipo M_7C_3 .

Los electrodos parcialmente consumidos, después de la atomización, muestran dos zonas diferentes a lo largo de la dirección radial (fig.10.4). La zona interna presenta la microestructura de la aleación colada. La zona externa, en el borde del electrodo, muestra un esqueleto dendrítico poroso de $\gamma\text{-Co}$. Esto corresponde ciertamente a la aleación parcialmente fundida, que ha perdido la mayor parte del líquido interdendrítico (fig.10.5).

En algunas regiones es posible encontrar una cantidad muy pequeña de eutéctico atrapado (Fig.10.6). El ancho de esta zona es de 1 mm.

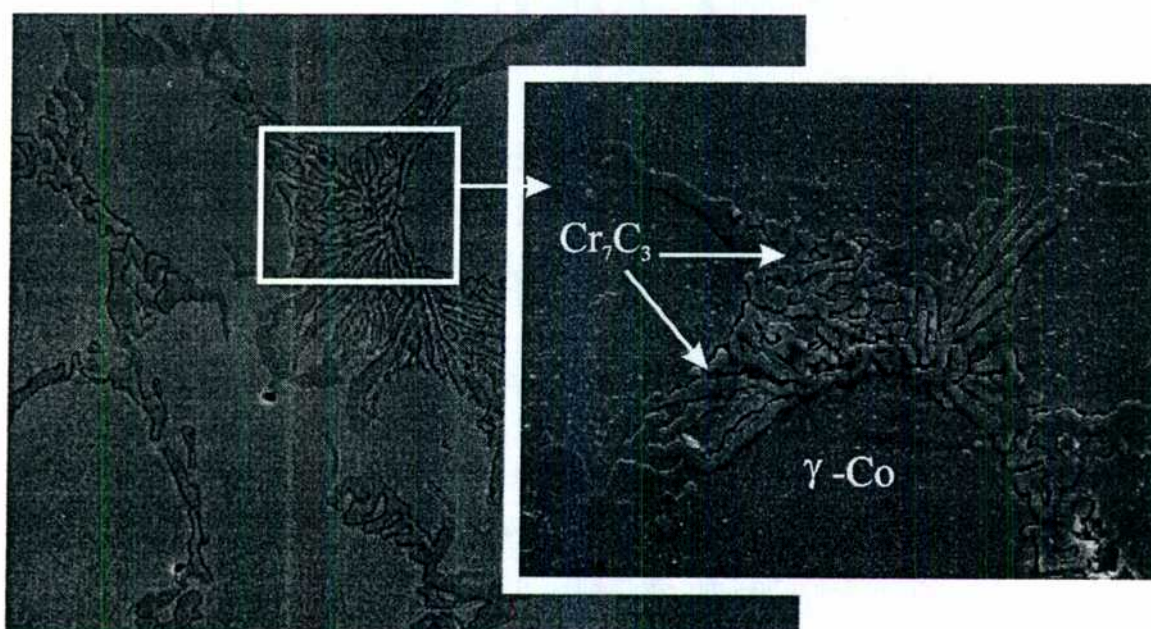


Figura 10.3: Microestructura típica de la aleación *Stellite* de colada. Esta está constituida por dendritas primarias de la solución sólida $\gamma\text{-Co}$ y un eutéctico interdendrítico. El detalle muestra su estructura: carburos de cromo facetados, Cr_7C_3 , y la fase $\gamma\text{-Co}$. Micrografías SEM de zonas de $117\ \mu\text{m}$ (izquierda) y $80\ \mu\text{m}$ (derecha) de ancho de una muestra sometida a ataque electroquímico.

¹³ Un análisis de la composición puntual no fue posible, pues el diámetro de la sonda electrónica ($\approx 1\ \mu\text{m}$) es similar al ancho de las dendritas ($0,25\text{-}2\ \mu\text{m}$) y los carburos ($0,5\text{-}1\ \mu\text{m}$) [Ozol95].

¹⁴ El análisis fue hecho sobre secciones pulidas y sobre el polvo obtenido por molienda.

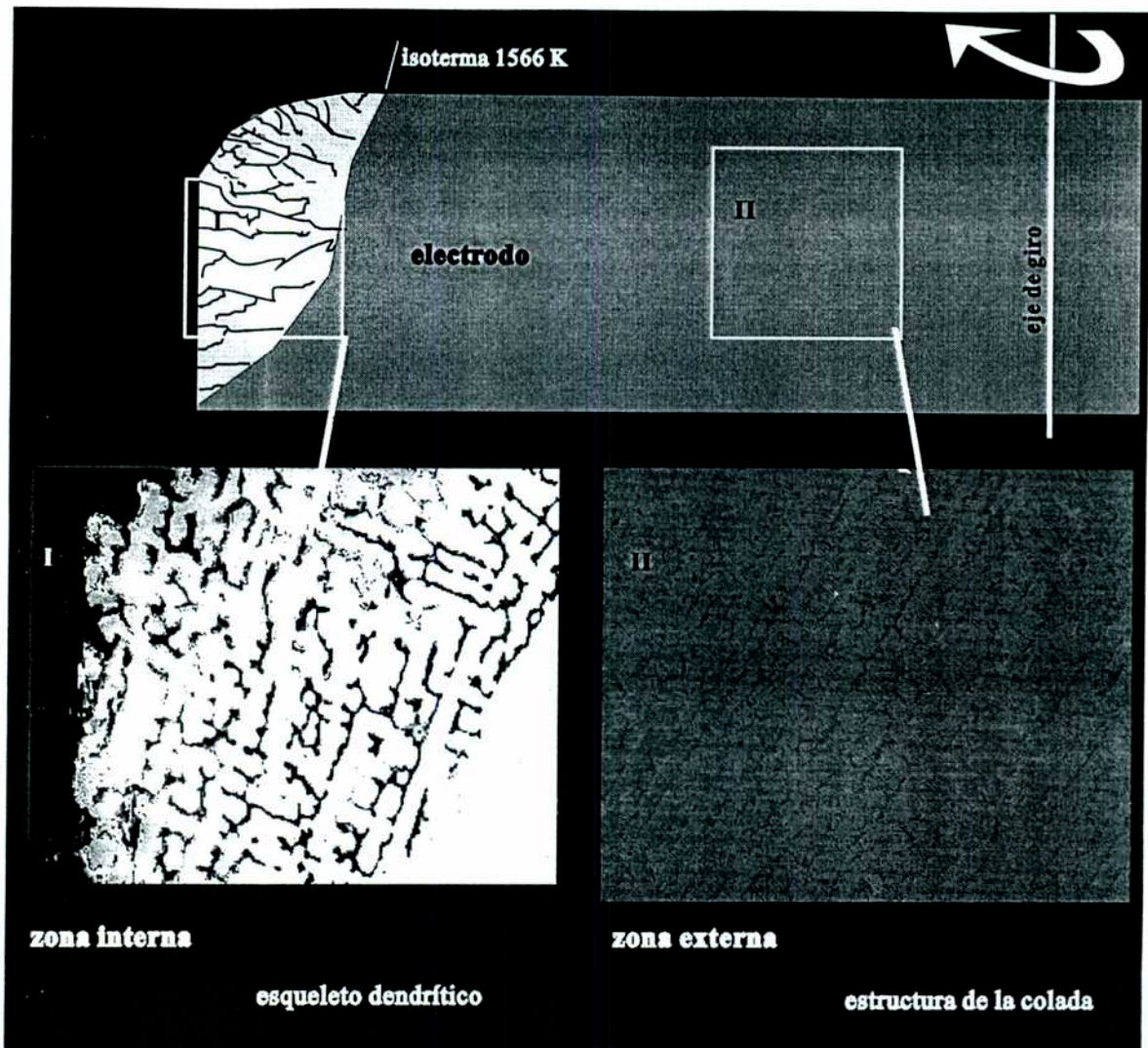


Figura 10.4: Borde del electrodo después del procesado, exhibiendo una zona externa I, de aleación parcialmente fundida con un "esqueleto dendrítico", y una zona interna II de material no fundido.



Figura 10.5: Borde del electrodo procesado mostrando el esqueleto dendrítico de la fase γ -Co, luego de la eyección del eutéctico interdendrítico. Micrografía SEM X 64.

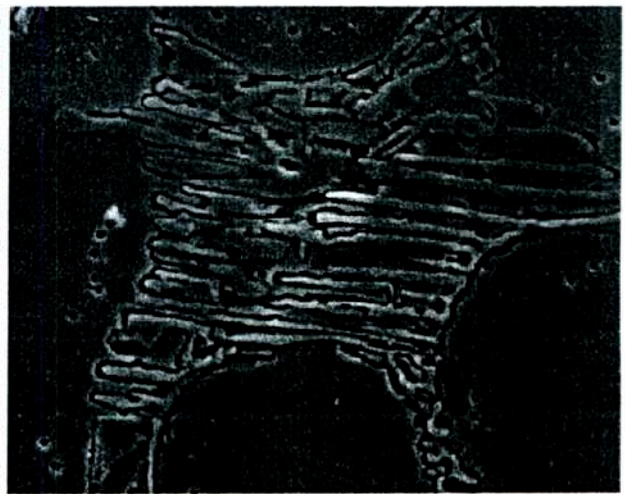


Figura 10.6: Microestructura del electrodo mostrando el eutéctico en la etapa inicial de su fusión. Micrografía SEM X 985.

10.4.2 Fases del material colado

El espectro de difracción de rayos X del material colado se muestra en la *figura 10.7*. Los cuatro picos medidos más intensos (de 25 a 100 %) son atribuidos al Co f.c.c. (ficha JCPDS 15-806 [PDF92]). Los desplazamientos medidos de los mismos, respecto a los del Co puro, son debidos a las distorsiones de la red al formarse una solución sólida [Mas70], en particular la fase γ -Co. El hecho que las intensidades relativas muestren cierta discrepancia con las correspondientes al Co está probablemente vinculado al efecto de textura en las partículas obtenidas del lingote¹⁵. El resto de picos no identificados podrían atribuirse al Cr y W dentro de la matriz de solución sólida.

La distancia interplanar obtenida (d) de una familia de planos de índices (h,k,l) permite obtener el parámetro de red de la estructura f.c.c. del γ -Co por medio de la relación [Mas70]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (10.1)$$

El valor medio del parámetro (ec. 8.1) resulta un 0.57 % mayor que el del Co puro (*tabla 10.1*) para las reflexiones más intensas ((1 1 1), (2 2 0) y (2 2 2)), menor que el reportado por Frenk (0.8%) para revestimientos por láser de *Stellite* [Fre93c]. Esto se corresponde a una expansión volumétrica (ec. 8.2) de la celda del Co de 1.72 % por disolución del Cr y W (*apéndice E*).

Por otra parte, picos asociados al óxido de cobalto (ficha JCPDS 9-402) no son detectados ni los correspondientes al Cr_7C_3 , (ficha JCPDS 36-1482), indicados por el microanálisis (*tabla 10.2*) y la microestructura característica (*figs. 10.3 y 10.6*), cuyas reflexiones más intensas (1 5 1) y (2 2 2) podrían estar enmascaradas por las de la solución sólida. Los demás picos no identificados podrían corresponder a la solución sólida formada.

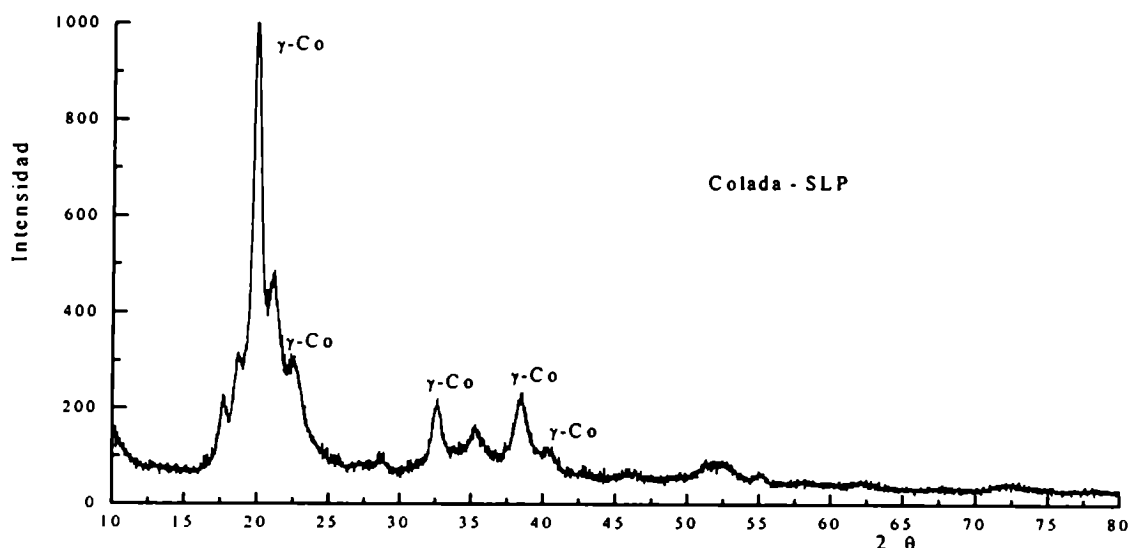


Figura 10.7: Espectro de rayos X de la aleación de colada.

¹⁵ Los polvos empleados fueron obtenidos como virutas por limado o torneado con herramientas duras, seguidos por un proceso de molienda. Esto puede aparejar la modificación de las intensidades de determinadas líneas del espectro por efecto de las deformaciones y tensiones residuales en las partículas.

Tabla 10.1: Fases y parámetros de red de la aleación colada.

Fase	Ficha JCPDS	Estructura	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Co	15-806	f.c.c.	3.5447		
γ -Co			3.565 $\pm$ 0.001		
Cr ₇ C ₃	36-1482	ortorómbica	0.70149	1.2153	0.45320

10.4.3 Tamaño y forma de los polvos atomizados

Las condiciones del proceso son tales que el 90 % de la masa de polvo está formada por partículas de tamaños comprendidos entre 20 y 160 μm (fig.10.8).

Dos tercios de las partículas, aproximadamente, son esféricas, mientras que el resto son alargadas y en forma de filamentos (fig. 10.9). El relieve superficial de la mayor parte de ellas es suave.

Tres tipos de partículas (denominadas A, B y C) fueron observados. El ataque químico progresivo de los polvos permite diferenciar sus microestructuras. Las partículas del tipo A son las más abundantes. Estas son forma esférica elipsoidal o en forma de bastón con superficies suaves ilustradas en el capítulo 5 en las fig.5.12 fig.5.13, respectivamente. Las partículas de los tipos B y C tienen características distintas analizadas más adelante.

Esta morfología es similar a la observada en polvo de una aleación *Stellite* hipo-eutéctica obtenidas por atomización gaseosa [Mat85].

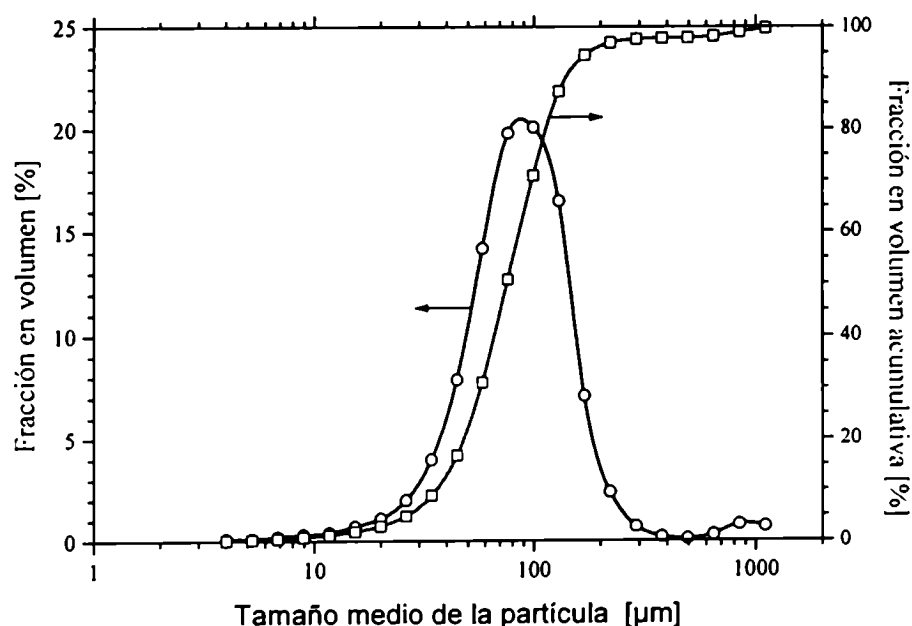


Figura 10.8: Distribución de tamaños de partículas típica de polvos atomizados por el proceso PREP (para esta muestra fue empleado un electrodo de 60 mm. de diámetro girando a 530 r.p.s. bajo una descarga de plasma de nitrógeno de 6 KVA de potencia).

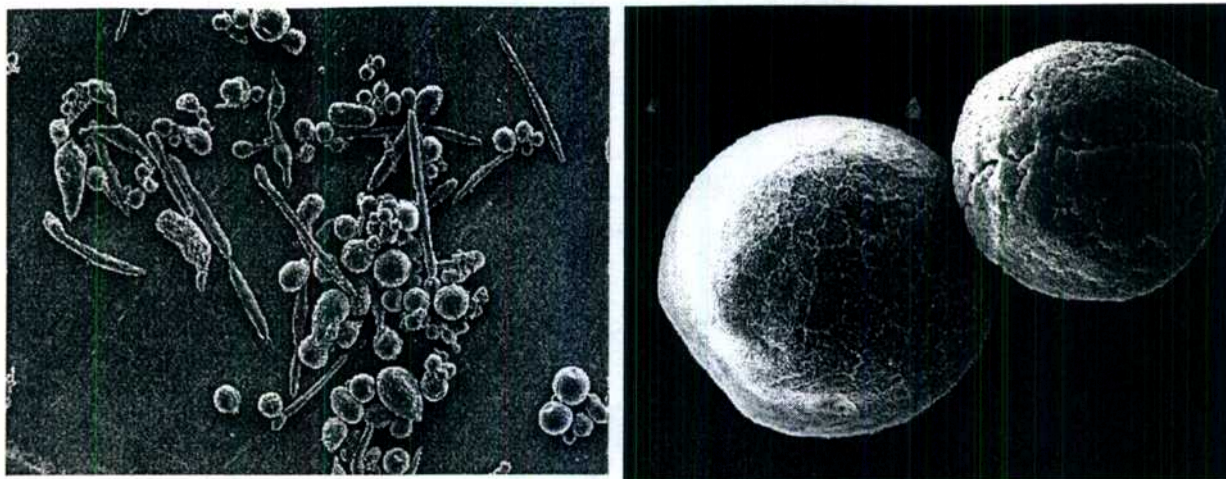


Figura 10.9: Micrografías SEM mostrando el aspecto general de las partículas atomizadas sin tamizados previo (a la izquierda) a 30 X. Detalle de la superficie de las partículas esféricas (imagen de la derecha) a 378 X.

10.4.4 Segregación de los polvos

La estructura de las partículas del tipo A puede ser revelada después de un ataque químico intenso. Éstas tienen una microestructura fina de dendritas primarias de γ -Co con segregación en los espacios interdendríticos (figs. 10.10).

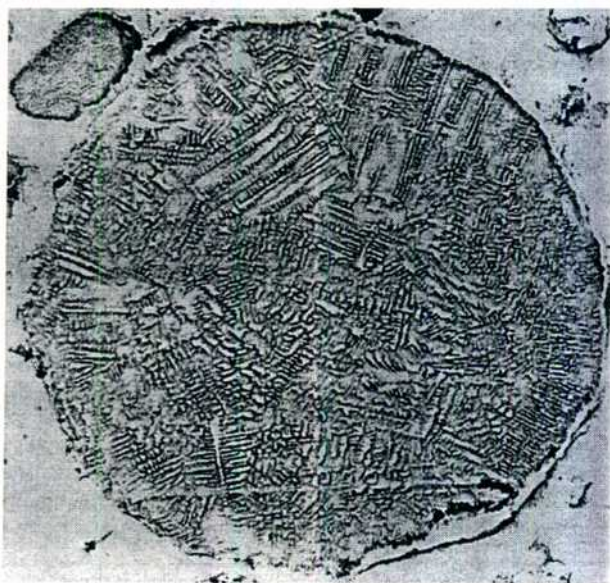


Figura 10.10: Microestructura "dendrítica" de una partícula del tipo A de 116 μm , sometida a ataque químico severo. La estructura está compuesta por dendritas primarias de la solución sólida de γ -Co con eutéctico interdendrítico (γ -Co y carburos M_7C_3). Las diferentes direcciones de crecimiento dendrítico definen a los granos de la partícula "policristalina". Micrografía SEM digital negativa.



Figura 10.11: Microestructura "dendrítica" de una partícula del tipo B de 80 μm . La estructura está compuesta por dendritas primarias de la solución sólida de γ -Co con eutéctico interdendrítico (γ -Co y carburos M_7C_3). Las dendritas primarias han crecido en una sola dirección en esta partícula "monocristalina". Micrografía SEM digital negativa.

El ataque electroquímico severo permite la disolución de las dendritas de γ -Co dejando un esqueleto de carburos de cromo (como se verá más adelante) responsables de la dureza de la aleación de Co (a la izquierda de *fig. 10.12*).

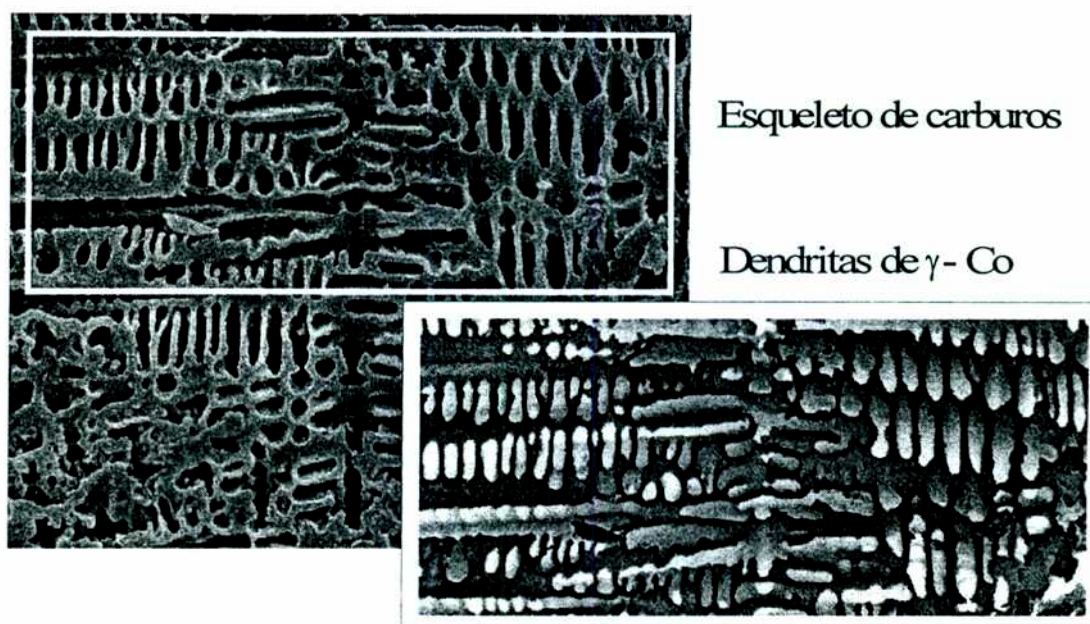


Figura 10.12: Esqueleto de carburos de Cr en una parte de una partícula (de 28 μm de ancho), sometida a un ataque electro-químico severo (izquierda). Aspecto de las dendritas de γ -Co obtenidas como complemento de la imagen previa (derecha). Micrografías SEM digitales positiva (izquierda) y negativa (derecha).

La estructura de solidificación (a la derecha de la *fig. 10.12*) es similar a aquella denominada *dendrítica* por Duflos [Duf82]. La estructura puede ser policristalina, es decir constituida por granos con orientaciones cristalográficas distintas, definidas por las direcciones de crecimiento dendrítico (*fig 10.10*). También es posible encontrar ejemplares de partículas *monocristalinas*, con una sola dirección de crecimiento dendrítico, en partículas menores a 80 μm (*fig 10.11*).

Las partículas del tipo *B* son casi esféricas con superficies rugosas (*fig.10.16*). Su estructura es discernible con un ataque ligero, resultando no dendrítica y similar a la denominada por Duflos como *celular* (*fig.10.13*) y *microcristalina* (*fig.10.14*) [Duf82].

Las partículas del tipo *C* exhiben formas muy irregulares (*fig. 10.16*). Ellas tienen microestructuras más gruesas que las partículas de los tipos A y B y parecen fragmentos desprendidos del electrodo.

10.4.5 Composición química del material colado y del polvo

El análisis químico del material colado, detallado en la *tabla 10.2*, muestra que la concentración del Co, Cr y W es muy próxima a la nominal. En cambio, el carbono registra la merma mayor luego de varias refusiones y coladas¹⁶.

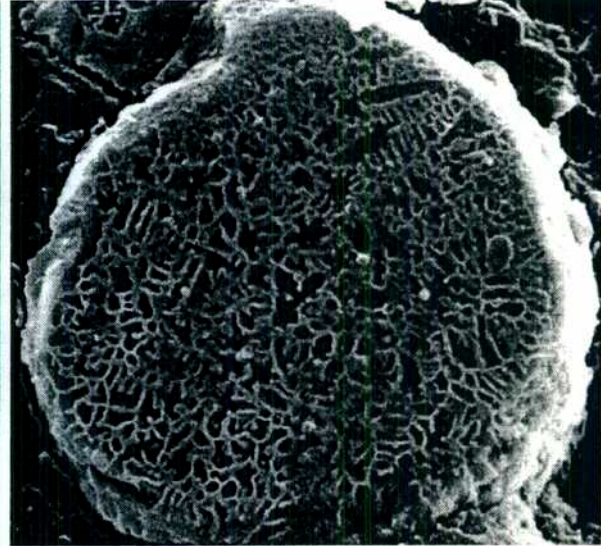
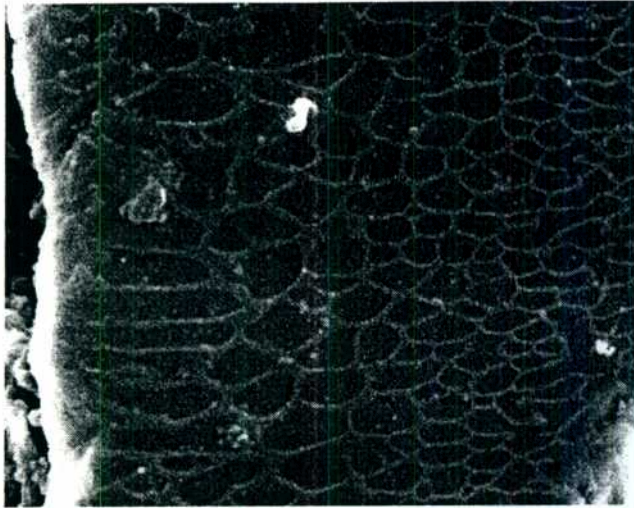


Figura 10.13: Detalle de la microestructura "celular" de una partícula del tipo B, revelada después de un ataque químico ligero. El área exhibida, de 30 µm de ancho, contiene "celdas" (de 1,7 a 7 µm de longitud) constituidas por una matriz de la solución sólida γ -Co remarcadas por el eutéctico (carburos del tipo M_7C_3 y fase γ -Co). Micrografía SEM digital.

Figura 10.14: Estructura "microcristalina" de una partícula del tipo B de 45 µm, constituida por una matriz de la solución sólida γ -Co con eutécticos dispersos (carburos del tipo M_7C_3 y fase γ -Co). Micrografía SEM digital.

Tabla 10.2: Análisis por microsonda electrónica de los polvos y del electrodo, análisis químico del electrodo y composiciones de acuerdo al diagrama de fases (% en peso) [Fre93a].

	Co	Cr	W	C
Partículas tipo A [#]	69.5±1.3	24.2±1.1	4.3±0.3	2.0±0.6
Partículas tipo B [#]	53.0±2.0	36.0±1.4	5.6±0.2	5.4±0.9
Fase γ -Co primaria	69.5±0.7	26.0±0.3	4.0±0.2	1.3±0.8*
Carburo ⁺	14.8±0.3	73.3±0.5	3.8±0.2	7.6±0.8*
aleación colada [^]	66.4±0.1	28.4±0.1	4.3±0.1	0.84±0.01
γ -Co +	74	21.6	4.4	0
Carburo +	12	74	5	9
Eutéctico +	56.1	36.7	4.6	2.6

[#] Área barrida de 8 µm x 8 µm. * Calculado por diferencia 100%-concentraciones de Co, Cr y W. + Composiciones del diagrama de fases [Fre93a] ^ Análisis químico

¹⁶ Este parámetro es el más complejo de controlar debido a la oxidación provocada por el vapor de agua retenido en los moldes y en el Argón empleado.

La segregación en los polvos, descrita en la sección previa, fue confirmada por los análisis de microsonda electrónica. Así, las partículas A tienen una composición próxima a las dendritas primarias del electrodo (*tabla 10.2*). En cambio, las partículas B tienen composiciones próximas al eutéctico (56.1Co-36.7Cr-4.6W-2.6C) del sistema cuaternario Co-Cr-W-C [Fre93a, Fre93b].

10.4.6 Distribución de fases en las partículas

La estructura del espectro de difracción de rayos X de los polvos atomizados es similar a la correspondiente al material colado (*fig. 10.15*). La mezcla de las partículas A, B y C contiene los picos más intensos, atribuidos la solución sólida γ -Co, y otros que podrían asociarse al carburo de Cr, Cr_7C_3 (ficha JCPDS 36-1482). Esta fase no fue encontrada en el lingote pues los picos tienen un ancho considerable para realizar una identificación confiable.

El resto de los picos no identificados, como ocurre en el material colado, pertenecen probablemente al carburo y a los elementos Cr, W y C en la solución sólida de Co. La comparación de los espaciados d del Co y de la solución γ -Co demuestra una expansión del parámetro de red (*tabla 10.3*) por efecto de la solubilización del Cr y W [Mas70].

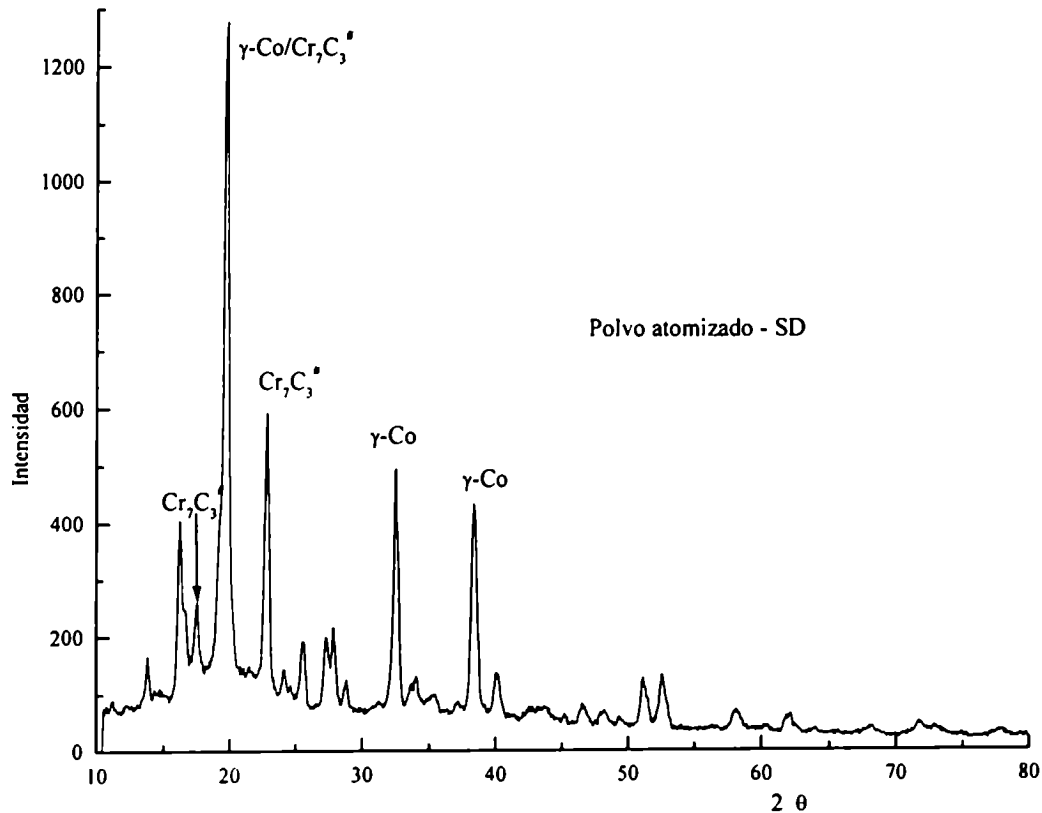


Figura 10.15: Espectro de rayos X de la aleación atomizada (fase probable).

Tabla 10.3: Parámetros de red obtenidos de la solución sólida γ -Co comparados con los del Co en el polvo obtenido por atomización.

Pico	2- θ	$d_{\gamma\text{-Co}}$ [Å]	$I_{\gamma\text{-Co}}$ [rel]	d_{Co} [Å]	I_{Co} [rel]	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1.	19.700	2.0730	100.00	2.047	100	1 1 1	3.591	3.96
2.	22.800	1.7942	45.12	1.772	40	2 0 0	3.588	3.71
3.	32.450	1.2692	39.65	1.253	25	2 2 0	3.589	3.79
4.	38.300	1.0810	33.88	1.069	30	3 1 1	3.585	3.45

En las muestras en polvo no presentan óxidos que pudieran ser detectados por los análisis de difracción de rayos X. Tampoco, fueron observados en las partículas sometidas a la corrosión ambiente por un intervalo mayor a un año. El espectro característico de una muestra sometida a intensa corrosión superficial luego de transcurrido un año no revela diferencias respecto al espectro original de la *fig. 10.15*. Esta verificación no invalida la formación de óxidos superficiales, tal como fueron observados por SEM en aleaciones *Stellite* obtenidas por atomización gaseosa [Duf82, Mat85].

10.5 Discusión

La segregación observada en los polvos puede ser atribuida al mecanismo de fusión y eyección centrífuga no simultánea de las dendritas primarias y eutéctico interdendrítico, que ocurre en esta aleación de rango amplio de solidificación.

Los fundamentos de este modelo de segregación se presentan a continuación.

El calor generado por el plasma durante el proceso de atomización establece un gradiente radial de temperatura en el electrodo. Este gradiente origina dos zonas concéntricas de estructuras diferentes. La zona externa está parcialmente fundida (zona pastosa), mientras que la zona interna permanece sólida (*fig. 10.16*).

La zona pastosa tiene una composición próxima a Co-28Cr-4.5W-1.1C (% en peso), ubicada sobre una sección casi binaria del sistema Co-Cr-W-C, como fue analizado en la sección 9.2 del capítulo anterior (*fig. 9.3*). Entonces, esta zona está comprendida entre las isoterms del líquido, T_L (1660 K), y del eutéctico, T_E (1572 K) (*fig. 9.3*) [Che93, Fre93a]. Por ende, el líquido de composición casi eutéctica coexiste con el sólido de composición próxima a la solución γ -Co en el rango de solidificación ($T_L - T_E$) de 88 °K. Sin embargo, las fracciones exactas de cada fase no pueden determinarse a partir de la regla de la palanca, válida solo para sistemas binarios [Sha92]. El método adecuado de cálculo lo proporciona el modelo de Scheil [Fle74, Bil96]. Frenk, utilizando este modelo y el diagrama de fases calculado, obtiene la fracción de sólido f_S (correspondiente a la matriz de γ -Co) igual a 64 %, a una temperatura levemente superior a la eutéctica ¹⁷ (1574 °K) [Fre93c] (*fig. 10.16*).

¹⁷ La dificultad del cálculo reside en el ajuste de los coeficientes de partición con la temperatura, empleados en la ecuación de Scheil, cosa que no ocurre en las aleaciones binarias.

La separación de fases es producida por el giro del electrodo, cuando el líquido de composición eutéctica o casi eutéctica es eyecctado desde la zona externa dejando el esqueleto de dendritas de γ -Co, como se ilustra en la *fig. 10.17*.

Existe un antecedente de segregación en una aleación base cobalto similar, denominada *Celcit 40*¹⁸, atomizada por el proceso PREP industrial y atribuida a la fusión prematura de los carburos eutécticos que se separan del electrodo [Jäg86].

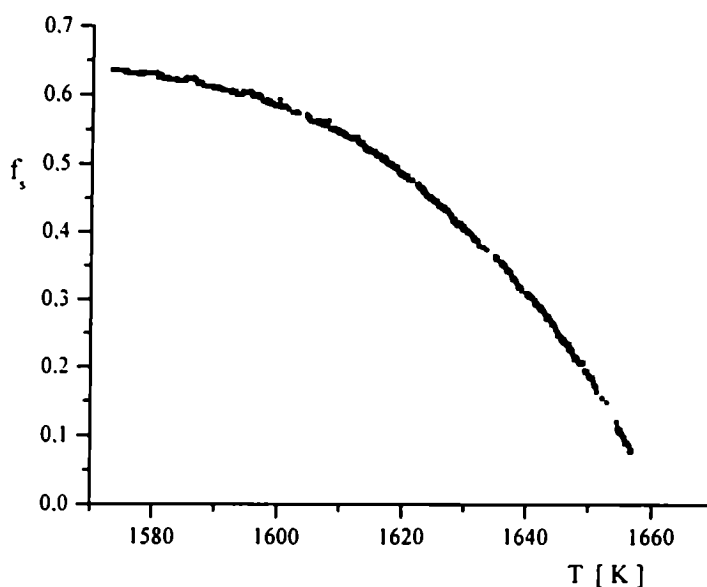


Figura 10.16: Evolución de la fracción en volumen de sólido con la temperatura obtenida a partir del diagrama de fases del sistema (*fig. 8.3*) empleando el modelo de Scheil [Fre93c].

El fenómeno descrito puede comprenderse mejor por analogía con la refinación centrífuga¹⁹, estudiada por Singleton en una aleación de Al-Si [Sin71]. El autor determina que la fracción de volumen de sólido (f_s) mínima, para retener el esqueleto sólido, es próxima al 10 % (a aceleraciones de 100 g). En cambio, la f_s máxima para permitir un flujo eficiente de líquido interdendrítico a través del medio poroso (esqueleto dendrítico) es 80% aproximadamente.

Los argumentos anteriores llevan a la conclusión que a las aceleraciones con que opera el equipo PREP (comprendidas entre $15 \cdot 10^3$ y $30 \cdot 10^3 \text{ g}^{20}$) ocurrirá seguramente el flujo interdendrítico de líquido eutéctico en el *Stellite*. Además, el modelo de segregación propone que las partículas del tipo B son gotas solidificadas de líquido interdendrítico, y las de tipo A son gotas solidificadas de dendritas primarias. También, esto es consistente con las dimensiones de los canales (espacios dejados por el eutéctico) expulsado durante el centrifugado, y del esqueleto del electrodo (de dendritas de γ -Co) son similares a las de las partículas B y A respectivamente (*fig. 10.17*).

¹⁸ *Celcit 40* es una aleación Co 28Cr-3.5Mo-1.5C-0.5Si

¹⁹ El procedimiento es empleado para separar la aleación eutéctica del resto de la aleación, logrando un control de la composición muy bueno.

²⁰ La aceleración centripeta es $(2\pi f)^2 r$ (con $r \in [2,3] \cdot 10^{-2} \text{ m}$ y $f \in [430,530] \text{ s}^{-1}$).

Por otra parte, los resultados de microanálisis están en acuerdo razonable con el diagrama de fases, a pesar de la dificultad en la determinación de un elemento liviano (C) en una matriz de elementos pesados (Co, Cr y W) [Hei86].

La segregación observada en el polvo no debería ser exclusivamente atribuida a la atomización PREP. Partículas de *Stellite 6* producidas por atomización gaseosa exhiben estructuras similares a las observadas en el presente trabajo [Duf82]. Este hecho sugiere que la segregación puede tener lugar en la atomización gaseosa, donde las aceleraciones de metales líquidos son elevadas. En este sentido, Mehrabian *et al.* observaron la segregación en polvos de una aleación hipo-eutéctica con un rango de solidificación amplio (Sn-15Pb % en peso) obtenida por atomización gaseosa a partir de una masa semi-sólida altamente fluida [Meh74].

10.6 Conclusiones

Más de un 90 % de las partículas obtenidas tienen tamaños comprendidos entre 20 y 160 μm y superficies suaves. Las diferencias de microestructuras de solidificación (dendrítica, celular y microcristalina) y la composición química observadas señalan la presencia de un mecanismo de segregación que opera a grandes aceleraciones centrífuga durante la atomización con el proceso PREP.

El mecanismo propuesto es la fusión y eyección centrífuga no simultánea de las dendritas primarias y eutéctico interdendrítico, que ocurre en esta aleación de rango amplio de solidificación. También este fenómeno probablemente ocurre durante la atomización gaseosa, y debe considerarse en los procesos de producción en que interese la alta uniformidad del polvo atomizado.

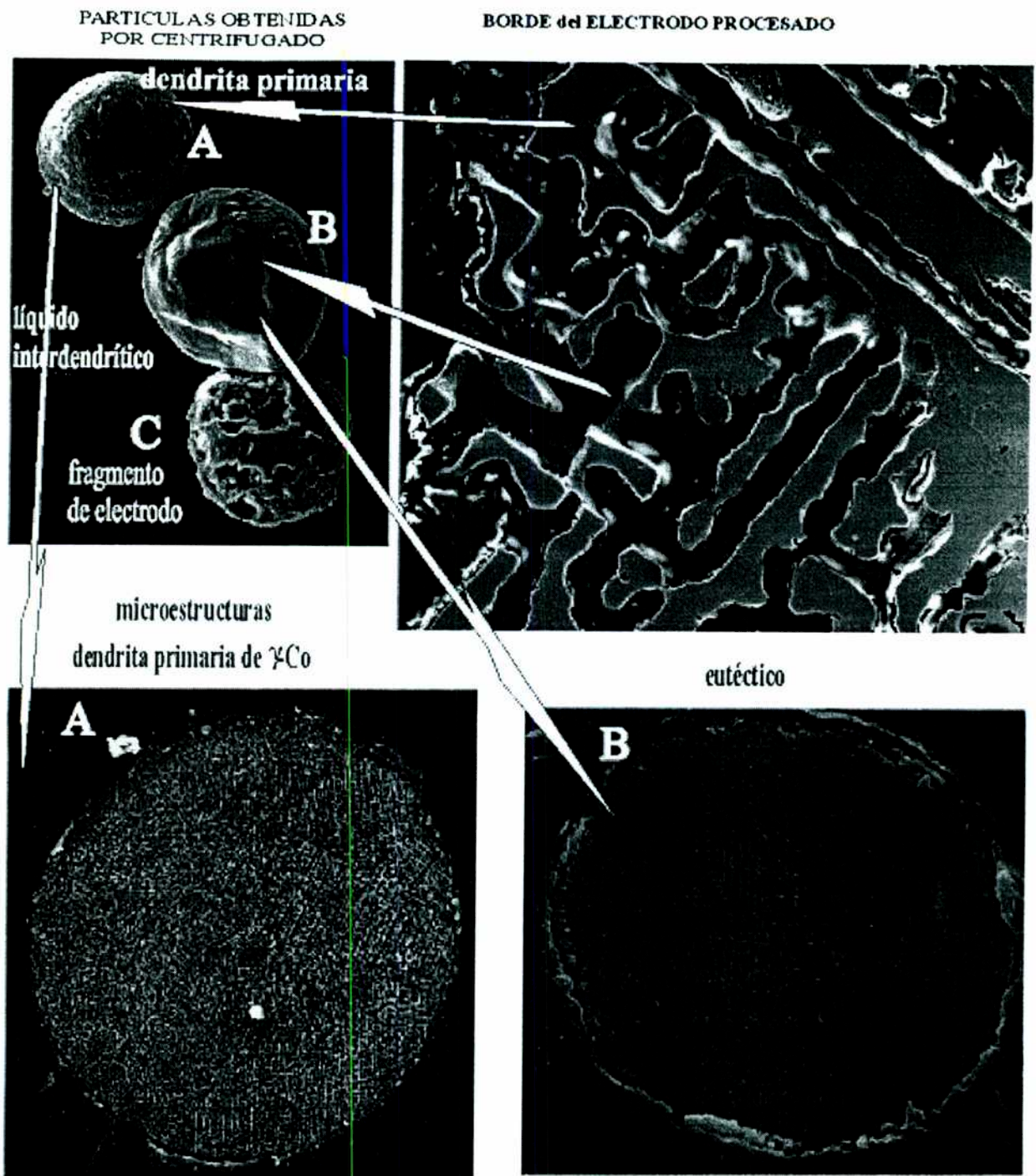


Figura 10.17: Microestructuras producidas por efecto el centrifugado, durante la atomización con el proceso PREP, de una aleación hipo-eutéctica (Co-28Cr-4.5W-1.1C, in wt. %). En la figura superior derecha se exhibe el esqueleto dendrítico, solución sólida γ -Co, correspondiente a una región de 485 μm de ancho sobre el borde del electrodo. En cambio, a la izquierda se aprecia el aspecto superficial de los tres tipos de partículas atomizadas, denominadas A, B, C (de 70-80 de diámetro). Por otro lado, en la parte inferior se muestran las microestructuras de las partículas A (de 116 μm) y B (de 55 μm). Las del tipo A sometidas a pulido electroquímico, exhiben una estructura constituida por dendritas de γ -Co con un eutéctico interdendrítico (γ -Co y carburos de Cr_7C_3). Estas partículas son gotas solidificadas de las dendritas primarias. En cambio, la microestructura de las partículas tipo B son gotas solidificadas de líquido interdendrítico (figura derecha inferior).

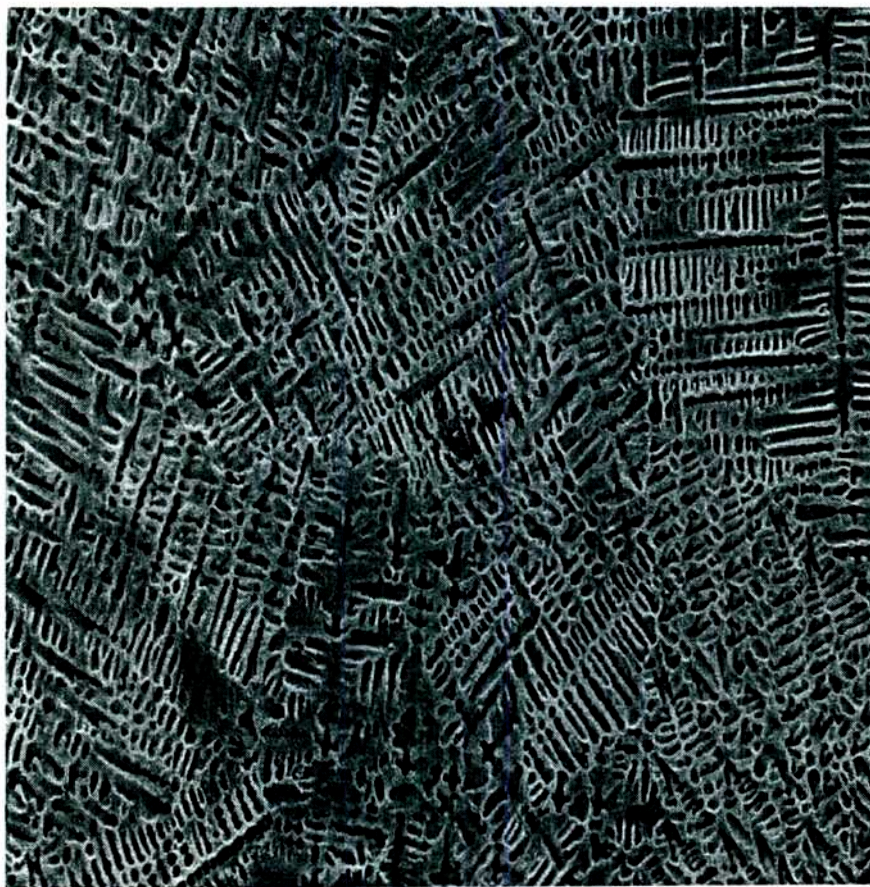
10.7 Referencias

- [Ant83] Antony, K.C., *J. Metals*, Febrero 52-60 (1983).
- [ASM72] American Society for Metals, *Microstructure of Wrought Heat Resisting Alloys*, en *Metals Handbook*, 8^{va} edición., Vol.: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 175 (1972).
- [ASM84] American Society for Metals, *Hardfacing*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edición, Vol. 6: *Welding, Brazing and Soldering*, ASM, Metals Park, Ohio, 771-803 (1984).
- [Ant83] Antony, K.C. *Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys*, *J. Metals*, Febrero 52-60 (1983).
- [Ata89] Atamert, S. y H.K.D.H. Bhadeshia. *Comparison of the Microstructure and Abrasive Wear Properties of Stellite Hardfacing Alloys Deposited by Arc Welding and Laser Cladding*, *Metall. Trans.* **20A**, 1037-1054 (1989).
- [Bak92] Baker, H. *Introduction to Alloy Phase Diagrams*, en *Metals Handbook*, 8^{va} edición., Vol. 3 *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 1-29 (1992).
- [Bil96] Biloni, H. y W.J. Boettinger. *Solidification* en *Physical Metallurgy*, editado por R.W. Cahn y P. Haasen, 4^{ta} edición., North-Holland, Amsterdam, 669-842 (1996).
- [Cib97] Ciba-Geigy: *Resinas para Herramental*, publicación n° 24935/e (1995).
- [Cro90] Crook, P. *Cobalt and Cobalt Alloys*, en *Metals Handbook*, ^{na} edición, Vol. 2: *Properties and Selection: Non-ferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM, Metals Park, Ohio, 446-454 (1990).
- [Che93] Chevalier, P.Y., E. Fischer, A. Marbeuf, A. Frenk, C. Vahlas y G. Cenerino. *Interest of thermochemical data bases linked to complex equilibria calculation codes for practical applications*, *J. Chim. Phys.* **90** (1993) p.p. 281-293.
- [Del90] Deloro. *Catalogo Deloro Stellite, Produits et Services* (1990).
- [Duf82] Duflos, F., y J.F. Stohr. *Comparison of the quench rates attained in gas-atomized powders and melt-spun ribbons of Co- and Ni-base superalloys: influence on resulting microstructures*. *J. Mater. Sci.* **17**, p.p. 3641-3452 (1982).
- [Feu89] Feurer, U. y R. Wunderlin. *Fundamentals of Solidification*, editado por W. Kurz y D.J. Fisher, *Trans. Tech*, Aedermannsdorf, Switzerland, 3^{ra} edición, 257-259.(1989).
- [Fle74] Flemings, M.C. *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York, 34, 160 (1974).
- [Fre91] Frenk, A., y W. Kurz, *Formation des Microstructures dans les Traitements dans Les Traitements Laser*, en *Laser de Puissance et Traitements des Matériaux*, Vannes editor, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausana, Suiza) cap. 10, 194-216 (1991).
- [Fre93a] Frenk, A., y W. Kurz. *High Speed Laser Cladding: Solidification Conditions and Microstructure of a Cobalt-Based Alloy*, *Mater. Sci. Eng.* **A173** p.p. 339-342 (1993).
- [Fre93b] Frenk, A., N. Henchoz y W. Kurz, *Z. Metallkd.* **84**, 886-892 (1993).
- [Fre93c] Frenk, A. *Recouvrement Par Laser: Microstructure et Comportement en Frottement D'un Alliage a Base de Cobalt*, These 1101 (1992), Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suiza (1993).
- [Fre94] Frenk, A. y W. Kurz, *Wear* **174**, 81-91 (1994).
- [Hei86] Heinrich, K.F.J. y D.E. Newbury. *Electron Probe X-Ray Microanalysis* en *Metals Handbook*, 9^{na} edición, Vol. 10: *Materials Characterization*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 516-535 (1986).
- [Hoa92] Hoadley, A.F.A y M. Rappaz, *Metall. Trans.* **23B**, 631-642 (1992).
- [Ish90] Ishida, K., T. Nishizawa, *Bullitin of Phase Diagrams* **11** (4) 357-370 (1990).
- [Ish91] Ishida, K., T. Nishizawa, *J. Phase Equilibria* **12** (4) 417-424 (1991).
- [Jäg86] Jäger, H., J. Stamberger, F. Heinemann y B. Hribernik, *Powder Particle Formation Phenomena Observed in Prep and Gas Atomization*, en *Conf.: Horizons in Powder Metallurgy*, Dusseldorf, 7-11 July 1986, Verlag Schmid, Freiburg, 65-70 (1986).
- [Jon84b] Jones, H. *The status of rapid solidification of alloys in research and application*, *J. Mater. Sci.* **19**, 1043-1076 (1984).
- [Kea79] Kear, B.H., P.R. Holiday y A.R. Cox: *On the Microstructure of Rapidly Solidified IN-100 Powders* *Metall. Trans.* **10A**, 191-197 (1979).

- [Klar 84] Klar, E. *Atomization en Metals Handbook*, 9^{na} edición, Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio 26-39 (1984).
- [Kul84] Kulkarni, K.M. and V. Anand, *Metals Powders Used for Harfacing*, en *Metals Handbook*, 9th de., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 823-836 (1984).
- [Lev82] Levi, C.G., y R. Mehrabian, *Heat Flow During Rapid Solidification of Undercooled Metal Droplets*, Metall. Trans. 13A (1982) 221-234.
- [Mao92] Mao, X., H. Fu, A. Frenk y W. Kurz, en el libro de Conferencias del Congreso *The First Pacific Rim International Conference on Advanced Materials PRICN-1*, Hangzhou (China) 1-5 (1992).
- [Mas70] Massalski, T. B. *Structure of Solid Solutions en Physical Metallurgy*, editado por R.W. Cahn y P. Haasen, 2^{da} edición., North-Holland, Amsterdam, 159-228 (1970).
- [Mat85] Matei, G., E. Bicsak y G. Lindemann. *Morphology and Structure of an Inert Gas Spray Powdered CoCrWC- Alloy*, Pract. Met. 22, 124-134 (1985).
- [Meh74] Mehrabian, R., D.R. Geiger y M.C. Flemings, Metall. Trans. 5, 785-787 (1974).
- [Meh82] Mehrabian, R., *Rapid Solidification*, Intern. Metals Reviews 27 (1982) 185-208.
- [Ozo94] Ozols, A, y H. Sirkin, *Desarrollo de un equipo para la producción de polvos metálicos*, a Anales de la AFA (1994).
- [Ozo95] Ozols, A., E.E. Vicente y H.R. Sirkin, *Atomization of a Cobalt-based Alloy by Plasma Rotating Electrode Process*, en *Proceedings of European Conference on Advanced PM Materials*, Birmingham (Reino Unido), 23-25 Octubre 1995, editado por EPMA (European Powder Metallurgy Association), Shrewsbury, 478-483 (1995).
- [PDF92] *Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases*, compilado y editado por Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia (1992).
- [Pio87] Piowonka, T.S. and M.C. Flemings, Metall. Trans. 236, 1157-1165 (1966). 22- Poirier, D.R. Metall. Trans. 18B, 245-256 (1987).
- [Pru88] Pruit, T.J. and M.J. Hanslits, *Cobalt-Base Alloys*, en *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 15: *Casting*, ASM International, Metals Park, Ohio, 811-814 (1988).
- [Rob84] Roberts, P.R. *Rotating Electrode Process en Metals Handbook*, 9th edn., Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio 39-42 (1984).
- [Ros95] Pulvi Metalúrgica Rossi, *Insertos Código Iso*, folleto (1995).
- [San94] Sandvik, *Herramientas para torneear Cromant 93/94*, Catálogo de Coromat Capto 576 (1994).
- [Sha92] Shackelford, J. F. *Introduction to: Materials Science for Engineers*, 3^{ra} edición Macmillan 217-229 (1992).
- [Sin71] Singleton, O.R. and G.C. Robinson, Jr., *J. Inst. Metals* 99, 155-159 (1971).
- [Sch97] Schatt, W. y Wieters Klaus-Peter. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*, European Powder Metallurgy Association (editores) Bellstone (Reino Unido) (1997).
- [Tri94] Trivedi, R. y W. Kurz, "Dendritic Growth", *Int. Mat. Rev.* 39 (1994).
- [Ven90] Venkatraman, M., J.P. Neuman, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (2) 152-159 (1990).
- [Wes72] West R.C. ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd edn., CRC, Cleveland, Ohio (1971-1972).
- [Zdu86] M. Zdujic, M. Sokic, V. Petrovic and D. Uskokovic, *The study of properties and cooling rates of steel powders obtained by rotating electrode process". Powder Metall. Intern.* 18 (5) (1986) 325-329.

Capítulo 11

ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN DE PARTÍCULAS



Capítulo 11 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN DE PARTÍCULAS

Otro aspecto de las partículas atomizadas es su microestructura de solidificación, observable tanto externamente como en secciones transversales.

La textura y la naturaleza fractal de las microestructuras de solidificación se examinaron con el objeto de caracterizar los polvos obtenidos por atomización centrífuga. Ambas propiedades, están fuertemente relacionadas con la transferencia de calor y masa, (analizados en los *capítulos 5 y 6* respectivamente) que ocurre a distintas escalas durante la solidificación de las aleaciones atomizadas. La textura se cuantifica usando imágenes digitales obtenidas con microscopía electrónica de barrido en muestras de partículas de *Stellite 6* (Co-28Cr-4,5W-1,1C, en % en peso) y *Femanal* (Fe-34Mn-13.4Al-1.1C, en % en peso), sometidas a electropulido y estudiadas estructuralmente en los *capítulos 7-10*.

Por otro lado, se calcula la dimensión fractal correspondiente a la topología de las muestras a partir de los patrones de brillo de las imágenes digitales empleando una técnica denominada método del variograma. Los valores obtenidos muestran una rugosidad superficial caracterizada por la dimensión fractal igual a 2,3 para ambas aleaciones, sobre escalas de longitud menores a 1 μm . Sin embargo, a escalas mucho mayores, la textura exhibe una estructura multiperiodica que depende de las propiedades termofísicas de las aleaciones y de las condiciones de solidificación. Además, se utiliza un parámetro invariante bajo rotaciones para caracterizar dicho comportamiento.

11.1 Introducción

La caracterización de las microestructuras generadas por diferentes procesos físicos (difusión térmica y difusión de solutos) puede ser abordada por medio de métodos estadísticos. En particular, el análisis presentado aquí provee un camino para la metalografía cuantitativa de las microestructuras, la que es complementaria de la descripción hecha con otros parámetros convencionales (fracciones de fases, diámetros de fase o espaciado característico).

El estudio de la microestructura de la superficie en partículas atomizadas puede hacerse considerando dos escalas de longitud. La primera (escala sub-micrométrica) está asociada con la rugosidad superficial y con fenómenos de la dinámica no-lineal o la física del caos, mientras que la segunda (escala micrométrica) refleja la textura, desarrollada en los procesos de solidificación. Las características de textura y rugosidad del material producido pueden ser cuantificadas en algunos casos y solo caracterizadas cualitativamente en otros con la ayuda de análisis de imágenes. Las imágenes digitales obtenidas por medio del *SEM* pueden reproducir la topografía superficial, representada por su distribución

de niveles de brillo. Así, el procesamiento de imágenes ofrece un camino alternativo para caracterizar la microestructura de polvos.

La rugosidad superficial puede describirse por medio de los *fractales*, término acuñado por Mandelbrot [Man85]. *Fractal* es una clase de función matemática que permite construir un conjunto para el cual la dimensión es estrictamente mayor que la dimensión topológica [Pen84]. La mayoría de los fractales observados en la naturaleza, conocidos como *fractales Brownianos*, son el resultado de procesos físicos complejos, todavía poco comprendidos; los que modifican aleatoriamente la morfología de la materia [Fed88]. En metalurgia, el análisis fractal se aplica a fractura de superficies, dislocaciones, bordes de granos [Hom89], crecimiento de microestructuras dentríticas [San95], etc. El grado de desorden o de rugosidad puede ser cuantificado por su *dimensión fractal* D . El valor de D varía entre 2 y 3 y puede ser calculado por varios métodos, dependiendo de la forma particular en que se lleve a cabo el examen topográfico de la superficie.

Particularmente, el presente trabajo evalúa la superficie por medio de una técnica basada en el *método de variogramas VM* [Bur81].

Los periodos característicos están presentes a una escala de longitud del micrón, orden de dominio de las microestructuras de solidificación. Esto es consecuencia de la velocidad de solidificación (τ) de las propiedades termofísicas de la aleación y de los mecanismos de transferencia de calor y masa involucrados. Las longitudes características del régimen de crecimiento dentrítico pueden ser cuantificadas por el espaciado primario y secundario, λ_1 y λ_2 , de los respectivos brazos dentríticos. Ambas magnitudes están vinculadas con τ por una relación empírica ($\lambda \propto \tau^b$, donde b es una constante que depende de la aleación considerada) [Kur92].

El propósito del presente trabajo es evaluar los parámetros que caracterizan respectivamente la estructura de polvos metálicos en escala micrónica y la sub-micrónica, producidos por atomización con ayuda de imágenes digitales obtenidas con SEM.

11.2 Procedimiento Experimental

Se analizaron las aleaciones *Stellite 6* (Co-28Cr-4.5W-1.1C, en % de peso) y *Femanal* (Fe-31.6Mn-13.4Al-0.48C-0.17Si, en % de peso) producidas por atomización centrífuga con el equipo descrito en el capítulo 4.

Se prepararon muestras de los polvos para su examen metalográfico. Las microestructuras se estudiaron con SEM en un equipo *Philips 505*, operando a un potencial de 25 KV y con un diámetro de haz de electrones de 50 nm.

Las imágenes empleadas fueron digitalizadas a 512x512 píxeles, un formato de 256 niveles distintos de brillo y con filtrado de ruido (figs. 11.1 y 11.2). Finalmente se las procesó para obtener los valores de la

varianza V para diferentes pixeles o pasos S , siendo el proceso repetido en dos direcciones ortogonales, para evitar una influencia de la anisotropía en el cálculo [Bon96].

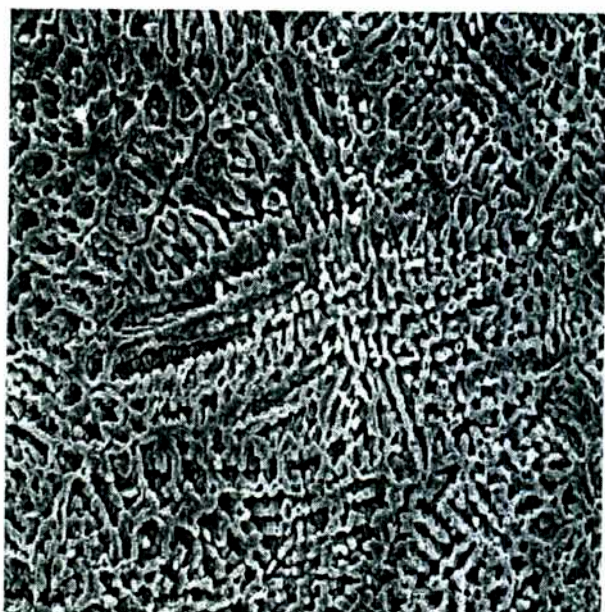


Figure 11.1: Detalle de la microestructura de una partícula de $190\ \mu\text{m}$, correspondiente a una aleación de Femanal (Fe-31.6Mn-13.4-0.48C-0.17Si, % en peso), compuesta de dentritas austeníticas en una matriz de ferrita. Micrografía SEM X 600.

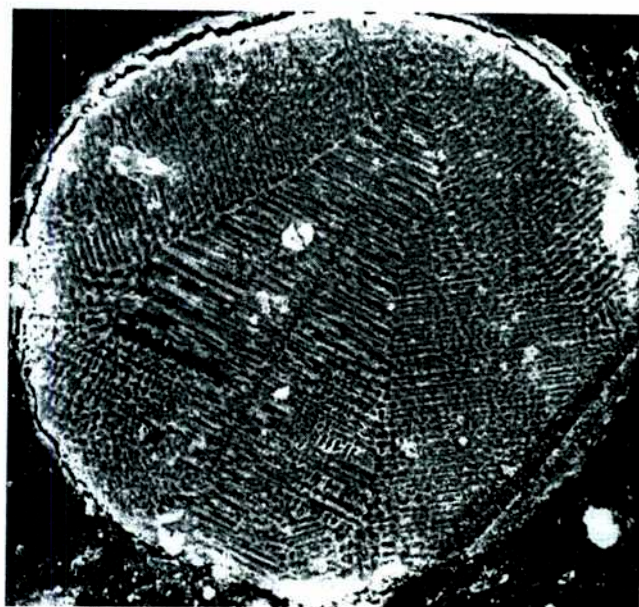


Figure 11.2: Partícula de Stellite (Co-28Cr-4.5W-1.1C, % en peso) de $117\ \mu\text{m}$ mostrando la microestructura compuesta de dentritas primarias de $\gamma\text{-Co}$ y de carburos interdendríticos C_3Cr_7 . Micrografía SEM X 740.

11.3 Método de Cálculo

La variación en la intensidad de brillo en una imagen digital se mide por medio de la varianza V , empleando:

$$V = \langle \Delta z^2 \rangle \approx S^{2H} \quad (11.1)$$

donde Δz_i es la diferencia en intensidad de imagen para pixeles o pasos en micrones, igual a S . El exponente H , obtenido de la pendiente del *variograma* (gráfico de $\log V$ versus $\log S$) está relacionado con la dimensión fractal D [Fed88].

$$D = 3 - H \quad (11.2)$$

Esta relación da la dimensión fractal local de una superficie fractal Browniana. Como H toma valores entre 0 y 1, D varía entre 2 (superficie completamente suave) y 3 (superficie completamente rugosa). El análisis utiliza la analogía entre el movimiento Browniano de una partícula (posición versus tiempo) y la distribución de brillo de una imagen (nivel de brillo versus pixel). Los eventos de un proceso Browniano ordinario llevan a $H = 1/2$, lo cual significa que los eventos involucrados en la génesis de una superficie no están vinculados entre sí (no están correlacionados). De cualquier forma, si $H \neq 1/2$ los eventos sí lo están (*persistencia* implica $H > 1/2$, mientras que *antipersistencia* ocurre cuando $H < 1/2$).

La función V exhibe un conjunto de mínimos con valor cero cuando, en una muestra de la superficie, existen periodos espaciales iguales a un cierto pixel o pasos en micrones S . Estos no son estrictamente nulos cuando los periodos espaciales dependen de la dirección y el tamaño de las celdas que describen la región periódica (fig.11.3). Además, la magnitud de V es sensible a la definición relativa o agudeza de los periodos.

11.4 Resultados

a Región Periódica

La existencia de mínimos en un variograma se ilustra con el ejemplo de una imagen seleccionada (fig.11.3).

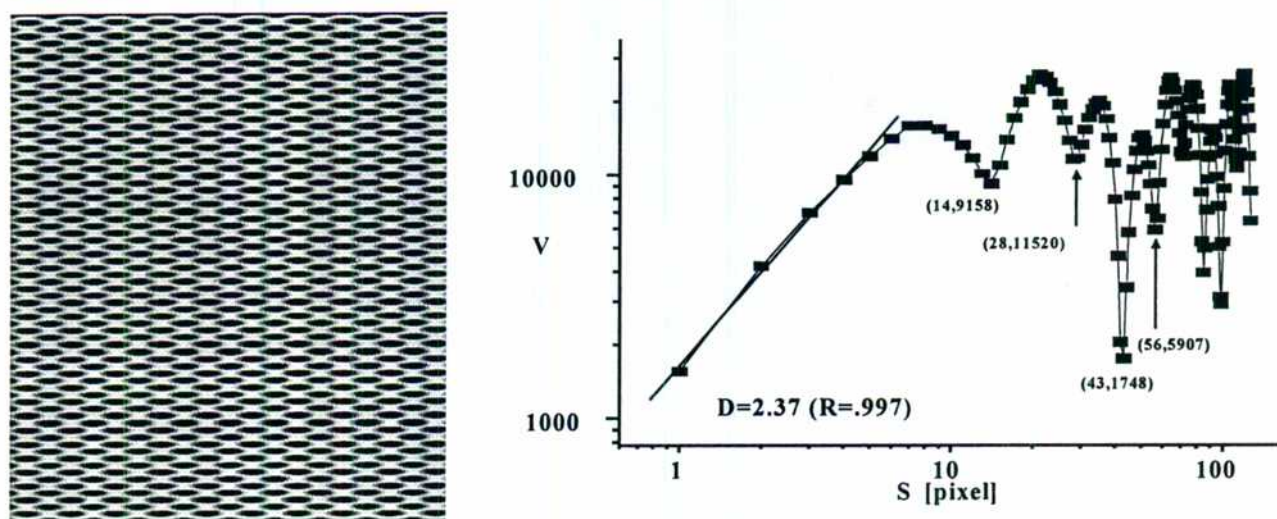


Figura 11.3: Textura de imagen ideal (256x256 pixeles) y su variograma (varianza V versus longitud del paso S).

La imagen está compuesta de celdas unitarias de aproximadamente 29 pixeles (en el eje X) y 7 pixeles (en el eje Y). La varianza V tiene un comportamiento lineal a escalas bajas (con un coeficiente de correlación $R=0,997$), hasta un cierto valor crítico $S_0 \approx 7$ pixels, con una pendiente de la que se obtiene una dimensión fractal $D \approx 2,37$. Al mismo tiempo, sobre este valor hay una secuencia de fluctuaciones en algunos S pasos característicos.

El variograma exhibe un valor crítico S_0 que marca la diferencia entre la región de fractal Browniano y la región periódica. Esta región está cercana al tamaño mínimo de la celda unidad que está nombrado aquí como la mínima longitud L_{min} de la región periódica (7 pixels en la fig. 11.3)

Los mínimos de la varianza, observados en la región multiperiodica, corresponden a las separaciones entre celdas unitarias de la textura periódica (fig. 11.3). En estos puntos la variación de la intensidad de grises alcanza los valores más bajos. El primer mínimo coincide con el período espacial de la estructura en la dirección vertical (14 pixels), en cambio, el resto corresponde a longitudes múltiplo de

éste. Este comportamiento se aprecia mejor cuando la varianza V se representa en sus dos proyecciones ortogonales (fig. 11.4).

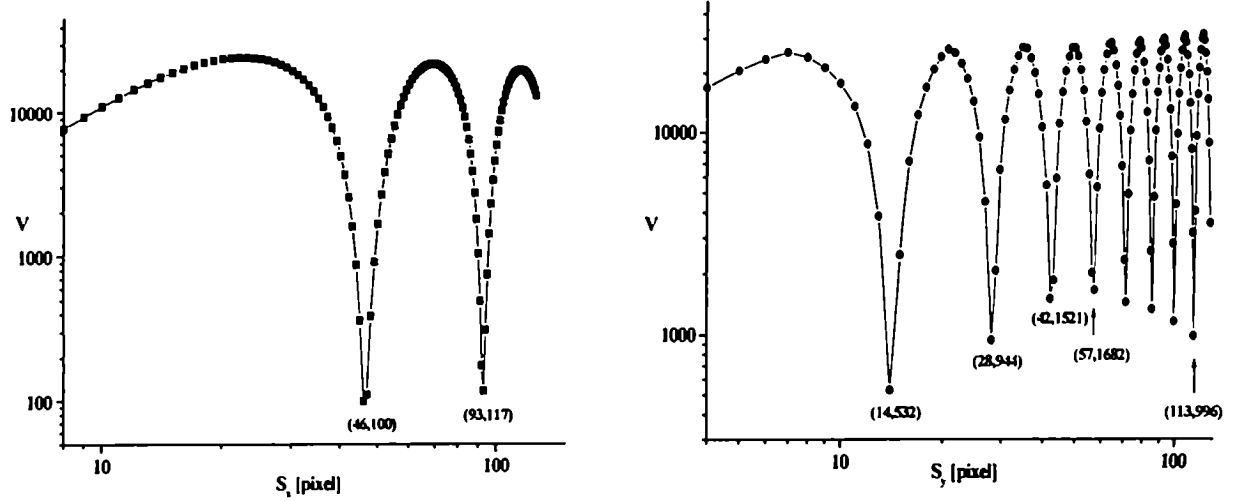


Figure 11.4: Varianza versus pasos de pixel en dos direcciones ortogonales, denominadas X e Y , para la imagen representada en la fig. 11.3.

La región periódica puede describirse como el espectro de un vector de onda K_i ($2\pi/S_i$). Se asume que la probabilidad de K_i es proporcional al peso relativo de S_i en $V(\omega_i)$ definido como:

$$\omega_i = \frac{\Delta V_i / V_i}{\sum_j \Delta V_j / V_j} \quad (11.3)$$

donde los V_i representan los mínimos de la varianza V que corresponden a ciertos S_i . Así, el valor esperado de la componente X será:

$$\langle K_x^2 \rangle = \sum_j \omega_j K_{xj}^2 \quad (11.4)$$

Con una expresión similar para la componente Y . Entonces una longitud característica L podría ser definida como [Bon98]

$$L = \frac{2\pi}{\sqrt{\langle K_x^2 \rangle + \langle K_y^2 \rangle}} \quad (11.5)$$

En la tabla 11.1, se puede apreciar el valor de L para la imagen digital de la fig. 11.3.

Tabla 11.1: Valores de tamaño del paso, frecuencias espaciales, probabilidades y cuadrados medios en dos ejes ortogonales correspondientes a la imagen de la *fig. 11.4*.

S_{X_i}	K_{X_i}	ω_{X_i}	$\langle K_X^2 \rangle$	S_{Y_i}	K_{Y_i}	ω_{y_i}	$\langle K_Y^2 \rangle$
46	0.13659	0.5003	0.01162	14	0.44880	0.1279	0.0388 9
93	0.06756	0.4997		28	0.22440	0.1259	
				42	0.14960	0.1233	
				57	0.11023	0.1225	
				71	0.08849	0.1240	
				85	0.07399	0.1245	
				99	0.06347	0.1255	
				113	0.05560	0.1264	
$L=28$ pixel							

b Análisis de las aleaciones

Los variogramas correspondientes a dos muestras particulares están representados en la *fig.11.5*. Se obtiene una longitud característica $L_{min} \approx 0.5 \mu\text{m}$ para las partículas de *Stellite* y de $L_{min} \approx 1 \mu\text{m}$ para las de *Femanal*. Los resultados de los cálculos de la dimensión fractal D y longitud caracterisítica L , desarrollados sobre partículas de diferentes tamaños en ambas aleaciones, se detallan en la *tabla 11.2*.

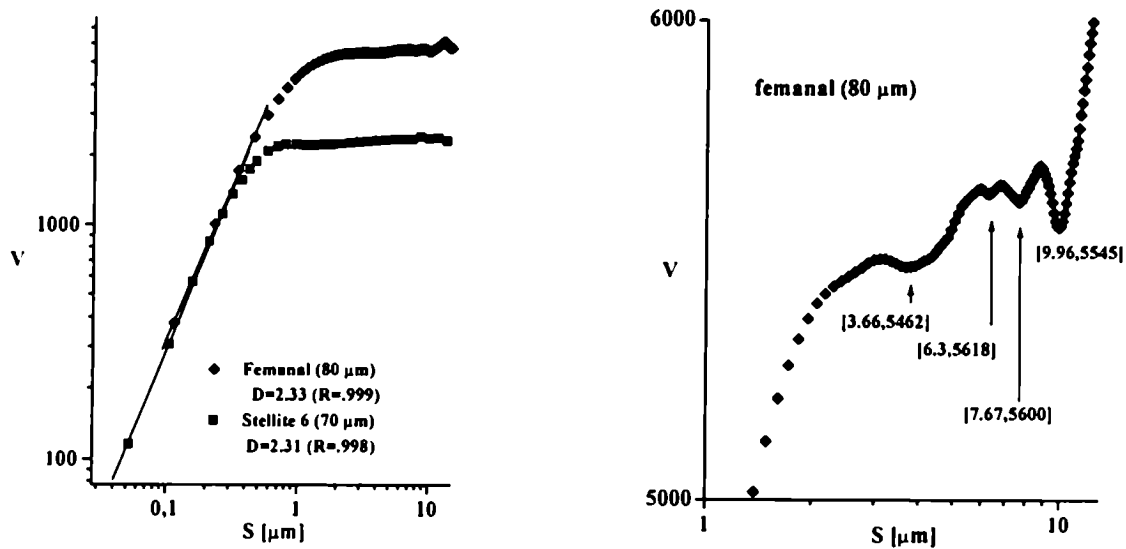


Figura 11.5: Varianza de la intensidad en los niveles de grises, como función de los pasos S , para microestructuras de solidificación de polvos de *Stellite* y *Femanal*. A la izquierda se muestra la dimensión fractal en la región de bajas escalas; a la derecha, se representa un detalle del comportamiento periódico del variograma, mostrado a escala mucho mayor a $1 \mu\text{m}$, perteneciente a partículas de diferentes tamaños (como muestran las *figs. 11.1* y *11.2*)

Tabla 11.2: Dimensión fractal D y longitud característica L de partículas de diámetro d , en aleaciones de Stellite y Femanal.

Aleaciones	d [μm]	D	L [μm]
<i>Stellite</i>	70	2.31 ± 0.01	2.34 ± 0.08
<i>Stellite</i>	117	2.31 ± 0.02	2.63 ± 0.06
<i>Stellite</i>	130	2.35 ± 0.04	2.82 ± 0.14
<i>Femanal</i>	80	2.33 ± 0.02	5.09 ± 0.18
<i>Femanal</i>	190	2.34 ± 0.03	3.54 ± 0.13
<i>Femanal</i>	220	2.35 ± 0.03	2.95 ± 0.14

11.5 Discusión

La microestructura de superficie de polvos atomizados exhibe una naturaleza fractal a escalas más pequeñas que el micrón. La dimensión fractal para aleaciones con base Fe y Co es de $D \cong 2,3$ (tabla 11.2). Este valor implica la persistencia de eventos, de acuerdo a la ec. 11.2 ($H > 1/2$), los cuales están relacionados a la difusión atómica que ocurre en el proceso de solidificación del metal atomizado [Tri94]. Dicho proceso está caracterizado por una longitud de difusión l_D , tal que:

$$l_D = D_f / V \quad (11.6)$$

Donde D_f es el coeficiente de difusión en líquido, con un valor de $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y V es la velocidad de cristalización (entre 10^{-3} y 10^{-1} m s^{-1} en revestimientos metálicos por láser de *Stellite* [Fre93]). Así, l_D varía entre $5 \cdot 10^{-2}$ y $5 \mu\text{m}$, cubriendo aproximadamente la región fractal. Además, L_{min} está en el rango del espaciado λ_2 de las dendritas secundarias (de 0,25 a $1,6 \mu\text{m}$ [Ozo95]).

El transporte de energía no es relevante en la determinación de microestructuras debido a que la escala térmica de longitud es muy superior al tamaño de las partículas [Tri94].

Finalmente, a escalas de longitud mayores que L_{min} se obtiene un espectro de longitudes características múltiplos de espaciados propios de la estructura de solidificación. Sin embargo, se puede asignar una longitud característica L que pondere el peso de esos espaciados.

11.6 Conclusiones

Este trabajo muestra un camino para caracterizar estadísticamente las microestructuras de polvos por medio del método de variogramas. Esto permite obtener dos parámetros: la dimensión fractal D y la distribución espacial de periodos definida por la longitud característica L de la región multiperiodica.

D resulta independiente de la aleación, mientras que L depende tanto de ella como del tamaño de la partícula. Así, L es una función de las propiedades termofísicas de cada aleación y de la velocidad de solidificación. La correlación anterior está bajo estudio.

11.7 Referencias

- [Bon96] Bonetto, R. D., M. Sanchez, A. G. Alvarez, J. Luis Ladaga. *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X*. Córdoba, Argentina, IX , 113-118 (1996).
- [Bon98] Bonetto, R. D. and J.L. Ladaga. *The Variogram Method for Characterisation of SEM Images*, comunicación personal, a ser publicada en *Scanning* (1998).
- [Bur81] Burrough P.A.. *Fractal Dimensions of Landscapes and other Environmental Data*, *Nature*, 294, 240-242 (1981).
- [Fed88] Feder J. *Fractals*, Plenum Press, New York (1988).
- [Goe88] Goehner, R, y C. Nichols. *X-Ray Powder Diffraction*, en *Metals Handbook*, 9^{na} edn., Vol. 10: *Materials Characterization*, American Society for Metals (Ohio), 333-343 (1988).
- [Gol94] Goldsteain, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A.D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. y Lifshin. *Scaninnig Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologist, Materials Scientists, and Geologists*. 2^{da} edición, Plenum Press (New York) (1994)
- [Hom89] Hornbogen, E. *Fractals in microstructure of metals*, *Int. Mat. Rev.* 34 (6) 277-296 (1989).
- [Kur92] Kurz, W. y D.J. Fisher. *Solidificación Microstructure: Cells and Dendrites*, in *Fundamentals of Solidification*, 3^{ra} edición, Trans Tech Publications Ltd., Aedermannndorf, Switzerland cap. 4, 63-92 (1992).
- [Man85] Mandelbrot B. B. *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1985).
- [Ozo95] Ozols, A., E.E. Vicente and H.R. Sirkin, in *Proc. European Conf. on Advanced PM Materials*, Birmingham, 23-25 Octubre 1995 (European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury) 478-483 (1995).
- [San95] Sander, L. M. *The Diffisive Instability in Growth: DLA, Dendritic Growth, and Solidification*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 367 3-11 (1995).
- [Tri94] Trivedi, R. y Kurz W. *Dendritic Growth*, *Int. Mat. Rev.* 39 (2), 49-74 (1994).

Capítulo 12 CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo ha conducido a las siguientes conclusiones:

1. El equipo construido satisface las expectativas previas referentes a la capacidad de producción de una amplia variedad de aleaciones en polvo bajo condiciones de enfriamiento rápido. Más del 90 % de las partículas obtenidas tienen tamaños comprendidos entre 10 y 200 μm y son de forma esférica o de filamento con superficies suaves.
2. El diseño del atomizador centrífugo es suficientemente versátil para ser usado como prototipo en el desarrollo de una planta piloto destinada a la atomización de volúmenes mayores de diversas aleaciones. Con modificaciones efectuadas en el sistema de soporte y de giro de electrodos sería posible procesar aleaciones en forma de barra, de hasta 0,4 m de largo, para la obtención de varios kilogramos de polvo por ensayo. Además, la incorporación de un cabezal de atomización de alta presión y de un horno a inducción (de potencia superior a 50 KVA con frecuencias de trabajo menores a 10 KHz) que suplante al plasma por un crisol con las bobinas inductoras permitiría la fundición directa las aleaciones base Al por medio de la atomización gaseosa. También es posible el empleo simultáneo de ambas técnicas de atomización utilizando al plasma para una fragmentación más fina de las gotas de metal líquido generadas en la atomización gaseosa.
3. Las aleaciones factibles de ser producidas pueden contener como elemento base cualquiera de los elementos de transición, inclusive metales refractarios de alto punto de fusión. Las limitaciones de la técnica empleada radican en las propiedades mecánicas de las aleaciones, las que tienen que afrontar aceleraciones centrípetas de hasta $3 \cdot 10^4 \text{ g}$ bajo gradientes térmicos de hasta $7 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K m}^{-1}$.
4. La velocidad de solidificación (τ) es un parámetro sumamente importante que caracteriza al equipo de producción y al material producido con el. Las τ alcanzadas son ligeramente menores a las logradas con la atomización gaseosa, las que pueden llegar hasta $10^6 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$. Sin embargo, como se ha discutido en el capítulo 5, las medidas de τ son muy dificultosas de realizar [Meh82, Her93], máxime cuando se trata de gotas de metal líquido desplazándose a velocidades de 50 a 100 m s^{-1} , como en la situación que nos ocupa. Este motivo ha conducido a realizar estimaciones de τ durante el proceso de solidificación basadas en un modelo Newtoniano, que considera los gradientes térmicos insignificantes en las gotas de metal. Esta presunción resulta aceptable al considerar que los números de Biot de la atomización centrífuga son menores a 10^{-2} (entre $3 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-2}), situación que refleja la preponderancia de los intercambios energéticos internos respecto a los externos. Los primeros están asociados con el cambio de fase y los últimos a las pérdidas de calor convectivo-radiativas con el medio [Lev82, Ozi87]. Esta situación difiere de la colada continua de metal líquido sobre un substrato de gran capacidad calorífica (como en *melt spinning*), el que controla completamente la cinética de la

- extracción del calor latente de fusión (ΔH_f), en donde las estimaciones de las velocidades de solidificación son mucho más sencillas.
5. La magnitud de la velocidad de solidificación depende si la solidificación de la gota se inicia desde punto o varios de nucleación, es decir que concluye en una partícula monocristalina o policristalina, respectivamente. El último caso es el más frecuente y ocurre en partículas con diámetros mayores a 60 μm . En éstas los tiempos de solidificación serán menores que en el caso de partículas monocristalinas. La razón de esta diferencia radica en que el proceso de solidificación concluirá cuando los bordes de grano se intercepten mutuamente a una distancia de la superficie menor que el tamaño de la partícula, mientras que, el crecimiento desde un solo punto de nucleación finalizará cuando el único grano ocupe todo el volumen de la gota. Esto permite concluir que la velocidad de solidificación en un modelo monocristalino es menor que la correspondiente a otro policristalino.
 6. Los algoritmos desarrollados han permitido obtener por primera vez tener una descripción dinámica completa de la solidificación de una gota atomizada, estudiando la evolución de la temperatura, el radio del cristal crecido, la fracción en volumen del sólido, la entalpía y la capacidad calorífica. Estos planteos son diferentes a los trabajos de Merahbian [Meh82] para Al puro o de Kim et al. para una aleación Al-8Fe (% en peso) [Kim94], quienes analizaron solo la evolución entálpica para distintos grados de subenfriamiento. Por otra parte, es necesario notar que el tratamiento numérico es aplicado a una aleación de interés tecnológico actual de más de dos componentes (*Stellite*: Co-28Cr-4,5W-1,1C, % en peso).
 7. La velocidad de solidificación (τ) de las gotas atomizadas es determinada, en una primera etapa, por un intercambio energético casi adiabático, donde el calor latente de fusión fluye desde la fase líquida a la sólida. La τ resulta creciente con el grado de subenfriamiento inicial (θ_0) que es función de la condición inicial y de las propiedades de la aleación, en cambio, la pérdida de calor por convección y radiación hacia el medio refrigerante juega un papel irrelevante. Este etapa es de *solidificación rápida* o de *recallescencia*, alcanzándose velocidades máximas de solidificación (τ_{max}) desde $9 \cdot 10^4$ hasta $6,4 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K s}^{-1}$ en partículas de 10 y 100 μm , respectivamente. Esta solidificación ocurre en un intervalo del tiempo de recallescencia (Δt_r) que se extiende desde 10^{-3} hasta $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ para los subenfriamientos más grandes (*tabla 5.5*). Además los tiempos de solidificación locales $\langle t_{sol} \rangle$ y t_{sol} (*tablas 5.3 y 5.5*, respectivamente) discrepan entre sí en valores significativos, reflejando la evolución no lineal de la entalpía (dH/dt no constante) (*fig. 5.6*). En cambio, la etapa final de la solidificación ocurre a una escala de tiempo más prolongada y casi isotérmica con intercambios de calor regidos por el coeficiente de transferencia de calor, asociado con las características del gas refrigerante.
 8. Los resultados anteriores muestran dos hechos relevantes. El primero se refiere a la velocidad de solidificación máxima (τ_{max}) que duplica prácticamente a la velocidad media ($\langle \tau \rangle$) (*tabla 5.3*) y es

función del grado de subenfriamiento inicial (θ_0) alcanzado y del número de Biot. El segundo hecho es que la microestructura final de las partículas dependerá de estas condiciones iniciales. Este aspecto es el más importante cuando se pretende ejercer un control sobre el grado de refinamiento de la microestructura de la partícula, cuantificado por el tamaño de las segregaciones y eutécticos interdendríticos y los espaciados dendríticos secundarios (λ_2). En particular, λ_2 tiene una relación con $\langle \tau \rangle$, a través del modelo de aleaciones binarias, de la forma $\lambda_2 \propto \langle \tau \rangle^{-1/3}$ [Feu92]. A pesar que esta relación no es estrictamente válida para la aleación *Stellite*, la composición elegida yace sobre un corte pseudobinario y sus parámetros termofísicos permiten verificar el alcance del modelo y corroborar la consistencia de los resultados con los obtenidos por otros autores en varios rangos de $\langle \tau \rangle$ (tabla 5.6).

9. Los estudios efectuados durante el proceso de atomización y de las partículas solidificadas ponen de manifiesto la existencia de dos mecanismos de fragmentación de metal líquido: la formación directa de gota *FDG* y la desintegración de ligamento *DL*. Ambos son dependientes de la potencia de plasma empleada, la que determina el caudal de metal líquido y sus propiedades. A baja potencia predomina el modo *FDG* que genera partículas mayoritariamente esféricas. En cambio, a alta potencia tiene importancia el modo *DL* que produce partículas alargadas. Los parámetros operativos del equipo, bajo los regímenes de producción a escala de laboratorio, permiten la obtención de un flujo de partículas de hasta $10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a velocidades angulares medias de 2200 rad s^{-1} .
10. El centrifugado de aleaciones es aplicable a sistemas en los que el rango de solidificación no tiene mucha extensión (por ejemplo menor a $30 \text{ }^\circ\text{K}$). En caso contrario existe la posibilidad de una fuerte segregación química de las aleaciones hipo o hipereutécticas, resultando partículas que difieren entre sí en microestructura y en propiedades físicas. Éste es el caso observado en la aleación hipoeutéctica *Stellite*, en la cual se encuentran tres tipos de partículas (fig. 10.16). Aquí el mecanismo de segregación propuesto es la fusión y eyección centrífuga no simultánea de las dendritas primarias y eutéctico interdendrítico, que ocurre en esta aleación de rango amplio de solidificación ($88 \text{ }^\circ\text{K}$). Este efecto puede resultar perjudicial tanto a nivel laboratorio como industrial, cuando los polvos son empleados para aplicaciones particulares tales como el revestimiento de superficies que requieran uniformidad en las propiedades mecánicas y químicas. Además, este fenómeno probablemente esté presente en las atomizaciones gaseosa y líquida, donde también existen intensas aceleraciones del metal líquido. El aspecto anterior puede utilizarse beneficiosamente cuando se pretende la refinación de una aleación separando al eutéctico de la matriz primaria. Con este procedimiento sería factible obtener partículas amorfas de composición eutéctica.
11. El desarrollo de aceros sustitutos de los tradicionales base Fe-Ni-Cr es un problema factible de resolver por medio de las aleaciones Fe-Mn-Al-Si-C, que ofrecen dificultades de producción similares, pero cuyas ventajas económicas son superiores. Es posible la obtención de estos aceros en polvo con estructura austenítica si se selecciona el rango de composiciones definido por: $(32 \pm 3) \%$

Mn, $(10 \pm 3) \%$ Al, $(1,00 \pm 0,05) \%$ C, $(0,02 \pm 0,01) \%$ Si (% en peso y resto Fe). Esta estructura es alcanzada luego de aplicar al polvo un solubilizado a 1000-1100 °C durante 2 horas, seguido por templado en agua. Este tratamiento térmico permite mejorar la fracción de fase austenítica-ferrítica (γ/α) hasta un valor muy próximo a la unidad. Además, la distribución de fases observadas es consistente con las predicciones de Habashi [Hab86] y con los cortes isotérmicos a alta temperatura del diagrama ternario Fe-Mn-Al [Liu96b].

12. Las microestructuras de solidificación en partículas atomizadas pueden caracterizarse por medio de la cuantificación estadística de las texturas a escala micrométrica, dependientes de la velocidad de solidificación a las que se formaron. Sin embargo, a escalas de longitud submicrométrica la rugosidad topológica puede ser descripta apropiadamente por medio de la dimensión fractal, la que no hace distinción entre los tipos de aleación o de cinética de crecimiento dendrítico.

12.1 Referencias

- [Feu92] Feurer, U., y R. Wunderlin, en *Fundamentals of Solidification*, edited by W. Kurz y D.J. Fisher Trans.Tech, Aedermannsdorf (Suiza) 3rd edn., cap.4 63-92 (1992).
- [Hab86] Habashi, y Galland, *Fonderie, Fonndeur D'Aujourd'Hui. Acquisitions Récentessur les Alliages Austénitiques Fe-Mn-Al*, (12) 31-44 (1986).
- [Her93] Herlach, D.M., R.F. Cochrane, I. Egry, H.J. Fecht, y A. L. Greer. *Containerless Processing in the Study of metallic melts and their Solidification*, *Int. Mat. Rev.* **38** (6) 273-347 (1993).
- [Kim94] Seong-Gyon Kim, Sung-Ho Shin, Toshio Suzuki y Takateru Umeda. *Numerical Analysis of the Rapid Solidification of Gas-Atomized Al-8 Wt Pct Fe Droplets*, *Metall. Trans. A* **22**, 2815-2826 (1994).
- [Lev82] Levi, C.G., y R. Mehrabian, *Heat Flow During Rapid Solidification of Undercooled Metal Droplets*, *Metall. Trans.* **13A** (1982) 221-234.
- [Liu96b] Liu, J.X., S.M. Hao, L. Y. Xu, Y. F. Guo y H. Chen. *Experimental study of the phase equilibria in Fe-Mn-Al system*, *Met. Trans.* **27A** 2429-2435 (1996).
- [Meh82] Mehrabian, R. *Rapid Solidification*, *Intern. Metals Reviews* **27** (1982) 185-208.
- [Ozi87] Ozisik, Necati M. *Basic Heat Transfer*, Krieger Publishing Co.(Florida) (1987).

Apéndice A PULVI METALUGIA

A.1 Ventajas del proceso pulvi metalúrgico

Las razones para fabricar componentes, por procesos de la pulvi metalurgia, pueden conducir a la agrupación siguiente:

Grupo 1: Metales refractarios

Ciertos metales, particularmente aquellos con puntos de fusión muy elevados (metales refractarios) son muy difíciles para producir por fusión y colada, y también son frecuentemente muy frágiles en estado colado. El tungsteno, molibdeno, tantalio y materiales similares entran en esta categoría.

Un polvo sinterizado teniendo una densidad menor que 90 % puede ser mecánicamente deformado a una temperatura elevada, y gradualmente desarrolla una microestructura con una orientación determinada, que le confiere al nuevo material una ductilidad útil, aún a temperatura ambiente.

Grupo 2: Materiales compuestos

Estos consisten de dos o más metales insolubles, aún en fase líquida, o de mezclas de metales con sustancias no metálicas, como óxidos y otros materiales refractarios. En esta clase aparecen:

Los materiales para contactos eléctricos, como cobre/tungsteno, plata/óxido de cadmio.

Los metales duros, por ejemplo carburos usados para herramientas de corte, partes de desgaste y herramientas para el forjado en caliente de metales. El carburo de tungsteno en una matriz de cobalto fue el primero de esta clase de materiales y todavía acapara buena parte de mercado, pero otros carburos (más recientemente, nitruros, carbo-nitruros, y boruros) están siendo usados en cantidades crecientes, y sustitutos para el relativamente escaso y caro cobalto están siendo ensayados. Estos incluyen: Ni, Ni-Co, Ni-Cr, superaleaciones en base níquel, y aceros complejos.

Los materiales de fricción para revestimiento de pastillas de frenos en los que materiales abrasivos y otros no metálicos son embebidos en una matriz de cobre o de otro metal.

Las herramientas de corte de diamante, especialmente ruedas de pulido, en las que diamantes pequeños están uniformemente dispersos en una matriz metálica.

En los últimos años, varios productos de insumo, conteniendo fases no metálicas finamente dispersas han sido desarrollados y puestos en servicio. Estos materiales endurecidos por dispersión son denominados como materiales ODS, si las partículas endurecedoras son óxidos, y tienen tenacidad superior a los metales sin partículas.

Como en el caso del grupo 1 es difícil, sino imposible, hacer estos productos compuestos por un proceso no pulvi metalúrgico.

Grupo 3: Materiales porosos

Los materiales metálicos de polvo compactado y sinterizado tienen un cierto grado de porosidad metales sinterizados. El control de esta característica por medio de las técnicas de PM es importante para la producción de filtros y bujes que retienen aceite, frecuentemente llamados bujes autolubricados. Nuevamente, los productos anteriores no pueden fabricarse fácil o satisfactoriamente por procesos de la metalurgia convencional.

Grupo 4: Piezas estructurales (o mecánicas)

Este es el grupo más grande. La mayor parte consiste de piezas base hierro, pero volúmenes significativos de partes de cobre, bronce y aluminio son producidas, como también algunos metales raros (Ti y Be). En general, estas piezas no tienen propiedades mecánicas superiores a aquellas equivalentes hechas por forjado o maquinado de barras coladas. Ellas ofrecen ventajas sobre las forjadas por la precisión dimensional pero, en la mayoría de casos, la justificación principal para su uso es la económica, el proceso PM es el más barato. Además, hoy en día es posible producir piezas sinterizadas con propiedades iguales y aun superiores en propiedades mecánicas, acabado y costo que aquellas producidas por rutas tradicionales.

Grupo 5: Aleaciones especiales de prestaciones elevadas

La producción de aceros rápidos, materiales de tenacidad elevada y las llamadas superaleaciones base a níquel (o cobalto) a partir de los polvos, es un área que está creciendo muy rápidamente. El objetivo es la obtención de productos de propiedades superiores a aquellas alcanzadas por fundición y forjado. En general, el polvo es compactado en láminas o tabletas, que son sujetas a forjado o extrusión seguido por caminos de formado tradicionales. Las ventajas de la ruta PM son la mayor tenacidad del material, y, en el caso de las herramientas de corte y partes de desgaste, una vida más larga. Además, el proceso PM ha permitido el desarrollo de nuevos tipos de materiales basados en los polvos con estructuras microcristalinas y aun amorfas producidos por enfriamiento de gotas de metal fundido a ritmos elevados. El producto final consolidado está caracterizado por una tenacidad alta, ductilidad y estabilidad térmica.

A.2 Aplicaciones de los polvos metálicos

Los polvos metálicos se emplean muy diversas áreas de la tecnología, además de la industria pulvi metalúrgica. Algunos de los usos más frecuentes de los distintos tipos de metales en polvos se mencionan en la tabla A-1 [Rol84, Sch97]:

Tabla A-1: Aplicaciones directas y para la pulvi metalurgia de los metales y aleaciones en polvo.

Aplicaciones	Tipo de polvo
Química	Al, Pb, Sn, Cu, Fe, Ni, Mg
industria petroquímica	
hidrogenación de olfeinas	Pt
purificación de hidrogeno	Ru
perforación petrolífera	CW, aleaciones de W
catalizadores	
síntesis de la nafta	Pt, Ni
hidrogenación	Pt y sus aleaciones, W, Mo, Rh
purificación de hidrogeno	Ru, Pd
catálisis de Raney	Ni, Al
combustibles para cohetes	Fe
catalizadores químicos	Fe, Oxido de Cu
procesos industriales	
recubrimiento de papeles	Al, Cu, Sn
soluciones decolorantes	Al
filtros en reactores químicos	Acero Inoxidable
hidrogenación	Pt, Al, Ni
procesado de vidrio óptico	Aleaciones de Pt
producción de rayón	Aleaciones de Pt
síntesis de la cafeína	Fe
síntesis de hidrocarburos	Fe
revestimientos	
pinturas	Ag, Cu, Ni
pinturas anti-corrosivas	Acero Inoxidable, Zn, Pb, Al
pinturas decorativas	Al, Bronce, Latón, Zn, Acero Inoxidable, Pb, Cu
revestimiento de fabricas	Al
pinturas térmicas	Al
endurecimiento de superficies	Aleaciones de Co y Ni, Acero inoxidable, CW
lacas	Ag, Al, Bronce, Latón
metalizados	Zn, Pb, Sn, Cu, Cd, Bronce
recubrimiento de techos	Al
recubrimiento por spray	Fe, Al, Zn, Sn, Ni, Cu, CW, CTi, Ag, Cd, Bronce, Acero Inoxidable
metalizado en vacío	Al, Cu, Zn
recubrimiento por difusión	Aleaciones de Al-Ti, Cr, Zn
lubricantes	
lubricantes de Cu	Cu
grasas	Pb, C
lubricantes de alta temperatura	Al, C
metalurgia	
metales de soluciones	Al
ensayos no destructivos	Fe
producción de aleaciones	Ni, Pb., Fe-W, Fe-Mo, Fe-Mn, Fe.
carburos cementados	Co, Mo, Ti, W, Ni, Ta, Nb
electrodos revestidos para soldadura por arco.	Fe, Ni, Cr
electrodos para soldadura por resistencia	W, Cu, Ag, Mo, Mn
soldadura térmica	Al

piezas auto-lubricadas

Bujes autolubricados con aceite

Cu, Sn, Pb, Fe, Al, C, Bronce

Bujes poliméricos con carga metálica

Fe, Cu, Ag.

INDUSTRIA AEROESPACIAL

pastillas de freno

Cu, Pb, Sn, C, Fe, Aleaciones de Ni

núcleos (componentes electrónicos)

Fe, Permalloy

filtros para combustibles

Bronce, Acero Inoxidable, Ni

piezas estructurales

Al, Be, Ti, Fe

pantallas térmicas

Be, W

componentes de turbinas

Superalaciones

pantallas magnéticas

Al, Ni, Co

reparación de componentes

Ni-Cr, Ni-Al, Acero Inoxidable

recubrimientos térmicos y anticorrosivos

Mo, Co, CCr, Aleaciones de Cu-Ni

industria automotriz

alternadores

Aleaciones de Fe

aporte a soldaduras

Acero, Pb, Al y sus Aleaciones

bujes

Cu, Pb, Sn, Fe, Al, C, Bronce

contactos

W, Ag

filtros

Acero Inoxidable, Bronce

bombas de aceite

Fe, Cu, Acero de Herramientas

bujías

Fe

protección anticorrosiva

Zn

componentes de transmisión

Fe, Cu, Acero

cintas y pastillas de freno

Cu, Fe, Pb, Sn, C, Zn, Bronce

Otros muchos usos, que corresponden a la agricultura, la medicina, las industrias electrónica, de la construcción, del fotocopiado, etc. no se mencionan.

A.3 Referencias

- [Rol84] Roll, Kempton H. *Powder Systems and Applications: Introduction*, en *Metals Handbook*, 9^{na}, Vol. 7: *Powder Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio 569-574 (1984)
- [Sch97] Schatt, Werner y Klaus-Peter Wieters. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association editores, Sherewsbury (Reino Unido) (1997).

Apéndice B ESPECTROS DE RAYOS X DE ALEACIONES BASE HIERRO

B.1 Polvos de Acero AISI 304

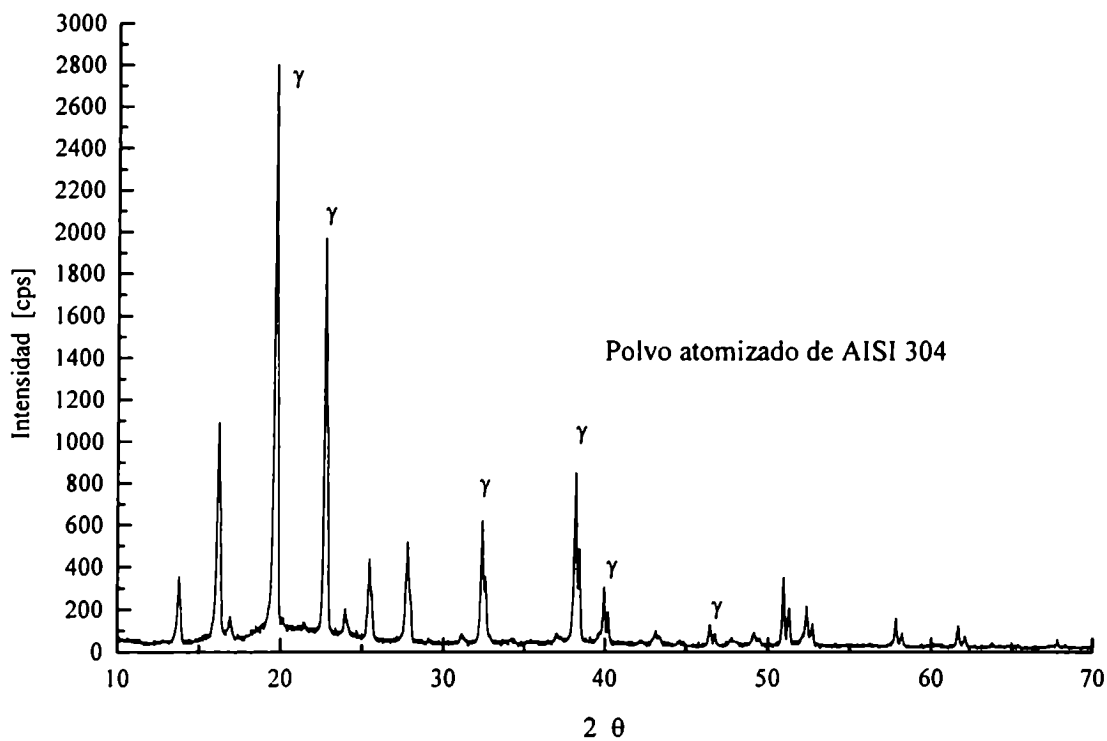


Figura B.1: Espectro de rayos X de polvo atomizado de AISI 304 (tubo de Mo).

Tabla B.1: Picos del espectro de rayos X de acero AISI 304 atomizado (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	13,76	2,96	12	337	0,237		--	--
2	16,16	2,523	39	1060	0,257		--	--
3	19,66	2,077	100	2720	0,256	1 1 1	3,59775	-0,18755
4	22,74	1,799	68	1839	0,256	2 0 0	3,59761	-0,19862
5	23,96	1,708	6	167	0,357	--	--	--
6	25,48	1,608	13	341	0,338			
7	27,76	1,478	19	509	0,318			
8	27,96	1,477	8	225	--	--	--	--
9	32,34	1,273	22	587	0,375	2 2 0	3,60169	0,14099
10	32,58	1,272	12	334	--	--	--	--
11	38,14	1,085	27	748	0,236	3 1 1	3,59985	-0,01216
12	38,4	1,085	17	470	--	--	--	--
13	39,92	1,039	11	289	0,196	2 2 2	3,59866	-0,11133
14	40,18	1,039	7	181	--		--	--
15	50,9	0,825	12	322	0,195			
16	51,26	0,825	7	184	--			
17	52,32	0,804	8	208	0,218		--	--

$$a = (3.599 \pm 0.002) \text{ Å}$$

$$\Delta V = -(0.07 \pm 0.14) \%$$

B.2 Polvos de Acero AISI 308

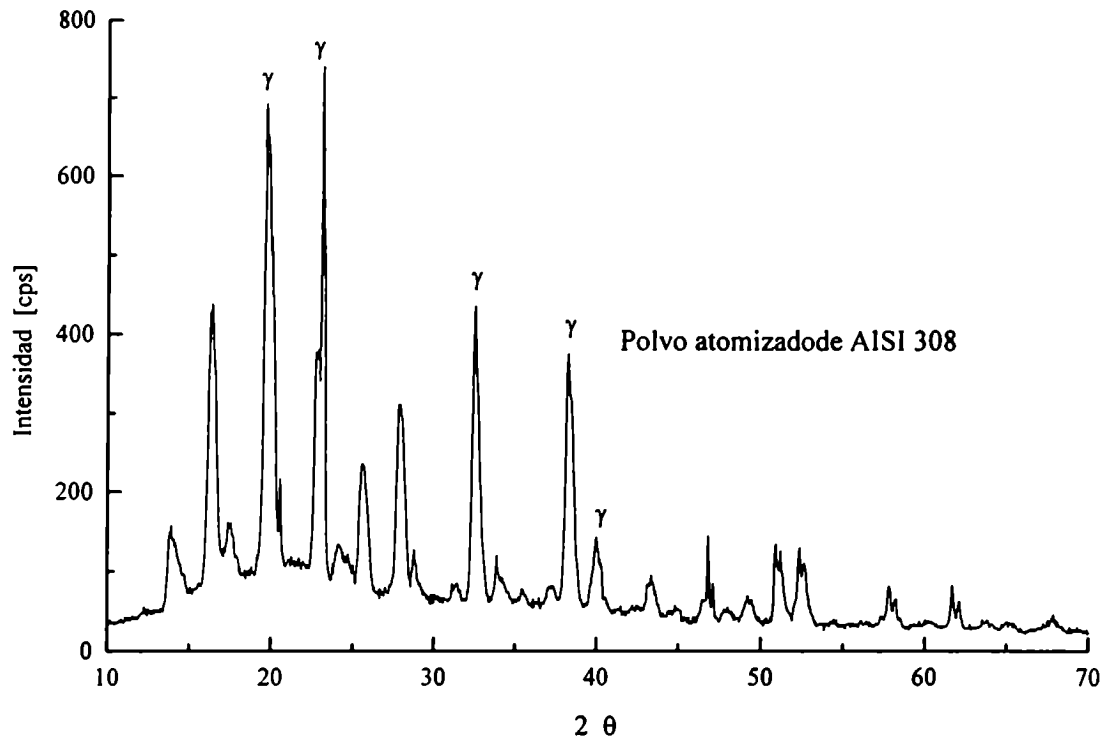


Figura B.2: Espectro de rayos X de polvo atomizado de AISI 308 (tubo de Mo).

Tabla B.2: Picos del espectro de rayos X de acero AISI 308 atomizado (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	13,8	2,952	18	115	0,791			
2	14,15	2,879	15	95	0,442			
3	16,25	2,509	57	359	0,633			
4	16,55	2,464	45	282	0,29			
5	17,35	2,351	16	101	1,65			
6	17,6	2,318	13	84	0,595			
7	19,7	2,073	100	629	0,694			
8	20,1	2,032	61	383	0,341			
9	20,55	1,988	25	156	0,397			
10	22,75	1,798	50	316	0,442	2 0 0	3,59605	0,32844
11	23,15	1,767	76	480	0,686			
12	24,1	1,699	13	79	1,248			
13	24,7	1,658	11	70	0,74			
14	25,55	1,604	30	191	0,69			
15	25,9	1,582	21	132	0,297			
16	27,85	1,474	44	275	0,685			
17	28,2	1,456	27	168	0,244			
18	28,75	1,428	15	97	0,798			
19	31,1	1,323	10	61	1,445			
20	31,4	1,311	10	61	0,747			
21	31,55	1,304	8	51	0,65			
22	32,4	1,271	58	367	0,591	2 2 0	3,5952	0,39951
23	32,65	1,262	46	292	0,296			

24	33,85	1,218	15	91	0,843			
25	34,25	1,204	9	55	1,698			
26	37,05	1,116	9	55	1,7			
27	37,3	1,109	9	58	0,75			
28	38,15	1,085	54	338	0,636	3 1 1	3,59895	0,08784
29	38,45	1,077	43	270	0,341			
30	39,55	1,048	8	50	0,75			
31	39,95	1,038	19	120	0,789	2 2 2	3,59607	0,32703
32	40,25	1,031	13	83	0,399			
33	43,35	0,96	12	78	0,847			
34	43,6	0,955	9	58	0,398			
35	46,5	0,898	8	49	1,55	4 0 0	3,59346	0,54388
36	46,8	0,893	21	131	0,189			

$a = (3.596 \pm 0.002) \text{ \AA}$

$\Delta V = -(0.34 \pm 0.16) \%$

B.3 Polvo de acero AISI 310

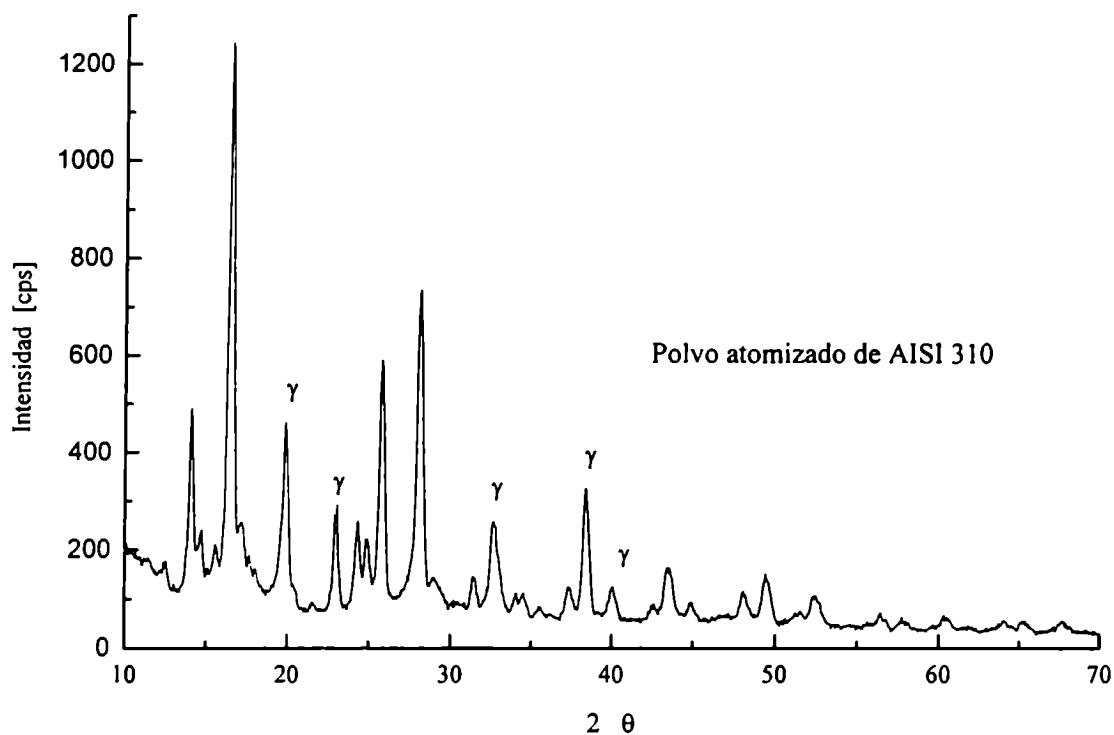


Figura B.3: Espectro de rayos X de polvo atomizado de AISI 310 (tubo de Mo).

Tabla B.3: Picos del espectro de rayos X de acero AISI 310 atomizado (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	14,05	2,9	35	386	0,34			
2	14,65	2,781	10	116	0,34			
3	16,45	2,479	100	1115	0,436			
4	17,1	2,385	13	143	0,595			
5	17,6	2,318	8	88	0,444			
6	19,5	2,094	13	147	0,75			
7	19,9	2,052	33	367	0,591	1 1 1	3.55479	-3,7206

8	20,45	1,998	6	67	0,395			
9	22,95	1,783	19	210	0,439	2 0 0	3,56513	-2,8777
10	24,3	1,685	17	189	0,444			
11	24,85	1,648	12	137	0,748			
12	25,75	1,592	46	514	0,433			
13	27,5	1,492	8	91	0,446			
14	28,05	1,463	59	655	0,449			
15	28,9	1,421	7	76	0,55			
16	29,1	1,412	6	72	0,789			
17	29,35	1,4	6	67	0,64			
18	31,35	1,313	9	102	0,593			
19	31,65	1,3	6	68	0,5			
20	32,6	1,264	19	216	0,742	2 2 0	3,57374	-2,17275
21	33,05	1,247	10	111	0,344			
22	34	1,213	6	66	0,798			
23	34,45	1,198	6	67	0,845			
24	37,3	1,109	8	94	0,847			
25	38,3	1,081	26	285	0,541	3 1 1	3,58538	-1,2137
26	40	1,037	9	103	0,846			

$a = (3.574 \pm 0.013) \text{ \AA}$

$\Delta V = -(2.50 \pm 0.63) \%$

ALEACIONES Fe-Mn-Al-C-Si

B.4 Aleación A solubilizada

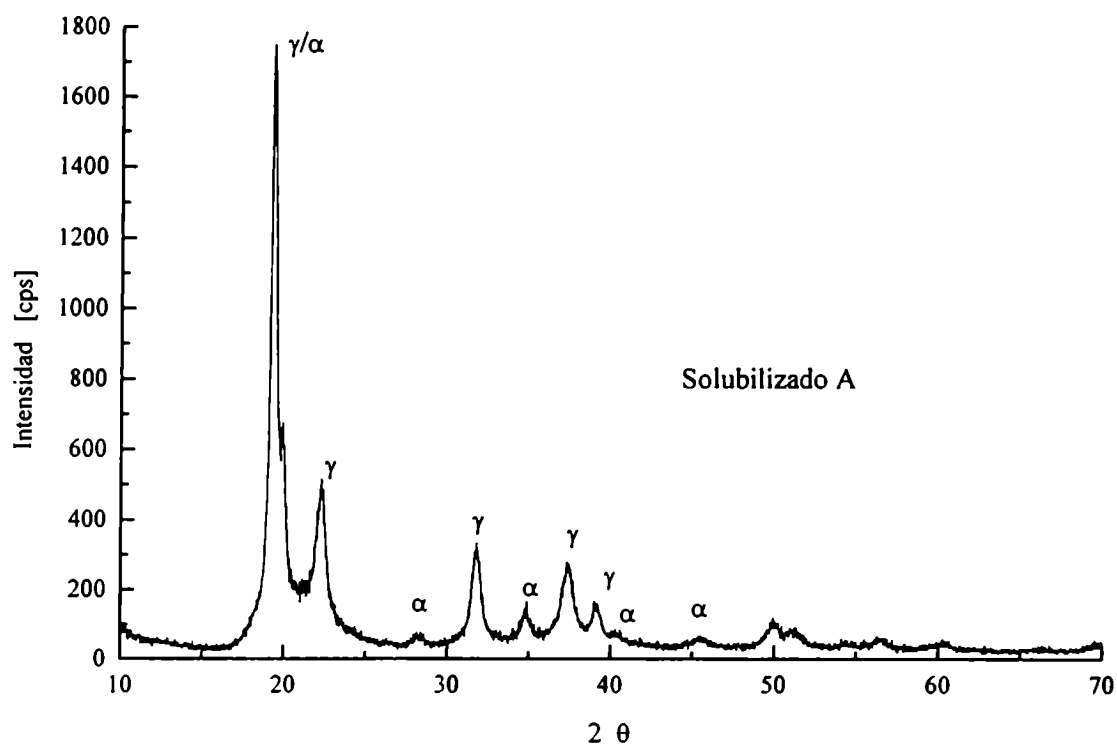


Figura B.4: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada A (tubo de Mo).

Tabla B.4: Picos del espectro de rayos X de la aleación A solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	19,28	2,118	100	1521	0,456	1 1 1	3,66797	5,77159
2	19,92	2,05	31	465	0,519	1 1 0	2,89959	3,51374
3	21,88	1,869	13	203	0,28	--	--	--
4	22,06	1,854	19	287	0,299	--	--	--
5	22,3	1,834	24	368	0,819	2 0 0	3,66767	5,7462
6	22,84	1,791	8	121	0,76	--	--	--
7	31,5	1,306	14	212	0,239	--	--	--
8	31,8	1,294	19	292	1,758	--	--	--
9	32,16	1,28	11	175	0,7	--	--	--
10	34,78	1,187	7	102	0,46	2 1 1	2,9064	4,24521
11	36,96	1,119	9	132	0,219	--	--	--
12	37,12	1,114	10	157	0,32	--	--	--
13	37,4	1,106	14	218	0,877	3 1 1	3,66846	5,81404
14	37,7	1,098	11	167	0,3	--	--	--
15	39,1	1,06	7	111	0,758	--	--	--
16	49,92	0,84	7	112	2,019	--	--	--
17	50,06	0,838	6	90	0,08	--	--	--

Fase α

a= (2.903 ± 0.005) Å

ΔV= (3.88 ± 0.52) %

Fase γ

a= (3.6680± 0.0004) Å

ΔV= (5.777 ± 0.034) %

B.5 Aleación B solubilizada

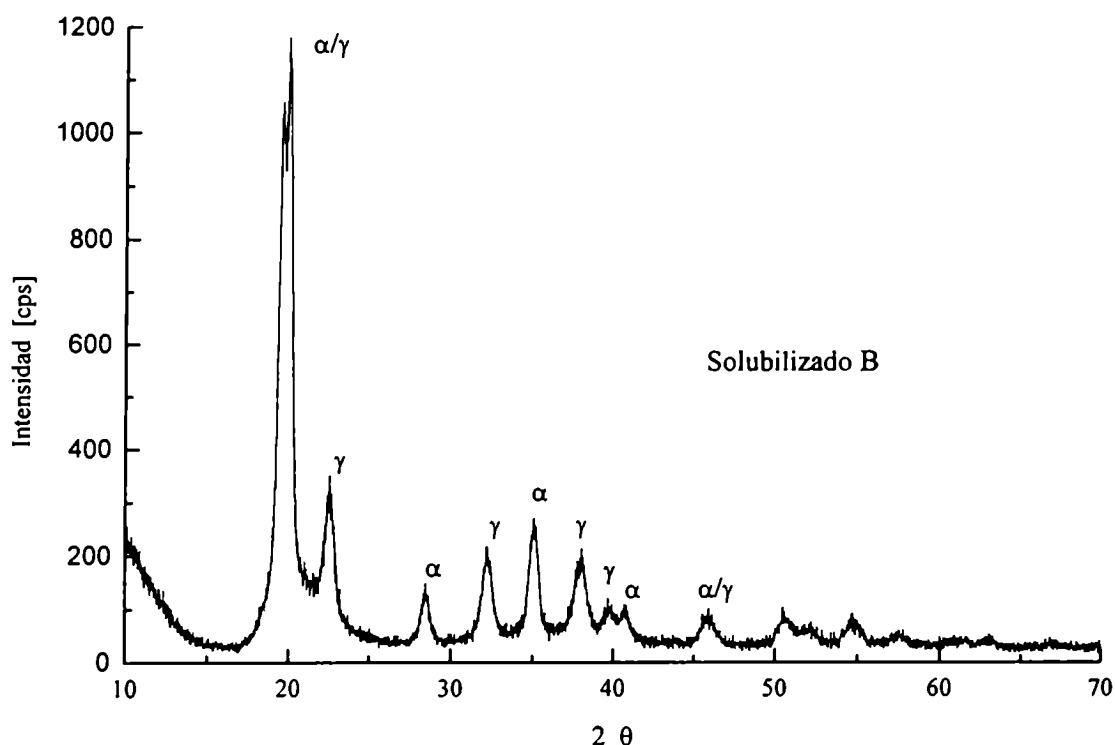


Figura B.5: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada B (tubo de Mo).

Tabla B.5: Picos del espectro de rayos X de la aleación B solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,3	2,502	9	90	0,477		--	--
2	16,5	2,471	9	87	0,679		--	--
3	19,5	2,094	86	866	0,5		--	--
4	20	2,042	100	1004	0,879	1 1 0	2,88811	2,28925
5	22,08	1,852	14	136	0,22	--	--	--
6	22,5	1,818	28	279	0,758	2 0 0	3,63549	2,98651
7	22,76	1,797	19	193	0,36	--	--	--
8	28,5	1,441	12	118	0,519	2 0 0	2,88133	1,57077
9	31,98	1,287	14	141	0,359	--	--	--
10	32,16	1,28	20	201	0,798	2 2 0	3,62131	1,78665
11	32,42	1,27	15	154	0,379	--	--	--
12	35,36	1,168	14	141	0,258	--	--	--
13	37,62	1,1	12	118	0,28	--	--	--
14	37,78	1,095	14	144	0,559	--	--	--
15	38,04	1,088	14	145	0,479	--	--	--
16	38,3	1,081	11	110	0,259	--	--	--
17	39,68	1,045	9	91	1,669	2 2 2	3,61954	1,63758
18	40,74	1,019	8	83	2,638	2 2 0	2,88159	1,59888
19	45,9	0,909	10	98	1,229	3 1 0/4 0 0	2,876/3.638	1,01/3.18
20	50,46	0,832	10	100	6,842		--	--
21	54,72	0,772	8	85	2,026		--	--

Fase α

$a = (2.882 \pm 0.005) \text{ Å}$
 $\Delta V = (1.62 \pm 0.52) \%$

Fase γ

$a = (3.629 \pm 0.009) \text{ Å}$
 $\Delta V = (2.40 \pm 0.80) \%$

B.6 Aleación C solubilizada

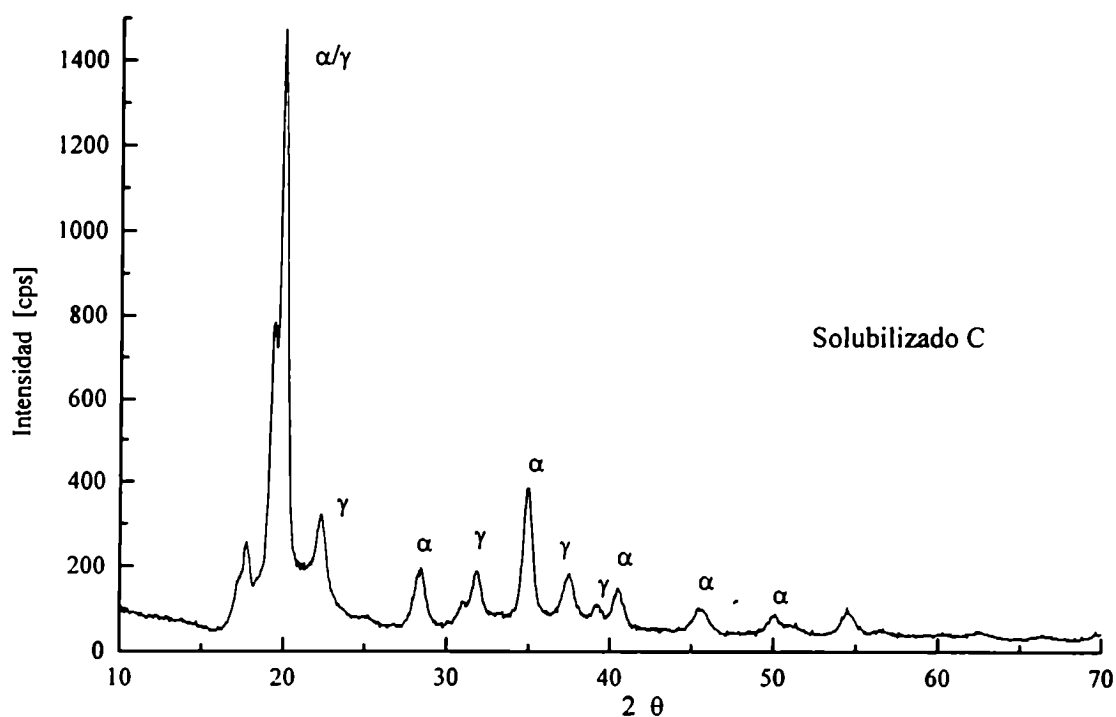


Figura B.6: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada C (tubo de Mo).

Tabla B.6: Picos del espectro de rayos X de la aleación C solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	17,15	2,378	12	151	0,799		--	--
2	17,7	2,305	13	174	0,939			
3	19,3	2,116	44	569	0,547			
4	19,95	2,047	100	1293	0,544	1 1 0	2,89527	3,05217
5	22,05	1,854	13	168	0,341	--	--	--
6	22,35	1,83	16	207	0,84	--	--	--
7	28,45	1,443	11	143	0,441	2 0 0	2,88629	2,09588
8	31,8	1,294	11	142	0,94	--	--	--
9	34,85	1,184	26	336	0,698	2 1 1	2,90074	3,63766
10	35,15	1,174	19	240	0,248	--	--	--
11	37,45	1,105	10	125	0,39	--	--	--
12	40,45	1,026	9	112	0,909	2 2 0	2,90138	3,70572
13	45,45	0,918	7	88	1,544	3 1 0	2,90291	3,87041
14	50,1	0,838	6	74	2,403	2 2 2	2,90134	3,70183
15	54,45	0,775	7	92	1,258		--	--

$a = (2.898 \pm 0.006) \text{ Å}$

$\Delta V = (3.34 \pm 0.67) \%$

B.7 Aleación F solubilizada

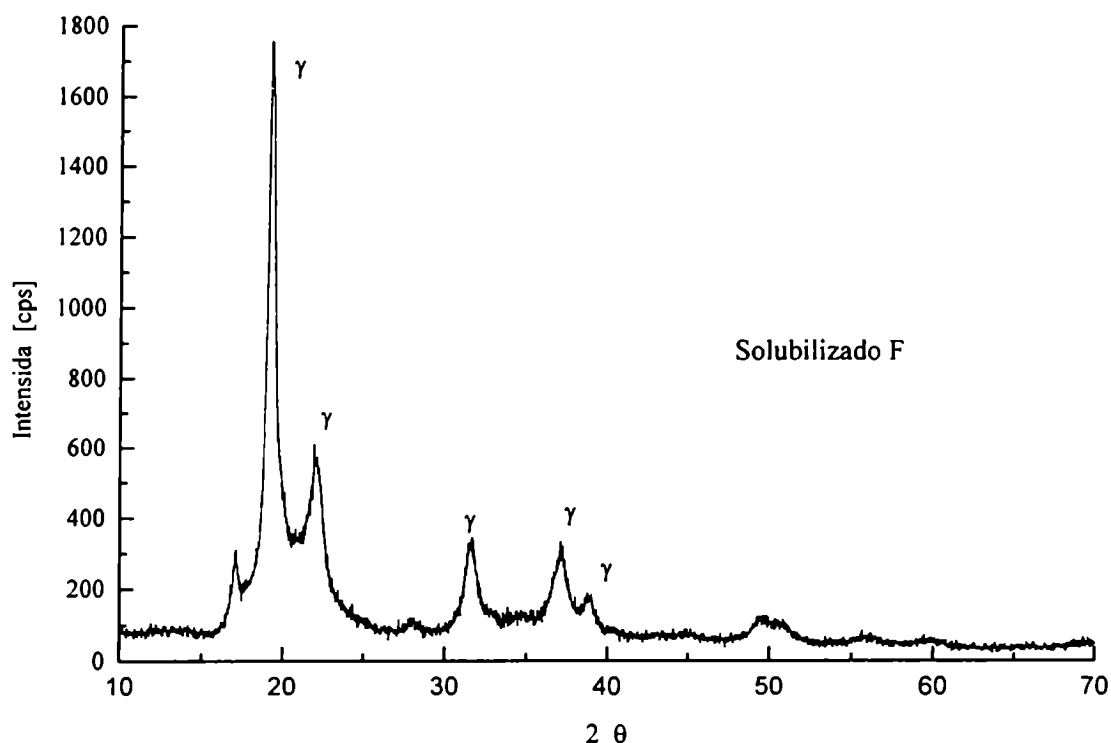


Figura B.7: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada F (tubo de Mo).

Tabla B.7: Picos del espectro de rayos X de la aleación F solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	17,04	2,394	12	174	0,738		--	--
2	19,2	2,126	100	1496	0,578	1 1 1	3,68311	7,08667
3	22,04	1,855	22	329	0,877	2 0 0	3,7104	9,48471
4	31,58	1,303	15	222	0,819	2 2 0	3,68608	7,34653
5	37,06	1,116	15	223	0,853	3 1 1	3,70092	8,64762
6	38,78	1,068	7	111	2,23	2 2 2	3,7002	8,58478
7	49,58	0,846	7	100	2,803		--	--

$$a = (3.696 \pm 0.011) \text{ Å}$$

$$\Delta V = (8.23 \pm 1.00) \%$$

B.8 Aleación G solubilizada

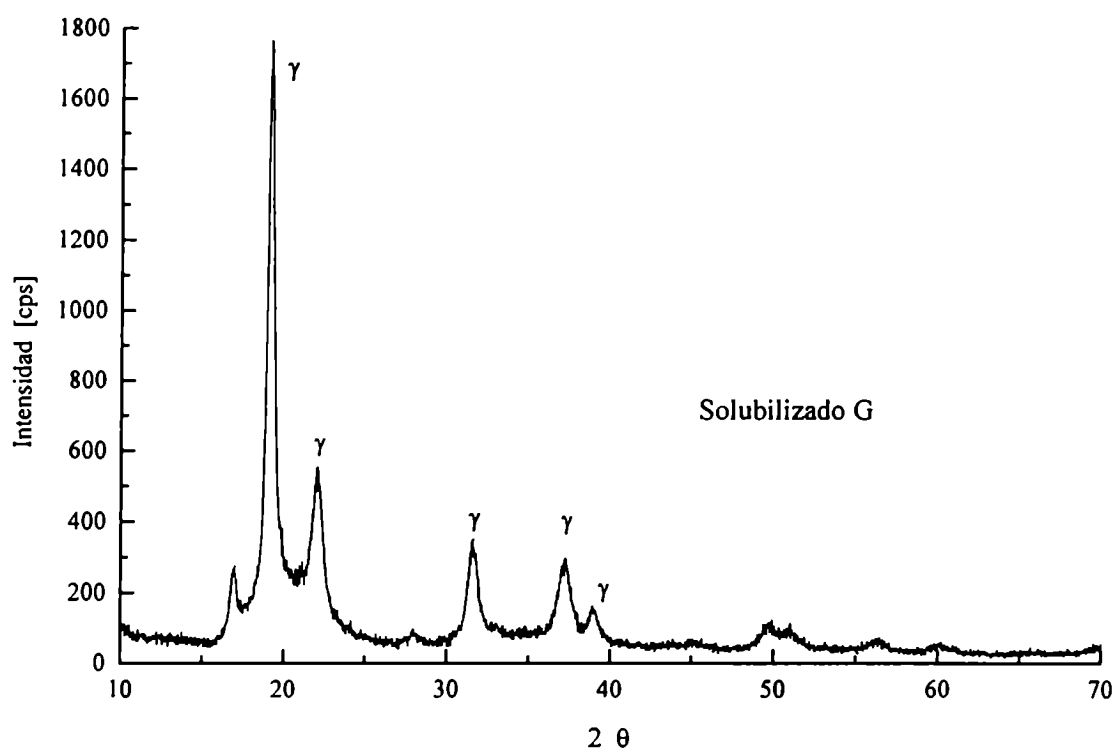


Figura B.8: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada G (tubo de Mo).

Tabla B.8: Picos del espectro de rayos X de la aleación G solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,94	2,408	11	181	0,5		--	--
2	19,1	2,138	100	1598	0,517	1 1 1	3,70221	8,76159
3	22,02	1,857	25	406	0,764	2 0 0	3,71372	9,77961
4	31,52	1,306	17	274	0,701	2 2 0	3,69292	7,94508
5	37,22	1,111	14	220	0,892	3 1 1	3,68557	7,30138
6	38,92	1,064	7	112	0,854	2 2 2	3,68741	7,46206
7	49,72	0,844	6	94	3,058		--	--
8	51,02	0,823	6	101	2,66		--	--

$$a = (3.696 \pm 0.012) \text{ Å}$$

$$\Delta V = (8.25 \pm 1.03) \%$$

B.9 Aleación H solubilizada

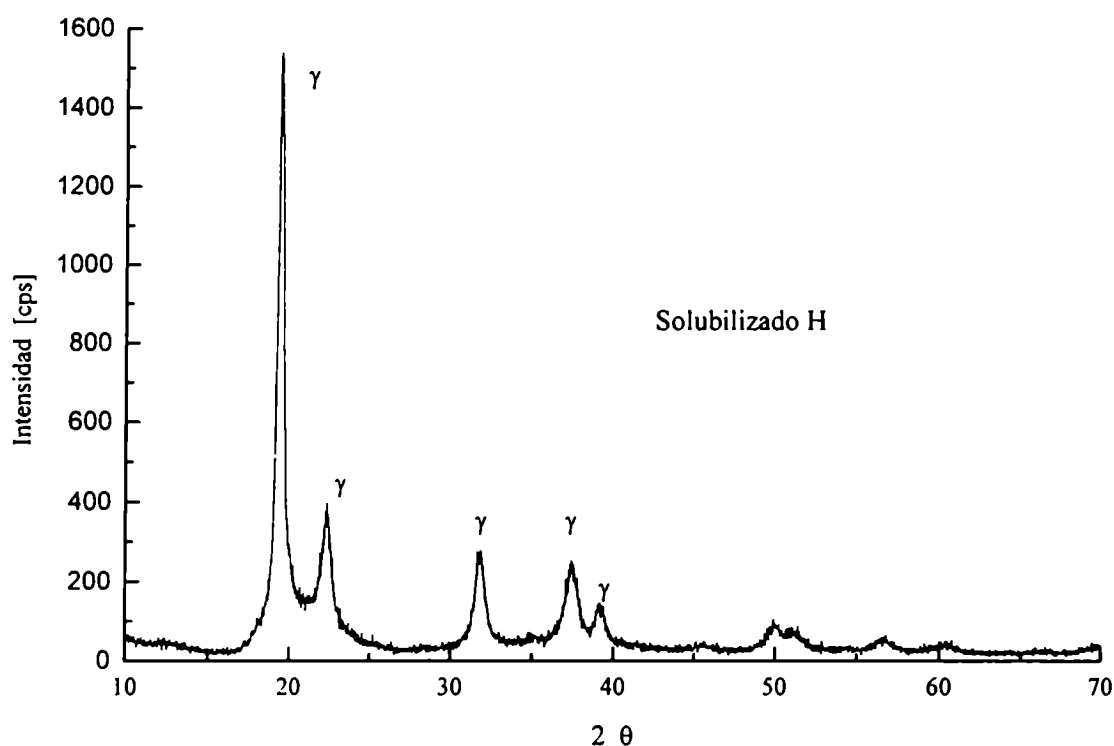


Figura B.9: Espectro de rayos X de la aleación solubilizada H (tubo de Mo).

Tabla B.9: Picos del espectro de rayos X de la aleación H solubilizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	18,78	2,174	9	129	0,278		--	--
2	19,38	2,107	100	1378	0,46	1 1 1	3,64922	4,15805
3	20	2,042	12	162	1,66	--	--	--
4	20,2	2,022	9	117	1,22			
5	21,86	1,87	7	95	0,257	--	--	--
6	22,3	1,834	18	241	0,819	2 0 0	3,66767	5,7462
7	22,6	1,81	12	166	1,74	--	--	--
8	23,38	1,75	4	54	0,86			
9	31,34	1,313	7	97	0,22	--	--	--
10	31,66	1,3	18	250	0,86	2 2 0	3,67701	6,55547
11	31,92	1,29	16	220	0,56	--	--	--
12	32,26	1,276	8	106	0,76			
13	37,06	1,116	7	92	0,418			
14	37,32	1,108	11	153	0,56	--	--	--
15	37,54	1,102	13	185	0,899	3 1 1	3,65527	4,6767
16	37,74	1,103	9	118	--		--	--
17	37,92	1,091	6	89	0,18			
18	39,04	1,061	7	94	0,655			
19	39,36	1,053	6	79	0,419			
20	49,94	0,84	6	77	0,858		--	--

$a = (3.662 \pm 0.012) \text{ \AA}$
 $\Delta V = (5.28 \pm 1.08) \%$

B.10 Polvo A

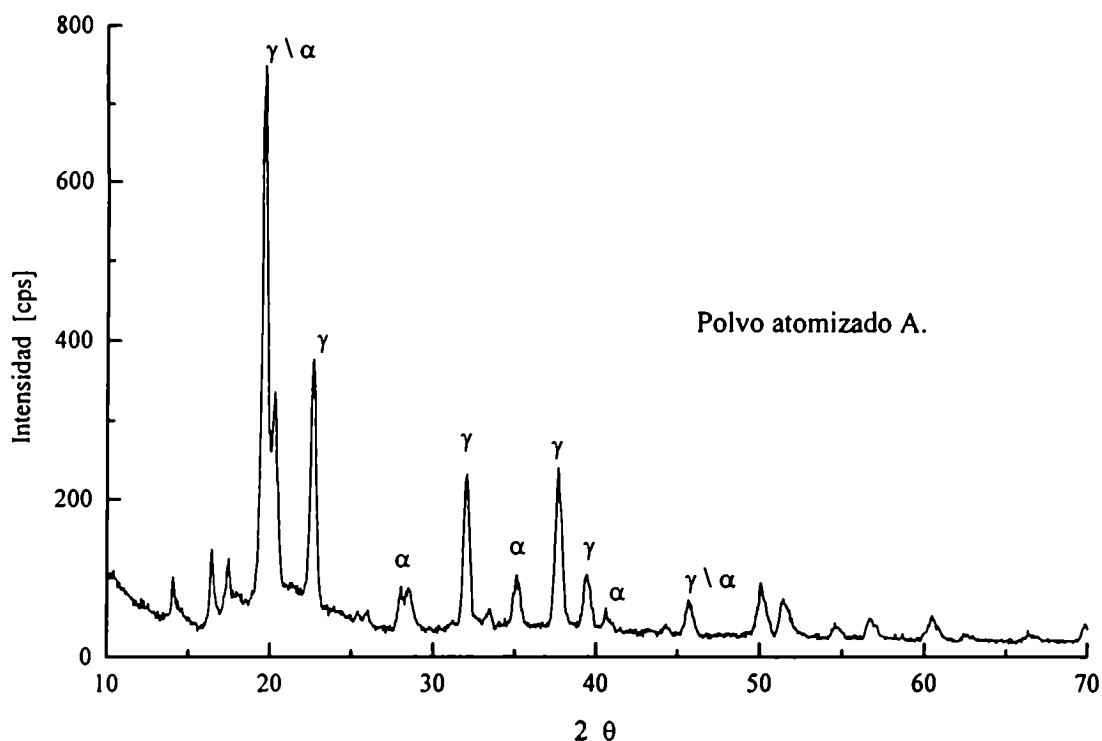


Figura B.10: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación A (tubo de Mo).

Tabla B.10: Picos del espectro de rayos X de la aleación A atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	10,4	3,913	9	67	1,2			
2	14,05	2,9	12	88	1,65			
3	14,35	2,839	8	59	0,95			
4	16,4	2,486	17	120	0,389			
5	17,4	2,344	12	87	1,65			
6	17,7	2,305	8	55	0,65			
7	17,95	2,273	6	44	0,25			
8	19,6	2,083	100	706	0,437	1 1 1	3,60865	0,72
9	20,2	2,022	38	270	0,646			
10	22,6	1,81	48	341	0,441	2 0 0	3,61961	1,64
11	25,4	1,613	7	49	1,799			
12	25,8	1,588	6	45	0,5			
13	26	1,576	7	49	0,897			
14	28	1,466	11	76	1,09			
15	28,5	1,441	11	75	0,847			
16	28,75	1,428	8	54	0,35			
17	31,95	1,289	31	216	0,539			
18	32,65	1,262	6	42	1,145	2 2 0	3,64449	3,75
19	33,45	1,232	7	48	1,193			
20	34,85	1,184	8	56	0,448			

21	35,1	1,176	13	90	0,691			
22	35,25	1,171	11	80	0,393			
23	37,75	1,096	27	188	0,641	3 1 1	3,63567	3,00
24	39,35	1,053	13	89	0,744			
25	39,6	1,047	11	77	0,393			
26	39,8	1,042	7	51	0,548			
27	40,6	1,022	8	55	1,349			
29	45,7	0,913	9	66	0,897			
30	46	0,908	7	47	0,398			
31	50,05	0,838	13	88	0,748			
32	50,35	0,834	9	62	0,447			
34	51,35	0,819	9	60	0,449			
35	51,75	0,813	7	53	0,644			

$a = (3.6271 \pm 0.016) \text{ \AA}$

$\Delta V = 2.28 \pm 1.36$

B.11 Polvo B

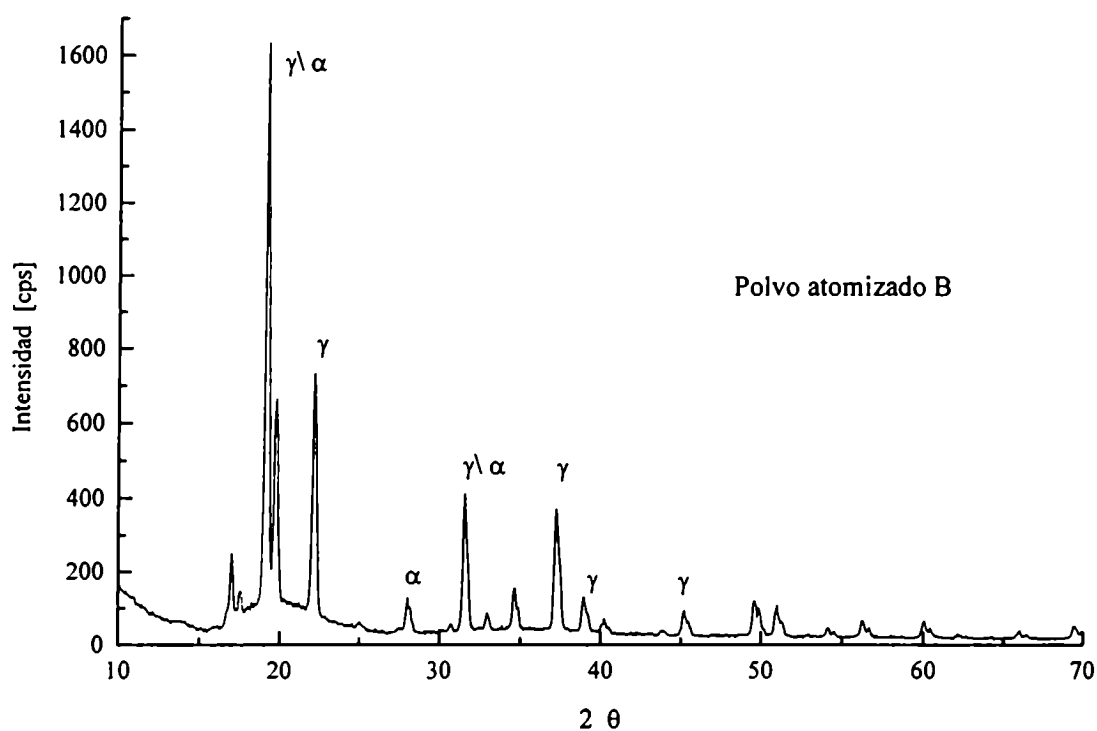


Figura B.11: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación B (tubo de Mo).

Tabla B.11: Picos del espectro de rayos X de la aleación B atomizada (tubo de Mo)

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,95	2,406	14	212	0,287			
2	17,5	2,331	6	85	0,598			
3	19,15	2,132	100	1524	0,289	1 1 1	3,69263	7,92
4	19,7	2,073	32	492	0,425			
5	22,15	1,846	45	693	0,375	2 0 0	3,6922	7,88
6	28,05	1,463	8	115	0,449			
7	31,55	1,304	25	385	0,39	2 2 0	3,6895	7,64
8	31,75	1,304	14	206				
9	34,6	1,193	9	144	0,489			
10	34,85	1,191	6	95				
11	37,15	1,113	23	358	0,481	3 1 1	3,69227	7,89
12	37,45	1,105	13	193	0,236			
13	38,85	1,066	7	108	0,584			
14	49,55	0,846	8	124	0,585			
15	49,9	0,846	6	84				
16	50,95	0,824	6	92	0,633			

$a = (3.69165 \pm 0.0015) \text{ Å}$

$\Delta V = (7.83 \pm 0.17) \%$

B.12 Polvo C

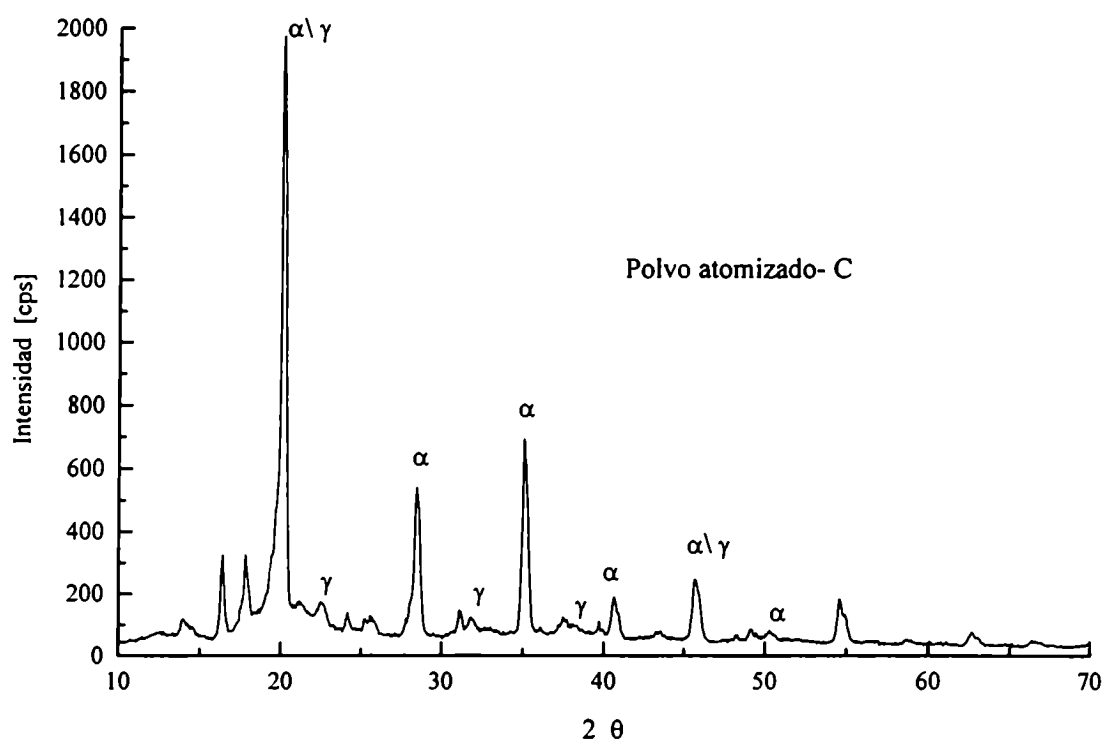


Figura B.12: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación C (tubo de Mo).

Tabla B.12: Picos del espectro de rayos X de la aleación C atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,35	2,494	16	293	0,338		--	--
2	17,8	2,292	14	250	0,39			
3	18	2,267	7	130	0,188			
4	19,35	2,11	9	168	0,297			
5	19,65	2,078	19	345	0,443			
6	20,1	2,032	100	1851	0,382	1 1 0	2,87388	0,78554
7	28	1,466	7	128	0,446	--	--	--
8	28,5	1,441	26	482	0,486	2 0 0	2,88133	1,57077
9	31,15	1,321	6	107	0,541	--	--	--
10	31,85	1,292	5	91	1,094	--	--	--
11	35,1	1,176	33	610	0,486	2 1 1	2,88073	1,50715
12	40,6	1,022	9	161	0,596	--	--	--
13	40,9	1,015	6	113	0,244	2 2 0	2,8708	0,46156
14	45,65	0,914	12	229	0,596	--	--	--
15	45,95	0,909	9	167	0,292	3 1 0	2,87301	0,6936
16	54,55	0,774	9	173	0,69		--	--
17	54,95	0,769	6	113	0,343		--	--

$$a = (3.69165 \pm 0.0015) \text{ Å}$$

$$\Delta V = (7.83 \pm 0.17) \%$$

B.13 Polvo D

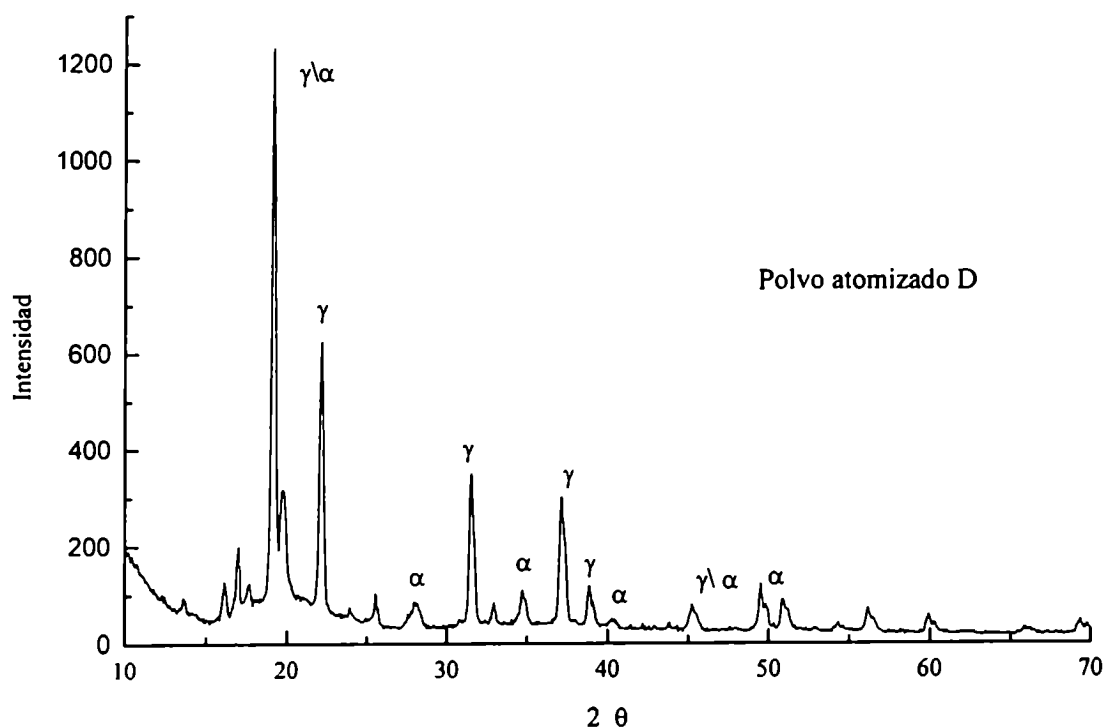


Figura B.13: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación D (tubo de Mo).

Tabla B.13: Picos del espectro de rayos X de la aleación D atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,1	2,532	10	112	0,482			
2	16,95	2,406	15	172	0,291			
3	17,6	2,318	6	74	0,742			
4	19,1	2,138	100	1155	0,328	1 1 1	3,70221	8,76
5	19,75	2,068	22	260	0,646			
6	20,2	2,022	6	72	0,447			
7	22,15	1,846	51	592	0,336	2 0 0	3,6922	7,88
8	27,95	1,468	7	77	2,448			
9	28,15	1,458	6	75	0,45			
10	31,5	1,306	30	342	0,393	2 2 0	3,69521	8,14
11	31,7	1,306	18	203	--			
12	32,9	1,252	6	66	1,196			
13	34,9	1,183	7	79	0,248			
14	37,1	1,115	25	287	0,486	3 1 1	3,69707	8,31
15	37,35	1,114	17	196	--			
16	38,8	1,068	9	100	0,549	2 2 2	3,69837	8,42
17	39,1	1,06	6	75	0,295			
18	45,2	0,923	7	76	0,742			
19	49,45	0,848	9	103	0,689			
20	49,85	0,841	6	67	0,394			
21	50,85	0,826	7	86	0,642			
22	51,2	0,821	6	65	0,345			
21	51,2	0,821	6	65	0,345			

$a = (3.697 \pm 0.004) \text{ Å}$

$\Delta V = (8.30 \pm 0.33) \%$

B.14 Polvo E

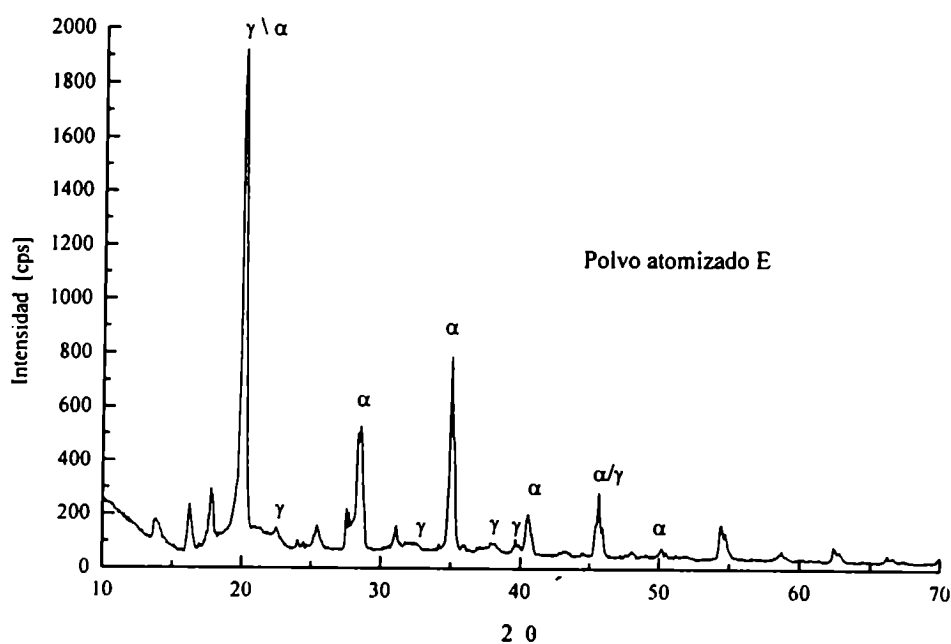


Figura B.14: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación E (tubo de Mo).

Tabla B.14: Picos del espectro de rayos X de la aleación E atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	16,2	2,517	12	219	0,439			
2	17,8	2,292	10	176	0,482			
3	20	2,042	100	1804	0,386			
4	27,5	1,492	9	162	0,784			
5	27,7	1,481	8	149	0,65			
6	27,95	1,468	6	113	0,3			
7	28,3	1,451	25	443	0,289			
8	28,5	1,441	26	471	0,581			
9	31,05	1,325	7	126	0,545			
10	34,95	1,181	38	683	0,439			
13	40,45	1,026	9	158	0,639			
14	40,8	1,017	6	105	0,244			
15	45,35	0,92	7	133	0,245			
16	45,6	0,915	15	270	0,445			
19	54,7	0,772	7	124	0,496			

$a = (3.697 \pm 0.004) \text{ Å}$

$\Delta V = (8.30 \pm 0.33) \%$

B.15 Polvo F

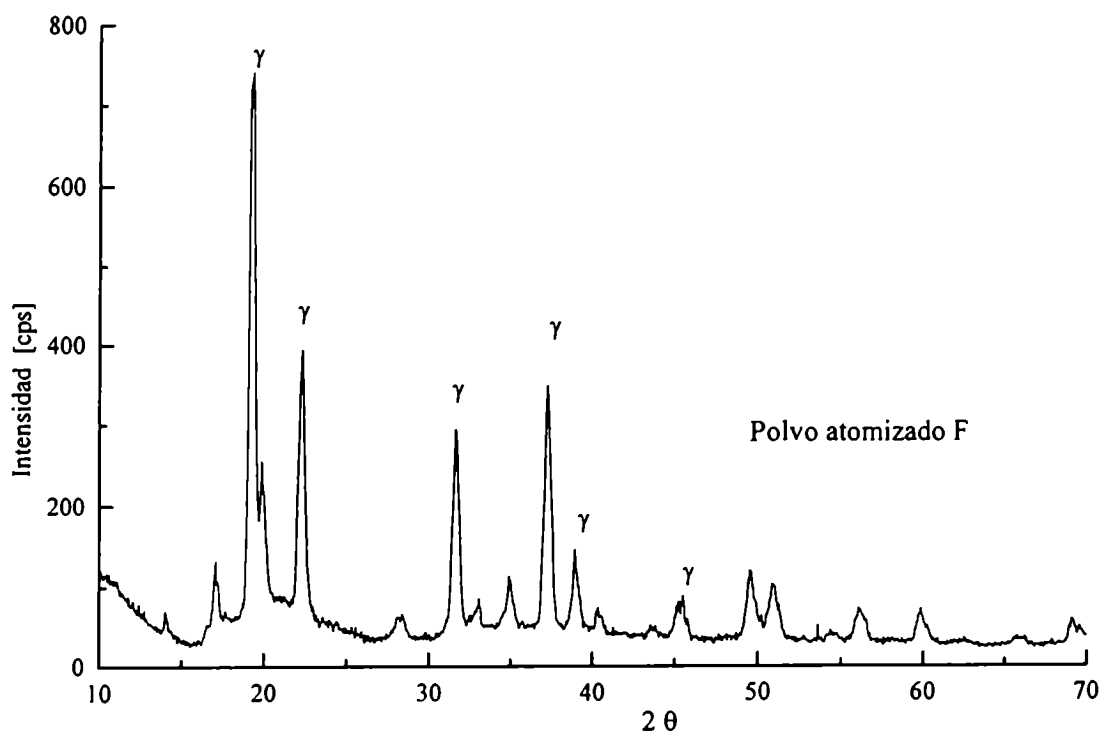


Figura B.15: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación F (tubo de Mo).

Tabla B.15: Picos del espectro de rayos X de la aleación F atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	17	2,399	15	100	0,488			
2	17,2	2,372	12	77	0,243			
3	19,2	2,126	100	668	0,48	1 1 1	3,68311	7,09
4	19,9	2,052	27	178	0,645			
5	20,5	1,993	7	49	1,5			
6	20,75	1,969	7	47	0,45			
7	20,95	1,951	7	50	1,35			
8	21,2	1,928	7	45	0,25			
9	21,4	1,91	7	45	0,3			
10	21,65	1,888	8	51	0,5			
11	22	1,859	25	167	0,24			
12	22,25	1,838	51	343	0,541	2 0 0	3,67581	6,45
13	22,95	1,783	8	55	1,349			
14	23,6	1,734	6	41	2,242			
15	24	1,706	6	42	0,7			
16	24,4	1,678	7	46	1,899			
17	28,05	1,463	8	51	0,545			
18	28,4	1,446	8	52	1,438			
19	31,35	1,313	20	132	0,2			
20	31,7	1,298	39	263	0,591			
21	33,05	1,247	10	68	1,697			
22	34,95	1,181	13	84	1,049			
23	36,9	1,121	17	112	0,198			
24	37,2	1,112	48	319	0,589			
26	38,9	1,065	19	124	0,546			
27	39,2	1,057	10	65	0,3	2 2 2	3,66209	5,26
28	40,3	1,029	8	55	1,548			
29	45,2	0,923	10	69	0,698			
30	45,45	0,918	10	69	0,4	4 0 0	3,67193	6,11
31	49,5	0,847	17	112	0,796			
33	50,5	0,831	9	58	0,7			
34	50,9	0,825	14	94	0,993			
35	51,3	0,819	9	59	0,447			
36	59,85	0,711	10	67	0,947			
37	69,15	0,625	8	53	1,845			

a = (3.673±0.009) Å
ΔV = (6.23 ± 0.76) %

B.16 Polvo G

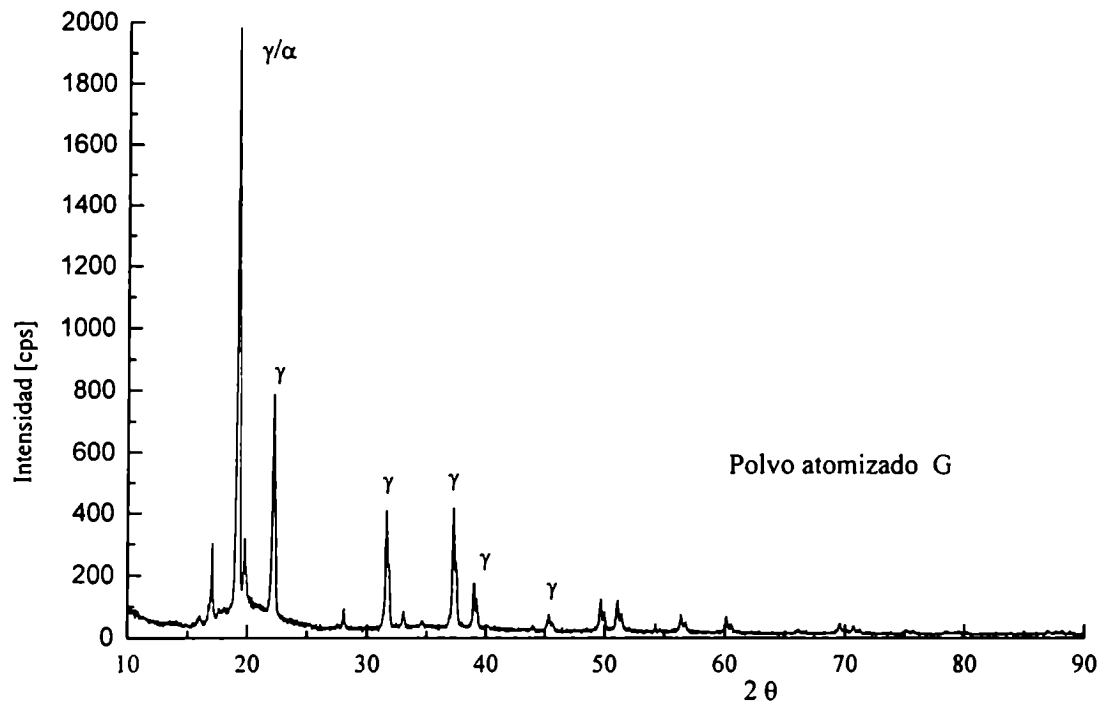


Figura B.16: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación G (tubo de Mo).

Tabla B.16: Picos del espectro de rayos X de la aleación G atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	17,02	2,396	15	277	0,176			
2	19,2	2,126	100	1818	0,258	1 1 1	3,68311	7,08667
3	19,74	2,069	15	273	0,318			
6	22,2	1,842	41	749	0,279	2 0 0	3,68399	7,16344
8	31,58	1,303	22	392	0,339	2 2 0	3,68608	7,34653
9	31,82	1,294	11	194	0,158			
12	37,22	1,111	22	401	0,379	3 1 1	3,68557	7,30138
13	37,5	1,103	11	208	0,178			
14	38,96	1,063	9	167	0,257	2 2 2	3,68377	7,14421
15	39,24	1,056	7	118	0,297			
20	51,04	0,823	6	100	0,318			

$$a = (3.6845 \pm 0.001) \text{ Å}$$

$$\Delta V = (7.21 \pm 0.11) \%$$

B.17 Polvo H

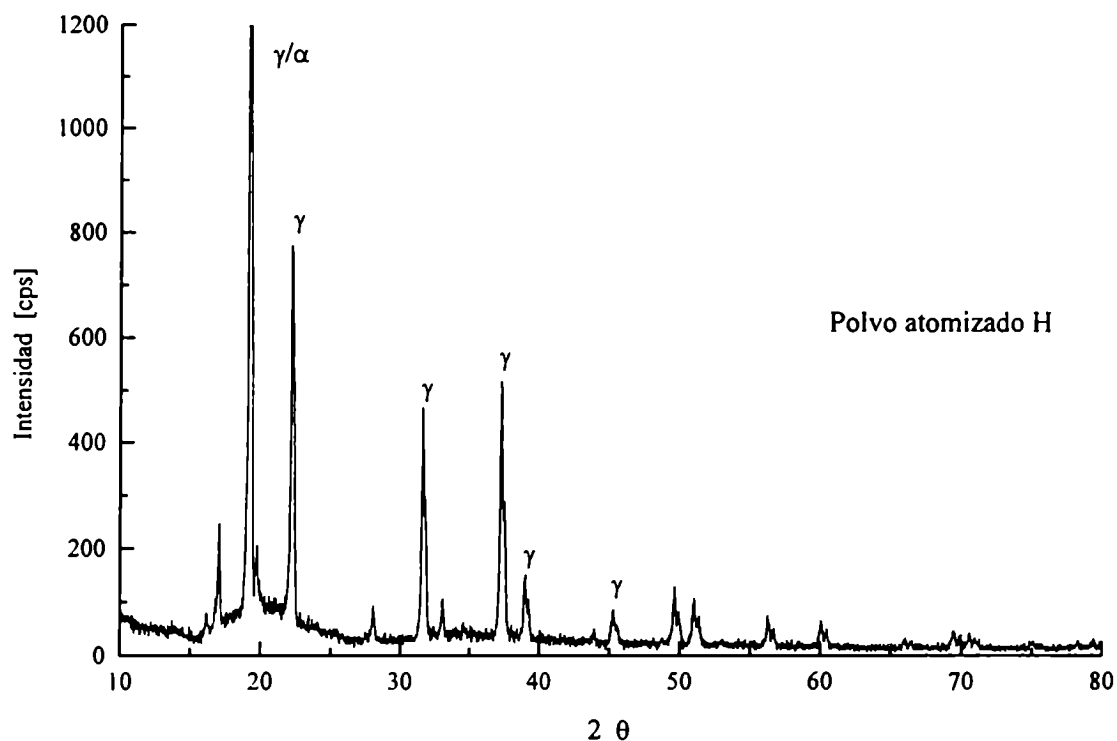


Figura B.17: Espectro de rayos X de polvo atomizado de la aleación H (tubo de Mo).

Tabla B.17: Picos del espectro de rayos X de la aleación H atomizada (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	17,06	2,391	15	228	0,236			
2	19,24	2,122	100	1542	0,258	1 1 1	3,67552	6,43
3	19,72	2,071	10	158	0,399			
4	22,24	1,839	48	743	0,279	2 0 0	3,67744	6,59
5	28,06	1,463	6	89	0,295			
6	31,58	1,303	30	464	0,319	2 2 0	3,68608	7,35
7	31,82	1,294	15	236	0,158			
9	37,22	1,111	28	432	0,419	3 1 1	3,68557	7,30
10	37,5	1,103	18	283	0,238			
11	38,96	1,063	9	137	0,457	2 2 2	3,68377	7,14
12	39,24	1,056	7	101	0,279			
14	49,62	0,845	7	115	0,239			
16	51	0,824	6	93	0,297			

$$a = (3.6817 \pm 0.005) \text{ Å}$$

$$\Delta V = (6.96 \pm 0.42) \%$$

B.18 Expansión de la red de las fases austenítica y ferrítica

Tabla B.1 Expansión de la red de las fases austenítica y ferrítica con la composición

Alcación	Composición	Fase	a [Å]	ΔV [%]
A sol				
A polvo	Fe-31.44Mn-8.32Al-0.54C-0.16Si	γ	3.627 ± 0.016	2.28 ± 1.36
B sol	Fe-12.88 Mn-5.64Al-0.1C-0.32Si	α/γ	2.882 ± 0.005	1.62 ± 0.52
			3.629 ± 0.009	2.40 ± 0.80
B polvo	Fe-17.52Mn-3.49Al-0.04C-0.04Si	γ	3.692 ± 0.002	6.43 ± 0.17
C sol	Fe-28.46Mn-8.79Al-0.63C-1.05Si	α/γ	2.898 ± 0.006	3.34 ± 0.67
C polvo	Fe-32.31Mn-9.75Al-0.23C-1.05Si	α	2.876 ± 0.005	1.00 ± 0.50
D sol				
D polvo	Fe-27.33Mn-9.32Al-0.70C-0.69Si	γ	3.697 ± 0.004	8.30 ± 0.33
E sol				
E polvo	Fe-27.78Mn-6.58Al-0.22C-0.54Si	γ		
F sol	Fe-35.07Mn-11.38Al-0.99C-0.02Si	γ	3.696 ± 0.011	8.23 ± 1.00
F polvo	Fe-31.60Mn-11.65Al-1.02C-0.01Si	γ	3.673 ± 0.009	6.23 ± 0.76
G sol	Fe-32.18Mn-6.65Al-0.95C-0.04Si	γ	3.686 ± 0.012	8.25 ± 1.03
G polvo	Fe-27.60Mn-8.51Al-0.57C-0.04Si	γ	3.685 ± 0.001	7.21 ± 0.11
H sol	Fe-33.32Mn-8.95Al-0.99C-0.01Si	γ	3.662 ± 0.012	5.28 ± 1.08
H polvo	Fe-29.30Mn-7.18Al-0.80C-0.01Si	γ	3.682 ± 0.005	6.96 ± 0.42

Apéndice C ESPECTROS DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES DE COBALTO

C.1 Aleación Stellite colada

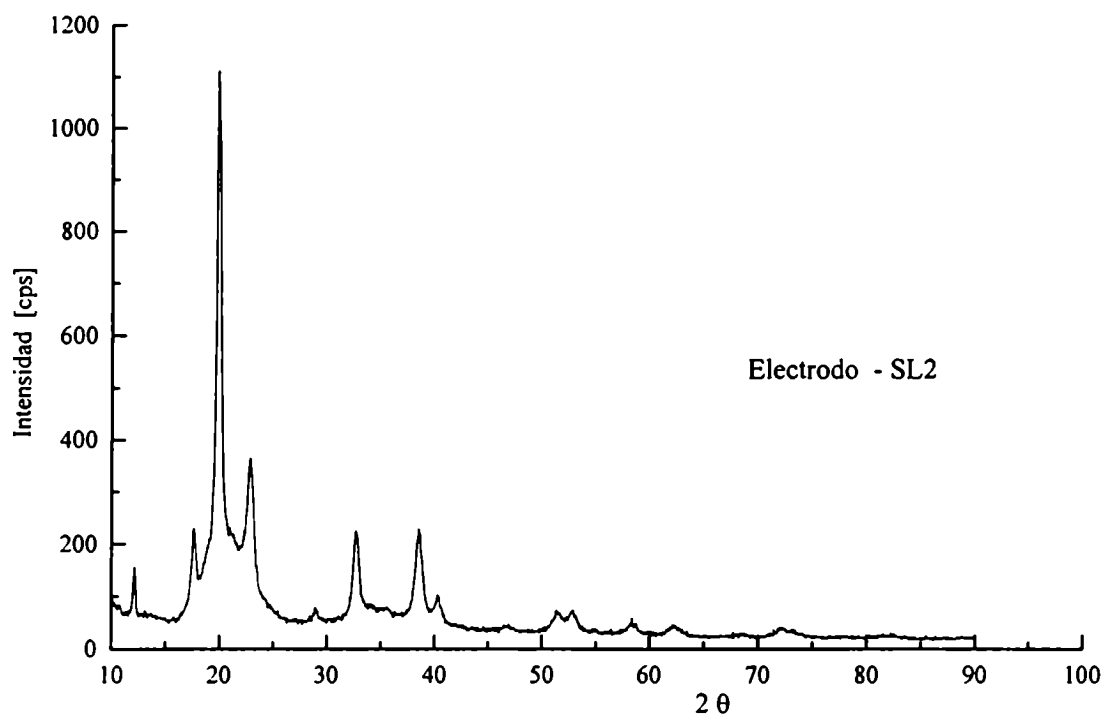


Figura C.1: Espectro de difracción de polvo atomizado de Stellite colada (empleando Mo).

Tabla C.1: Picos del espectro de rayos X de la aleación Stellite colada (muestra SL2) (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	12,1	3,365	13	129	0,391			
2	17,6	2,318	16	159	0,59			
3	19,85	2,058	100	969	0,536	1 1 1	3.565	1.72
4	20,6	1,983	10	98	0,448			
5	22,85	1,79	26	249	0,747			
6	29	1,416	6	61	0,648			
7	32,7	1,26	19	188	0,797	2 2 0	3.564	1.64
8	33,45	1,232	6	57	0,898			
9	38,45	1,077	19	185	0,843			
10	38,75	1,069	13	129	0,346			
11	40,3	1,029	7	64	1,845	2 2 2	3.565	1.72
12	51,65	0,814	6	59	1,799			
13	51,85	0,811	6	56	1			
14	52,25	0,805	6	56	0,75			
15	52,55	0,801	6	56	0,75			
16	52,8	0,798	7	67	1,799			
17	53,1	0,793	6	55	0,794			

Fase γ-Co a= (3.565±0.001) Å
ΔV= (1.72±0.032) %

C.2 Aleaciones atomizadas

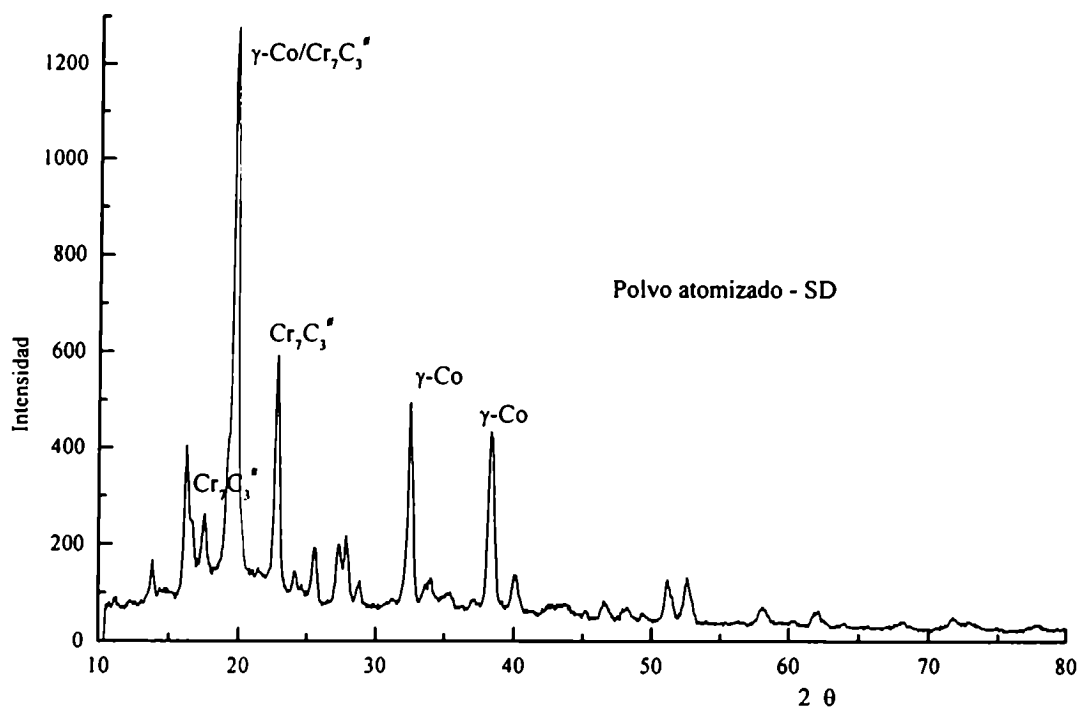


Figura C.2: Espectro de difracción de polvo atomizado de Stellite (empleando Mo).

Tabla C.2: Picos del espectro de rayos X de la aleación Stellite atomizada (muestra SD1) (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm	h k l	a [Å]	ΔV [%]
1	13,8	2,952	11	132	0,492			
2	14,3	2,849	6	64	0,245			
3	16,15	2,525	25	284	0,791			
4	16,6	2,457	14	158	0,8			
5	16,95	2,406	6	72	0,35			
6	17,5	2,331	14	164	0,545			
7	19,15	2,132	24	277	0,342			
8	19,7	2,073	100	1157	0,486	1 1 1	3.591	3.93
9	20,25	2,017	11	123	1,1			
10	22,8	1,794	45	526	0,483	2 0 0	3.588	3.71
11	24,15	1,695	8	87	0,697			
12	27,25	1,505	13	155	0,745			
13	27,85	1,474	16	181	1,039			
14	28,8	1,426	8	88	2,647			
15	32,45	1,269	39	452	0,444	2 2 0	3.589	3.82
16	38,3	1,081	34	393	0,589	3 1 1	3.585	3.47
17	40	1,037	9	107	0,842			
18	40,2	1,032	9	106	0,45			
19	51,15	0,821	10	114	0,843			

Fase γ-Co a= (3.588±0.0025) Å
 ΔV= (3.73±0.21) %

Tabla C.3: Picos del espectro de rayos X de Stellite atomizada (muestra S) (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm
1	17,45	2,338	13	123	0,498
2	19,15	2,132	7	70	1,05
3	19,7	2,073	100	976	0,333
4	20,2	2,022	12	122	0,347
5	22,8	1,794	50	491	0,376
6	24,1	1,699	10	94	0,388
7	24,5	1,671	7	64	0,444
8	28,85	1,424	11	108	0,29
9	32,5	1,267	53	518	0,383
10	32,75	1,258	31	302	0,24
11	33,95	1,215	7	67	0,743
12	38,3	1,081	27	261	0,492
13	40,05	1,036	7	66	0,698
14	40,35	1,028	6	55	0,35
15	51,1	0,822	8	76	0,641
16	52,55	0,801	8	78	0,692
17	52,95	0,795	6	57	0,395

Tabla C. 5 Picos del espectro de rayos X de la aleación *Stellite* atomizada (S1) (tubo de Mo).

Pico	2-θ	d [Å]	I [rel]	I[cps]	Fwhm
1	16,35	2,494	12	106	1,047
2	16,65	2,449	8	72	0,347
3	17,65	2,312	12	109	0,848
4	19,3	2,116	11	102	0,7
5	19,9	2,052	100	903	0,377
6	20,45	1,998	11	103	0,343
7	23	1,779	64	575	0,335
8	25,65	1,598	8	74	0,896
9	27,4	1,497	7	67	0,799
10	28	1,466	9	86	0,548
11	29	1,416	8	75	0,642
12	32,7	1,26	42	378	0,434
13	34,15	1,208	10	93	0,541
14	38,5	1,076	47	428	0,488
15	38,8	1,068	25	222	0,197
16	40,2	1,032	11	95	0,595
17	40,5	1,025	7	66	0,497
18	46,65	0,896	7	67	1,747
19	46,85	0,892	7	63	0,499
20	51,25	0,82	14	126	0,639
21	51,65	0,814	9	82	0,448
22	52,7	0,799	16	147	0,643
23	53,1	0,793	10	90	0,394
24	58,2	0,729	6	58	0,844
25	58,6	0,725	6	50	0,546
26	62,1	0,688	6	53	0,696