

## TEMA 2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN POLVO

### ESQUEMA:

- Conceptos
- Muestreo y dispersión
- Tamaño de partícula
- Técnicas de medida
- Datos sobre tamaños de partícula
- Problemas del análisis de tamaños
- Forma de las partículas
- Analisis del area superficial
- Fricción entre partículas
- Compresibilidad
- Estructura del polvo
- Análisis químico
- Procedimiento de caracterización estándar
- Cuestiones

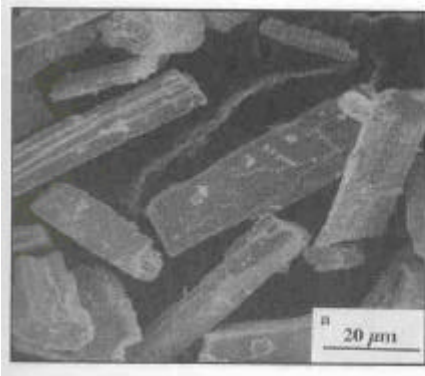
1

### Conceptos

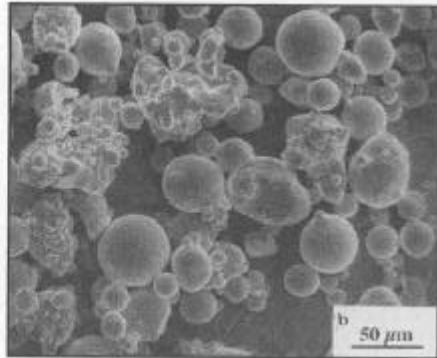
- Se define partícula como la mínima porción de polvo que no puede ser subdividida. Mayores que el humo (0.01- 1  $\mu\text{m}$ ) menores que la arena (0.1-3 mm)
- Muchos polvos metálicos tienen un tamaño cabello humano (~25-200  $\mu\text{m}$ )
- SEM es la mejor herramienta para observar dichas partículas. Como se verá en las imágenes, los tamaños y formas son muy diferentes.
- La **información cuantitativa necesaria** para la utilización de un material en polvo podría resumirse en los siguientes puntos:
  - Distribución de tamaños de partícula
  - Forma y su variación con el tamaño
  - Area superficial
  - Fricción entre partículas
  - Fluidéz y densidad de llenado
  - Estructura interna de la partícula
  - Composición, homogeneidad y contaminaciónAdemás hay que describir como fue fabricado.

2

Conceptos

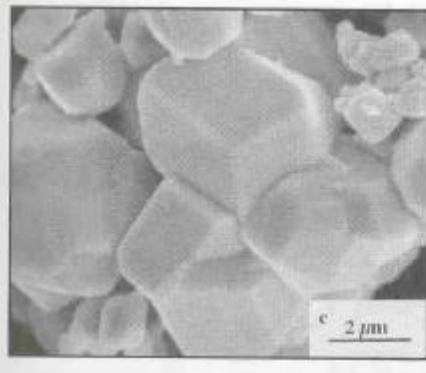


Telurio, molido, acicular

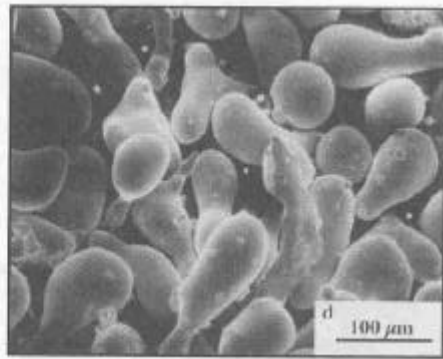


Aleacion Fe, atomizada en Ar,  
Esferico con finos aglomerados

Conceptos

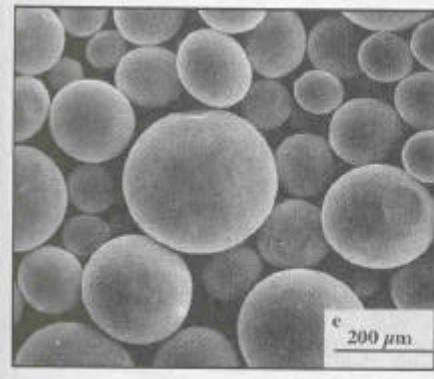


W, reducido con CO-CO<sub>2</sub>,  
Agregado poligonal, facetado

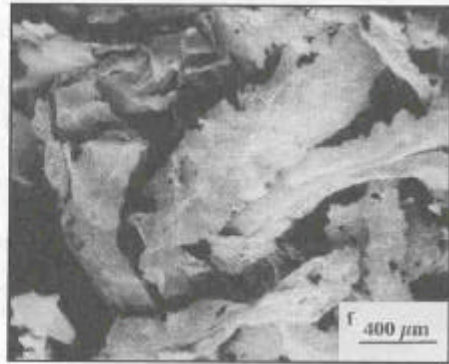


Estaño, atomizado en aire,  
Redondeado con ligamentos

Conceptos

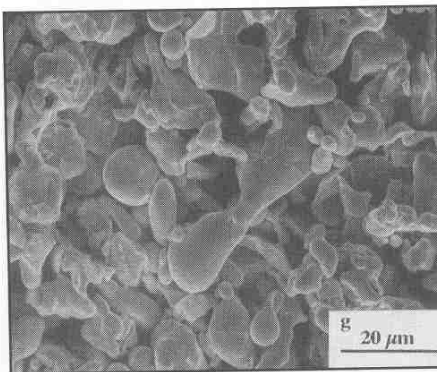


Aleación de Fe, atomizado centrífugo, esférico, grueso

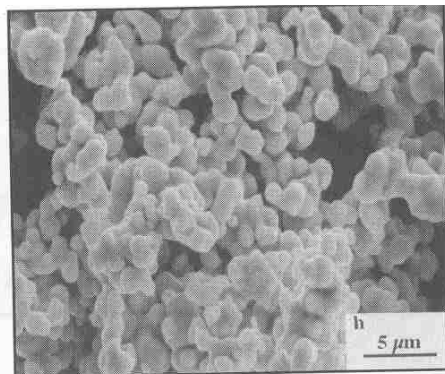


Estaño, templado sobre agua, escamas

Conceptos

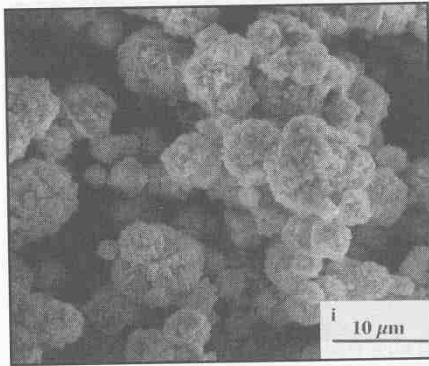


Acero Inox. Atomizado en agua. Redondeado irregular

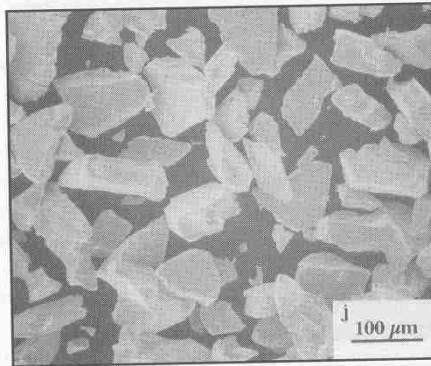


Paladio, electrolítico, esponja

Conceptos

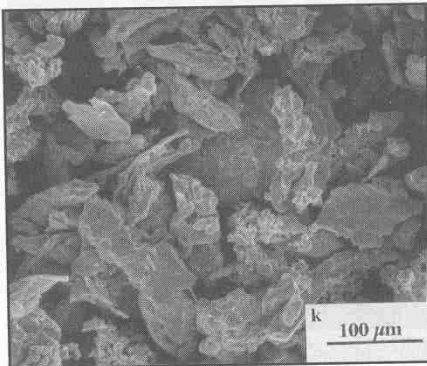


Ni, Descomposición Carbonyl, poroso cúbico

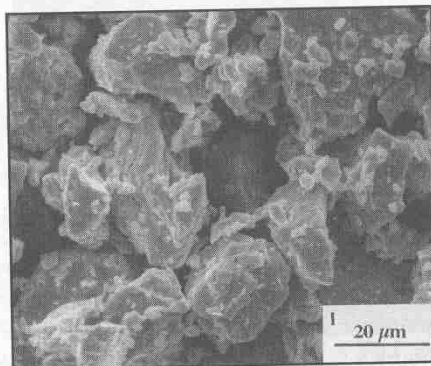


Vidrio metálico base Fe, cinta molida, Placas angulares

Conceptos



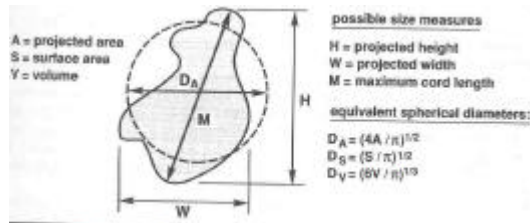
Ti, reducido con Na, molido, irregular



Hidruro de Niobio, molido irregular.

**Conceptos**

- Además de las propiedades de las partículas individuales, se necesita conocer las propiedades del conjunto. Por lo tanto, aparte de:
  - tamaño, forma, composición, microestructura, densidad y dureza
  - Se debe conocer: la fluidez, densidad de llenado y características superficiales



- La partícula de la figura se podría describir como irregular y redondeada, pero esta información no es muy útil. Por otro lado el dimensionado es difícil. En la figura se muestran algunas de las medidas de tamaño posibles. En el caso de hablar de forma la dificultad es aún mayor. Normamente, en la práctica, se simplifica reduciendo la información de tamaño y forma en un único parámetro.

**Muestreo y dispersion**

- Recoger una muestra de polvo representativa de un lote puede ser difícil. (Típicamente son **varias toneladas** de polvo y las muestras para análisis < **1 kg**)
- Si se asume la forma esférica, la cantidad de partículas en un gramo depende de su tamaño y de la densidad:

Diametro (µm)	Al(2.7 g/cc)	Fe(7.86 g/cc)	W(19.3)
0.01	$7.0 \cdot 10^{17}$	$2.4 \cdot 10^{17}$	$9.9 \cdot 10^{16}$
1.0	$7.0 \cdot 10^{11}$	$2.4 \cdot 10^{11}$	$9.9 \cdot 10^{10}$
1000	$7.0 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^2$	$9.9 \cdot 10^1$

- La cantidad de partícula es suficiente para estudio estadístico, la dificultad estriba en si la muestra representa las propiedades del lote en su conjunto

### Muestreo y dispersion

- Para evitar los **errores de muestreo** hay que tomar las siguientes precauciones:
  - Toma de muestras de zonas donde el material esté en movimiento (cinta transportadora)
  - Evitar silos y zonas donde se someta a vibraciones (en este caso se sugiere volver a mezclar la muestra para evitar la segregación por tamaño)
  - Tomar la muestra en muchos puntos del lote (equipos rotativos)
- Las partículas tienden a adherirse a causa de su tamaño (No Van der Waals) **Aglomeración** debida a la adsorción de humedad. Distinción entre adsorción y absorción (la humedad está adsorbida en la superficie y el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está absorbido fuertemente adherido a la superficie de las partículas).
- Los **aglomerados** normalmente se destruyen con tensiones muy inferiores a las intrínsecas del material que los forma (p.e. barro seco). En contraste, los agregados mantienen una elevada resistencia por la acción de algún agente cementador.

En P/M los problemas más importantes los originan los aglomerados

11

### Muestreo y dispersion

- La energía total de una partícula de polvo puede dividirse en dos términos: La energía superficial (asociada a los átomos externos) y la interna (al resto).

$$E_T = gA + xV$$

$g$  es la energía superficial (J/m<sup>2</sup>) y  $x$  la energía interna (J/m<sup>3</sup>). El potencial cohesivo de una partícula esférica se describe como la  $E$  total por unidad de  $V$ :

$$\frac{E_T}{V} = \frac{6g}{D} + x$$

La energía total se minimiza si las partículas se unen entre sí y la fuerza impulsora de este proceso crece con el inverso del diámetro.

La **aglomeración** es un problema ya que los parámetros de procesamientos y las propiedades finales del producto P/M dependen del tamaño de partícula real (no aglomerado).

12

Muestreo y dispersion

➤ **Ejemplo:** PARTICULAS DE ORO

➤ La energía interna depende fundamentalmente de la temperatura. Calculemos para el Au, qué tamaño de partícula sería necesario para que la energía superficial igualara a la energía interna:

➤  $x = 600 \text{ MJ/m}^3$  y  $g = 1.4 \text{ J/m}^2$ , luego  $D = \frac{6g}{x} = 14 \text{ nm}$

Suponiendo forma esférica esto corresponde a 150.000 átomos. 0.3% del total está en la superficie, pero sin embargo, contribuyen con el 50% a la energía de la partícula. No sólo los átomos superficiales contribuyen, se calcula que son las primeras 5 capas atómicas las que presentan una estructura distinta (2%)

Muestreo y dispersion

➤ **Dispersion:** Partículas grandes  $D > 100 \mu\text{m}$  (es suficiente con eliminar la humedad).  $D < 100 \text{ nm}$ , (las fuerzas de capilaridad debidas a la humedad adsorbida son suficientes para aglomerar el polvo para contenidos de 1% en volumen (0.1% en peso). Dichas fuerzas aumentan al disminuir el contenido de H<sub>2</sub>O.

➤ Los dispersantes son moléculas polares (cadenas C con terminales aniónicos o catiónicos (OH<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) que se adsorben en la superficie de las partículas y se repelen entre sí.

➤ La dispersión se favorece con la agitación (F cizalla): Ultrasonidos, mezcla

✓ **Ejercicio:** La fuerza de capilaridad entre una partícula y una superficie plana es aprox. igual a  $F_c = 5Dg$ , con  $\gamma = 0.07 \text{ J/m}^2$ . La densidad del material es de 10g/cc. ¿Cuál es el tamaño máximo para que la partícula no se adhiera a la superficie?

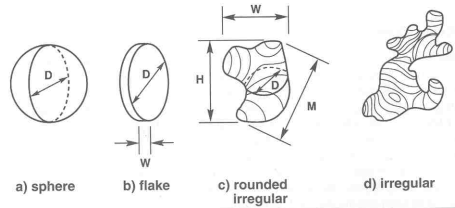
$$F = m \cdot g = \pi D^3 \rho g / 6 \quad \Rightarrow \quad D = \sqrt{\frac{30g}{\rho g r}} = 1850 \text{ nm}$$



Tamaño de partícula

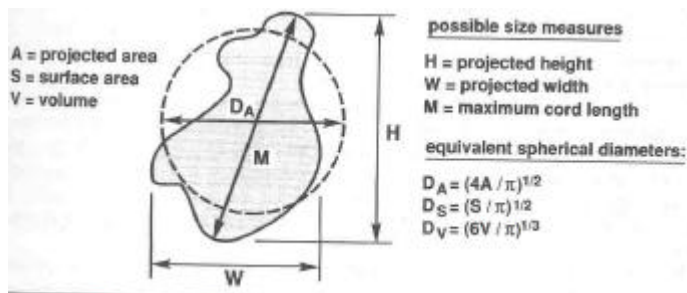
- El objetivo es determinar las dimensiones relevantes de las partículas. El tamaño depende de la técnica de medida, del parámetro seleccionado y de la forma. Los distintos equipos utilizados no miden el mismo parámetro.
- Normalmente se da un parámetro (D) asumiendo que la partícula es esférica, siendo la variable medida:

- El area superficial,
- El area proyectada,
- La dimensión máxima
- La mínima sección
- El volumen



- La dificultad aumenta al hacerlo la forma de la partícula (se necesitan más parámetros). SEM es una buena herramienta para saber lo alejados que estamos de la forma esférica.

Tamaño de partícula



H = 1.00  
W = 0.72  
M = 1.03

**Da = 0.76**  
Ds = 1.45  
Dv = 0.95

- Se prefiere utilizar parámetros que no dependan de la orientación a no ser que sea imprescindible

✓ **Ejercicio:** Calcular Da, Ds y Dv para una partícula cúbica de 1 micra de lado



➤ Método preciso pero tedioso (Óptico, SEM y TEM). Distribución de tamaños

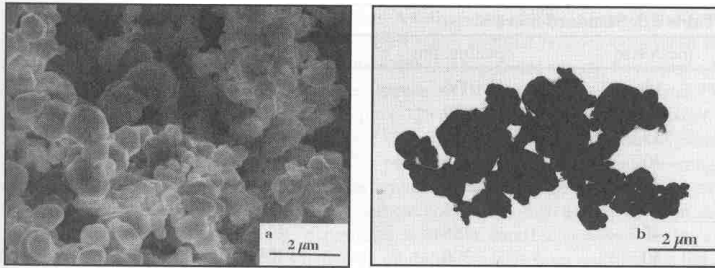
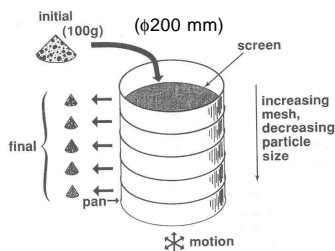


Figure 2.4. Agglomerated tungsten powder, showing a common difficulty in separating particles for size analysis by microscopy techniques; a) is a scanning electron micrograph and b) is a transmission electron micrograph of the same powder.

✓ **Dispersión:** mediante 40% Naftaleno 60% alcanfor. ( $T_m = 32^\circ\text{C}$ )  
Entre dos vidrios y sublimación en vacío.

➤ Rápido. Se obtiene la distribución de tamaños del peso de material en cada tamiz  
➤ 200 mesh (malla de 200 hilos ( $\phi 52 \mu\text{m}$ ) por pulgada,  $127 \mu\text{m}$  entre centros,  $75 \mu\text{m}$  de luz.)



mesh size	opening, $\mu\text{m}$	mesh size	opening, $\mu\text{m}$
18	1000	100	150
20	850	120	125
25	710	140	100
30	600	170	90
35	500	200	75
40	425	230	63
45	355	270	53
50	300	325	45
60	250	400	38
70	212	450	32
80	180	500	25
		600	20

**Tiempo de ensayo:** 15 min.

**Masa:** 100 g.

-100/+200 significa que pasa el  
de 100 mesh y no el de 200  
Por debajo de  $45 \mu\text{m}$  se habla de  
**Tamaño subsieve**

AUTOMATIZADO, PERMITE  
ELIMINAR FRACCIONES NO  
DESEADAS



➤ **Problemas.**

- 3-7% tolerancia en luz de malla. En medidas individuales 50%. (Esto genera cortes suaves y no en escalon).
- Sobrecarga (masa elevada y tamaños pequeños): Sobreestima el tamaño
- En general 8% de error si no se especifica la técnica. 4% o 1% en el mejor de los casos.
- Tiempos largos: fractura de aglomerados.

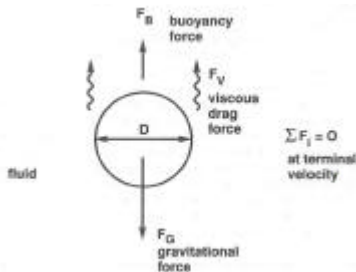
✓ **Ejemplo:**

Mesh	sistema 1	sistema 2
+200	0.5	0.4
<b>-20/+30</b>	<b>23.2</b>	<b>16.1</b>
<b>-30/+40</b>	<b>17.6</b>	<b>24.7</b>
-40/+50	26.5	26.2
-50/+70	18.4	18.5
-70/+100	7.5	7.7
-100	6.3	6.4

Solución: inspección 30 mesh. Calibración con patrón 30mesh

19

- Las partículas de polvo adquieren una velocidad terminal en un fluido viscoso
- Aplicable en el rango de 0.02 a 100 micras (centrifugado – líquidos de alta viscosidad)
- Se mide el tiempo para que sedimente una altura de polvo determinada. (distribución de tamaños posible por pesada, altura, RX, sombra)



$$F_g = m \cdot g = \pi D^3 \rho_m g / 6$$

$$F_g = \pi D^3 \rho_f g / 6$$

$$F_v = 3\pi D V?$$

$$V_t = g D^2 (\rho_m - \rho_f) / (18\eta)$$

$$D = \sqrt{\frac{18\eta h}{g t (\rho_m - \rho_f)}}$$

20

## ➤ Problemas.

- limitada a un rango pequeño de tamaños ( $D < 1$  micra, turbulencias)
- centrifugado permite aplicar la técnica a  $D$  tan pequeños como 10 nm.
- porosidad interna
- partículas irregulares no muy hidrodinámicas (trayectorias no rectilneas)
- límite matemático. Ley de Stokes ( $R > 0.2$ )

$$R_n = \frac{VD r_f}{h}$$

- Esto limita a tamaños alrededor de 60 micras
- $W$  (en aire) max. 17 micras.  $Al$  (en aire) max. 35 micras
- concentración  $< 1\%$  sin aglomeración (no interacción con las paredes)
- No debe haber interacción química entre el polvo y el fluido

## ➤ Ejemplo: POLVO DE NI ESFÉRICO

➤ Se sospecha que el tamaño está en torno a 8 micras.

$H = 0.1$  m

$g = 9.8$  ms<sup>-2</sup>

$D = 8 \cdot 10^{-6}$  m

Densidad Ni = 8.9 g/cc

Densidad agua = 1 g/cc

Viscosidad =  $10^{-3}$  kg/m/s

$$V_t = gD^2(r_m - r_f)/(18h) = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

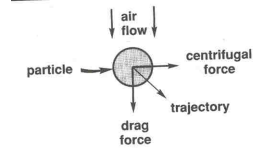
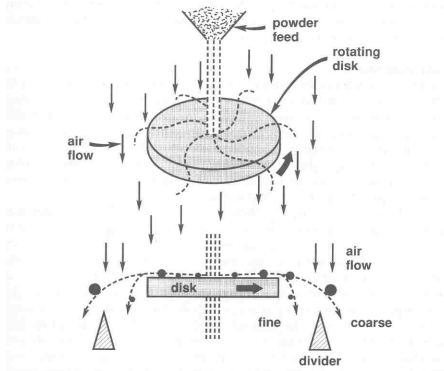
En estas condiciones el tiempo de sedimentación es de 6 minutos.

El número de Reynolds es de  $2.2 \cdot 10^{-3}$ , dentro del rango de validez de la ley de Stokes

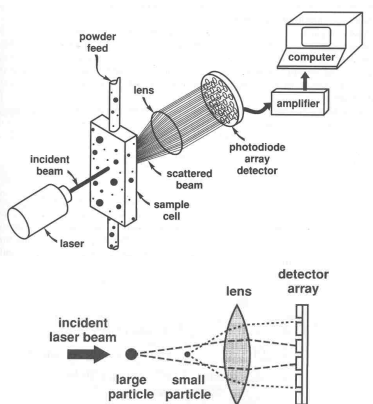
✓ **Ejercicio:** Calcular  $D_{max}$  para el análisis de polvo de  $W$  por sedimentación en aire. Viscosidad =  $1.8 \cdot 10^{-5}$  kg/m/s. Densidad:  $1.2$  kg/m<sup>3</sup>  
Densidad  $W = 19.3$  g/cc. ¿Qué ocurre si se utiliza agua como fluido?

- **Elutriación:** el flujo del fluido se opone a la gravedad
- **Clasificación en flujo de aire:**

- 12000 RPM



1-150 micras

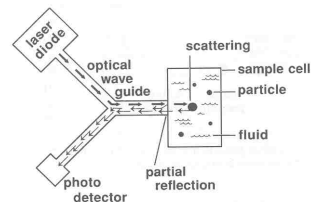


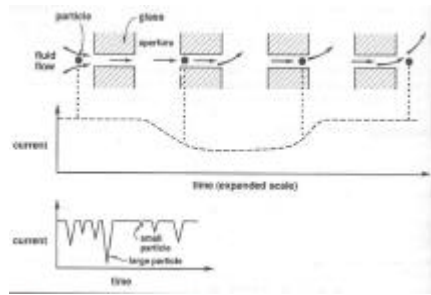
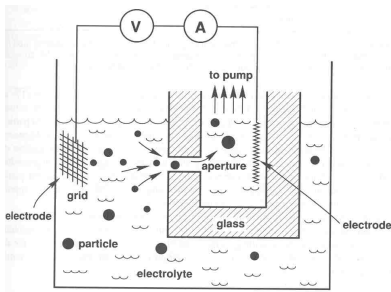
- **Dispersion Fraunhofer**
  - $D_{max}/D_{min} \sim 8000$  (0.1-800 mm)
  - Caro
  - $D_{min} > 2 \text{ ?}$
  - Aglomerados difíciles de detectar

- **Dispersion Doppler**
  - Partic. Gruesas aceleradas
  - Partículas finas se utiliza el movimiento Browniano ( $d_t$  difusividad translacion)

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_t}$$

- **Espectroscopía fotocorrelación**
  - Desplazamiento pico 1-1000 Hz

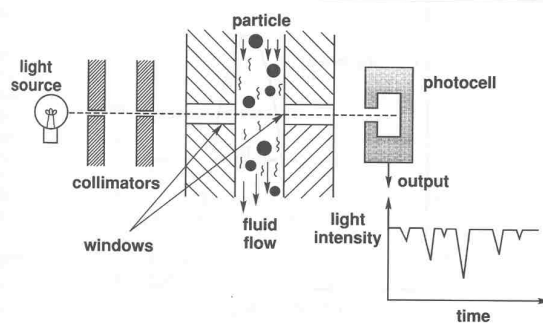




- Cambios en la conductividad de la apertura ( $\phi = 1.6 D_{max}$ )
- $D_{min} \sim 0.5$  micras .  $D_{max}/D_{min} = 30$
- Mejores resultados sobre materiales de baja densidad
- **Problemas:**
  - Obturación
  - Sedimentación de las partículas gruesas (Fe, W)
  - Alta concentración de polvo

$$D(r_m - r_f)^{3/2} < 500$$

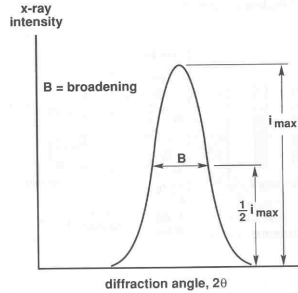
25



- $D_{min} \sim 1$  micras .  $D_{max}/D_{min} = 45$
- Problemas semejantes a las de la técnica anterior

26

➤ Ensanchamiento de picos de difracción



$$2dsenq = l$$

$$D = \frac{0.9l}{B \cos q}$$

$$B^2 = B_T^2 - B_S^2$$

- D max ~ 200 nm (0.2 micras)
- Da sólo un valor promedio, no distribuciones de tamaños

➤ Dispersión RX de bajo ángulo

- D max ~ 50 nm
- Permite obtener la distribución de tamaños

Table 2.6. Comparison of Particle Size Analysis Approaches

technique	size range, µm	dynamic range	sample size, g	relative speed <sup>a</sup>	basis <sup>b</sup>
microscopy					
optical	0.8 and up	30	<1	S	P
electron	0.001 - 400	30	<1	S	P
sieving (wet and dry)					
wire mesh	38 and up	20	100	I	W
electroform	5 - 120	20	>5	S	W
sedimentation					
gravity	0.2 - 100	50	5	I	W
centrifugal	0.02 - 10	50	1	S	W
light scattering					
Fraunhofer	1 - 800	<200	<5	F	W
Mie	0.1 - 3	30	1	F	W
velocity	0.5 - 200	400	1	F	P
Brownian	0.005 - 5	1000	<1	I	P
electrical zone sensing	0.4 - 1000	30	5	I	W
light blocking	1 - 600	45	3	I	P
x-ray					
broadening	0.01 - 0.2	-	1	S	P
small angle	0.001 - 0.05	-	1	S	P

<sup>a</sup> S = slow (1 hour or more), I = intermediate (~1/2 hour), F = fast (1/4 hour or less)  
<sup>b</sup> P = population basis, W = weight basis

Excepto en microscopía, la medida de D no es directa.

Los sistemas automáticos son caros

En primera aprox. sedimentación es razonablemente adecuado

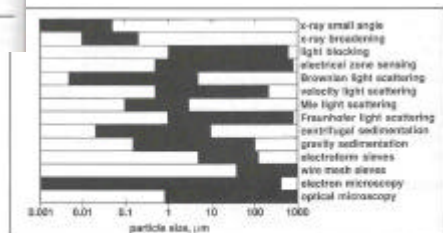


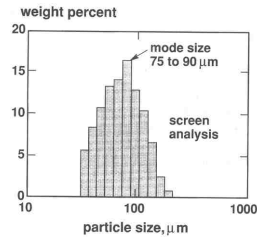
Figure 2.16. A comparative plot of particle size analysis techniques and the nominal useful size ranges for each.

➤ Analisis de la distribución medida. Histogramas (moda = pico)

Table 2.5. Example Particle Size Distribution Data

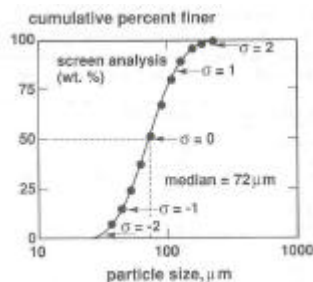
mesh size	opening $\mu\text{m}$	weight retained, g	interval percent	cumulative percent
70	212	0.0	0.0	0.0
80	180	1.1	0.9	0.9
100	150	3.0	2.5	3.3
120	125	8.7	7.1	10.4
140	106	13.2	10.8	21.2
150	90	16.5	13.5	34.7
200	75	20.8	17.0	51.7
230	63	18.0	14.7	66.4
270	53	16.9	13.8	80.2
325	45	13.6	11.1	91.3
400	38	10.8	8.8	100.0
500	25	0.0	0.0	100.0

total weight = 122.6 g



- 1er paso: convertir las masas en porcentajes dividiendo por la masa total
- 2º paso: representar dichos incrementos en función de la apertura de malla. Notar que en este caso el tamaño de partícula se da en escala logarítmica haciendo que las anchuras incrementales sean iguales.

- En muchos materiales metálicos las distribuciones son gaussianas o normales, que cuando se representan en escala logarítmica se denominan log-normal.
- Una distribución análoga se obtiene representando el % acumulado mayor que un tamaño dado. (En la gráfica de la figura la línea representa un ajuste suavizado de los datos de la tabla anterior)

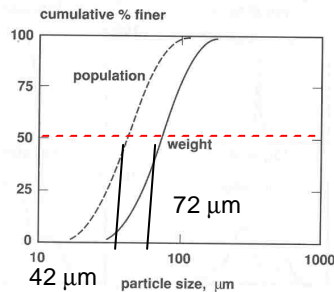


$$s^2 = \frac{\left\{ \sum D_i^2 \cdot y_i - D_{am}^2 \right\}}{N}$$

➤ El valor medio corresponde al 50%. La moda es el máximo del histograma. La desviación estándar corresponde a los tamaños de partícula entre el 84.13% y el 15.87%.

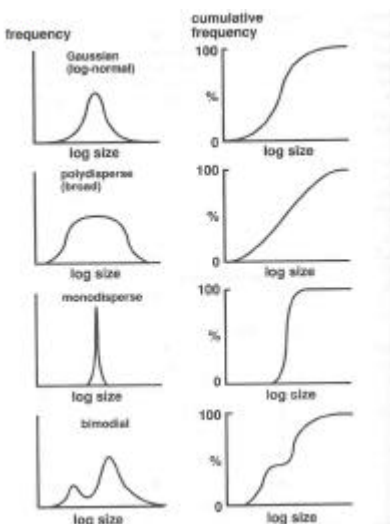


- La comparación directa entre distribuciones SEM y por tamizado no es posible.
- SEM permite obtener la población de partículas en función de tamaño.
- Tamizado: se obtiene una distribución de pesos



$$n = \frac{6W}{r_m p D^3}$$

Ambas distribuciones corresponden a las dos técnicas aplicadas a la misma muestra.



- El producto P/M típico de las técnicas industriales de fabricación es polidisperso
- Distribuciones monodispersas son muy complicadas de obtener (lo más habitual es realizarlo por tamizado, con los problemas descritos anteriormente para esta técnica)

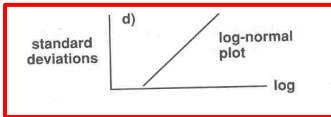
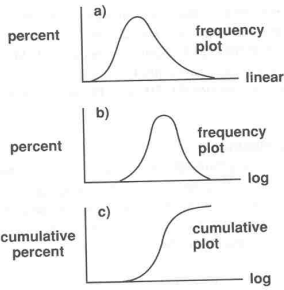
➤ **Distribución log-normal**

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2ps_x}} \exp \left\{ -\frac{(x-U)^2}{2s_x^2} \right\}$$

$$X = \ln D$$

$$s_x = \ln \frac{D_{84}}{D_{50}} = \ln \frac{D_{50}}{D_{16}}$$

**Analisis de medidas de tamaño de partícula**  
Distribución log-normal



➤ Probabilidad acumulada:

$$F(x) = \int_0^x P(x)dx$$

Table 2.6. The Percentage Points and Standard Deviations on a Cumulative Particle Size Distribution

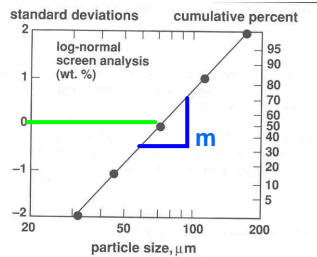
deviations	percentage
-2.0	2.28
-1.5	6.68
-1.0	15.87
-0.5	31.85
0.0	50.00
0.5	69.15
1.0	84.13
1.5	93.32
2.0	97.72

**Analisis de medidas de tamaño de partícula**  
Distribución log-normal

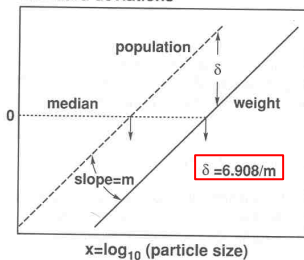
Table 2.5. Example Particle Size Distributions Data

mesh size	opening $\mu\text{m}$	weight retained, g	interval percent	cumulative percent
70	212	0.0	0.0	0.0
80	180	1.1	0.9	0.9
100	150	3.0	2.5	3.3
120	125	8.7	7.1	10.4
140	106	13.2	10.8	21.2
170	90	16.5	13.5	34.7
200	75	20.8	17.0	51.7
230	63	18.0	14.7	66.4
270	53	16.9	13.8	80.2
325	45	13.6	11.1	91.3
400	38	10.8	8.8	100.0
500	25	0.0	0.0	100.0

total weight = 122.6 g



standard deviations



- La pendiente m no cambia
- La determinación del tamaño promedio

$$D_{mw} = 10^{-b/m} \quad D_{mp} = 10^{-(b+d)/m}$$

b: intersección con eje log D

## Problemas asociados al análisis de tamaño de partículas

➤ El rango de tamaños que puede analizarse de una vez no suele corresponder con el que aparece en los catálogos. (**rango dinámico**).

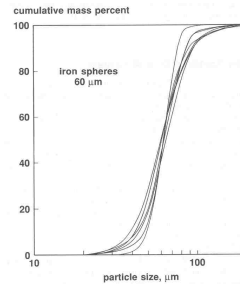
➤ Cada técnica tiene además un rango óptimo de uso.

- tamizado  $D > 38 \mu\text{m}$  (para una proporción 25 hay 15625 D min. por 1 D. max)
- sedimentación (rangos muy estrechos por el principio físico utilizado)

➤ Adicionalmente la **forma** complica la descripción estadística de un conjunto de partícula, añadiendo parámetros al ya mencionado D.

➤ En **sistemas automáticos**:

- coincidencia: las grandes ensombrecen a las pequeñas (D sobreestimado)  
Se trata de solucionar con bajas concentraciones
- aglomeración: agitación, molienda y uso de dispersantes
- alta densidad: decantación preferente por tamaño (recordar toma de muestras)



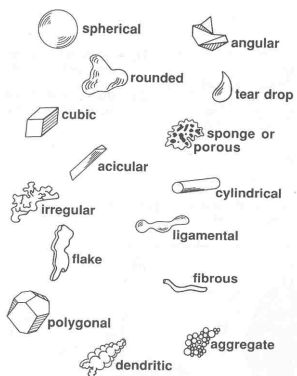
Ej: Polvo grueso Fe  
Reproducibilidad  
2-3%  
10% en tamaño promedio  
Entre equipos 30-50%

35

## La forma de las partículas

➤ La forma influye sobre el llenado, la fluidez y la compresibilidad. Proporciona información sobre la ruta de fabricación.

➤ Dada la dificultad de definición de forma se suelen utilizar ciertos **indicadores cualitativos**



➤ La forma varía con el tamaño y la técnica de fabricación.

➤ El parámetro más utilizado es la relación de aspecto (aspect ratio)

$$a.r. = \frac{D_{\max}}{D_{\min}}$$

✓ Para una esfera  $a.r. = 1$

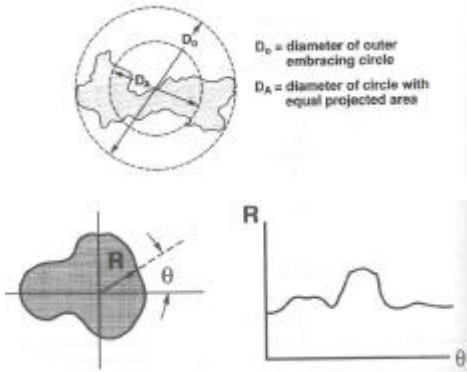
✓ Para un ligamento oscila entre 3 y 5

✓ Para una escama entre 10 y 200.

**LO MAS APROPIADO ES EL USO DE MICROSCOPIA SEM OPTICO TEM**

36

La forma de las partículas

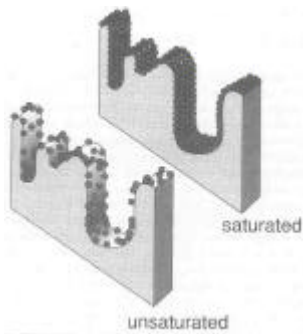


- Un parámetro muy utilizado es  $D_o/D_A$  Sencillo a partir de imágenes microscópicas.
- Otro método consiste en analizar el perfil.  $R(\theta)$

En un caso la información puede ser insuficiente, pero en el otro normalmente es excesiva.

DIMENSION FRACTAL  
 Perímetro aparente ? step ?

Medida del Área Superficial.  
 Adsorción



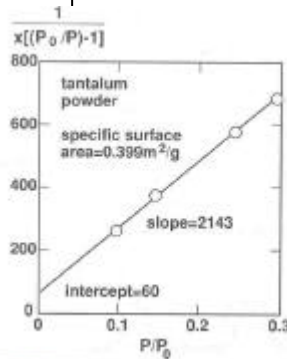
- El método de adsorción **BET** de gas comienza por **limpiar** la superficie del polvo (vacío, calentamiento en Ar)
- Dicho polvo es sometido a una **presión parcial variable de vapores** cuya adsorción es conocida.
- La medida relaciona la **cantidad de gas adsorbida con la presión parcial aplicada**.

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = \frac{1}{X_m C} \left\{ 1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right\}$$

$P_0$  = Presión de saturación, X cantidad de gas adsorbido a la presión P,  $X_m$  es la capacidad monocapa del polvo, C (cte) se relaciona con la entalpía de adsorción.

En equilibrio, la velocidad de adsorción iguala la de evaporación. La técnica BET mide la cantidad de gas necesaria para saturar la superficie del polvo. Se supone que cada molécula de gas ocupa una porción de superficie igual al ser adsorbida.

**Medida del Area Superficial.**  
Adsorción



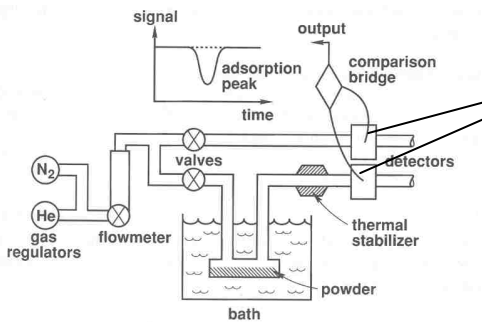
Polvo de Ta  
T ebullición N<sub>2</sub> = -196°C  
A<sub>0</sub> = 1.62 · 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>

➤ La relación lineal se mantiene para 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.3.

$$X_m = \frac{1}{A + B}, \quad S = \frac{X_m N_0 A_0}{wM}$$

A es la pendiente y B la intersección con eje Y  
M es el peso molecular del gas, N<sub>0</sub> es el n° Avogadro, A<sub>0</sub> area ocupada por molec.  
y w el peso del polvo

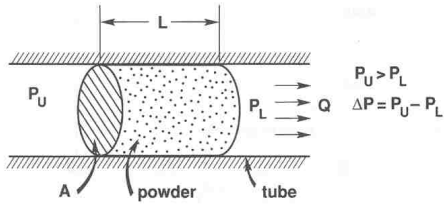
**Medida del Area Superficial. Adsorción**



Se mide la diferencia de Ta en estos dos puntos

- ✓ La muestra se enfría con N<sub>2</sub> líquido (bath) y luego se expone a la mezcla N<sub>2</sub>/He. La adsorción preferente del N<sub>2</sub> hace que cambie la conductividad térmica del gas.
- ✓ Gases típicos: N<sub>2</sub>, Kr, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, benceno.
- ✓ Se suelen usar una o varias P/P<sub>0</sub>. (con una es menos preciso)
- ✓ Otros métodos de medida (cambio de presión, aumento de peso en la muestra)

**Medida del Area Superficial. Permeabilidad**



✓Ec. Darcy:

$$Q = \frac{\Delta P k A}{L h}$$

Q: flujo a través del polvo  
L y A dimensiones del tubo  
DP: caída de presión  
κ: coef. Permeabilidad  
ε= porosidad  
ρ<sub>m</sub>) densidad teórica

Velocidad de salida del gas

$$V = \frac{\Delta P k}{L h} = \frac{Q}{A}$$

$$S = \frac{1}{r_m} \left[ \frac{e^3}{5k(1-e^2)} \right]^{1/2}$$



$$D_s = \left[ \frac{S}{\rho} \right]^{1/2}$$

Restringido a tamaños entre 0.5 y 50 micras. Se le suele denominar SUBSIEVE SIZE. No mide la porosidad que no atraviesa las partículas.

**Medida del Area Superficial. Medida de area superficial como índice de forma de las partículas**

$$A = \rho D^2$$

$$v = \frac{\rho D^3}{6}$$

ESFERAS

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{D} \rightarrow S = \frac{A}{W} = \frac{6}{D r_m}$$

UNIDADES: TAMAÑO (μm), AREA SUP(m<sup>2</sup>/g) y DENSIDAD (g/cc)

✓Si la forma de la partícula no es esférica, **k<sub>s</sub>** es el llamado factor de forma

$$S = \frac{k_s}{D r_m}$$

**Medida del Area Superficial.** Medida de area superficial como índice de forma de las partículas

✓Ej: Consideremos una partícula cilíndrica de longitud 2 veces D

$$A = 2pD^2 + p \frac{D^2}{2} = \frac{5}{2}pD^2$$

$$V = \left( \frac{pD^2}{4} \right) \cdot 2D = \frac{p}{2}D^3$$

$$S = \frac{A}{(Vr_m)} = \frac{5}{Dr_m}$$



Si el material es tamizado, el Polvo tiende a orientarse para que quepa D  
 $k_s = 5.0$

$$V = \frac{pD_v^3}{6} = \frac{pD^3}{2} \rightarrow D_v = 3^{1/3}D$$

$$S = \frac{A}{Vr_m} = \frac{5}{r_m D} = \frac{5 \cdot 3^{1/3}}{r_m D_v}$$

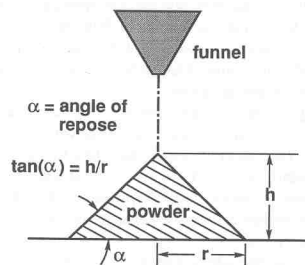


Si se mide el volumen esférico equivalente  
 $k_s = 7.21$

**Fricción entre partículas**

- Esta propiedad afecta fundamentalmente a la fluidez y el llenado
- La fricción depende fundamentalmente del area superficial, la rugosidad y la composición química superficial.
- **Si aumenta el area supercial, también lo hace la fricción. Del mismo modo disminuye su fluidez y su densidad de llenado.**
- Estas propiedades afectan a: llenado automático de matrices, almacenamiento, transporte y mezcla.

- ✓ La **densidad aparente de un polvo**: se mide sobre el polvo suelto no agitado.
- ✓ La **tap density** es la mayor densidad que se consigue mediante vibración estándar (sin aplicar presión).
- ✓ La **densidad teórica** corresponde con la densidad de material masivo denso (handbook).

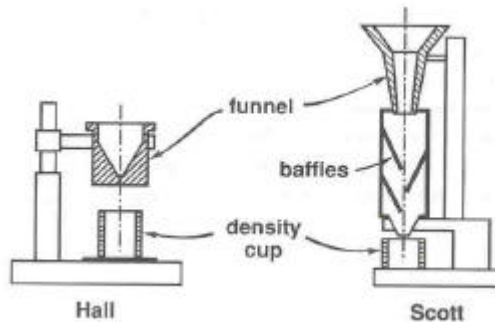


Angulo de reposo



- ✓ El **ángulo de reposo** también se mide por el ángulo mínimo con el que empieza a moverse un polvo en un plano inclinado.
- ✓ La fluidez del polvo se mide como el tiempo que tarda en caer una cantidad constante de polvo por efecto de la gravedad a través de un pequeño orificio (estándar).

50 g  
De polvo



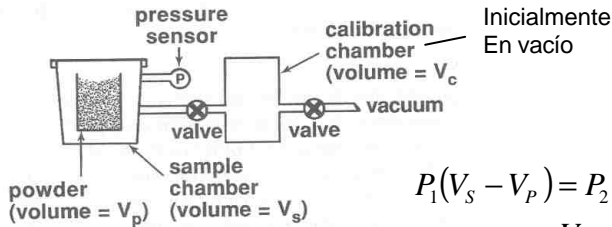
- Los materiales SUBSIEVE no fluyen debido a su alta fricción entre partículas, lo que dificulta su proceso de conformado

45

- El equipo HALL se utiliza con polvos gruesos y permite medir la fluidez y la densidad aparente.
  - El equipo SCOTT se utiliza con partículas más pequeñas, y que por tanto, fluyen con mayor dificultad.
  - Equipo ARNOLD utiliza un orificio en forma de corona esférica (más ajustado a la práctica)
- ✓ En todos los casos la precisión alcanza un 5%
  - ✓ La densidad aparente de los polvos oscila entre 30% y el 60% de la teórica
  - ✓ **Tap density**: vibración en cilindro 1000-3000 ciclos 284 Hz. 3.2 mm de salto.

46

**Densidad medida con pycnómetro:** Da la densidad teórica de un polvo desconocido. Se utiliza para confirmar la existencia de porosidad interna



$$P_1(V_S - V_P) = P_2(V_S - V_P + V_C)$$

$$V_P = V_S + \frac{V_C}{1 - \frac{P_1}{P_2}}$$

✓ Se utiliza He a presión.

✓ M / V<sub>p</sub> (1% precisión)

LLENADO: DEPENDE DEL N° DE COORDINACIÓN. Disminuye con el tamaño de partícula. (6-7 PARA ESFERAS DEL MISMO TAMAÑO). MEJORA CON BIMODALES.

HAUSNER RATIO: TAP DENSITY/DENSIDAD APARENTE. LIGERAMENTE > 1 PARA ESFERAS, MUCHO MAYOR PARA FORMAS IRREGULARES. 47

➤ El principal uso de los polvos metálicos es la fabricación de piezas complejas por **compactación**. Es la capacidad de densificar de un polvo bajo presión.

➤ El ensayo típico es un cilindro o un prisma rectangular. La presión estándar suele ser de (414 MPa) (60.000 psi). La densidad de esta pieza se denomina **densidad en verde** (green density). En el caso de los aceros o hierros está entre el 85 y 90% de la teórica.

➤ En el diseño de matrices se utiliza el parámetro conocido como **relación de compresión**:

$$C_R = \frac{V_L}{V_C} = \frac{r_G}{r_A}$$

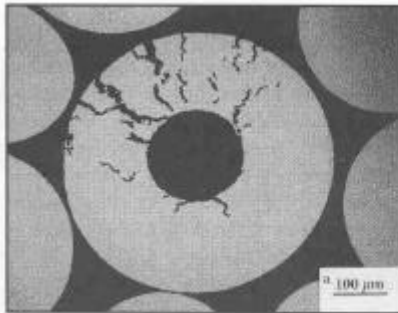
Donde V<sub>L</sub> es el volumen ocupado por el polvo suelto, V<sub>C</sub> el del compactado.

➤ La fricción entre partículas lleva a una baja densidad inicial, otros factores: TAMAÑO DE PARTICULA, COMPOSICIÓN, LUBRICACIÓN Y PROP. METALÚRGICAS.

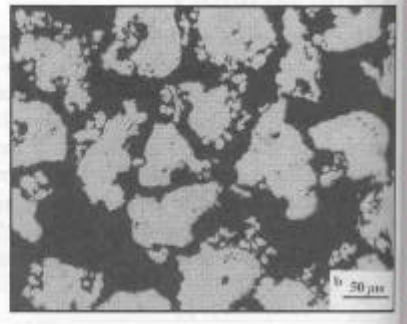
✓Ej: Consideremos un polvo de Fe atomizado con una densidad aparente de 2.9 g/cc que compacta a una densidad de 6.78 g/cc a 414 MPa. La relación de compactación es de 2.34.

**Si la pieza fue compactada a una altura de 18 mm, entonces la profundidad inicial de llenado para compactación uniaxial debería haber sido de 42.1 mm (18 x 2.34).**

**Siempre se trata de minimizar la relación de compactación ya que lleva asociados problemas de control dimensional y de desgaste del utillaje**

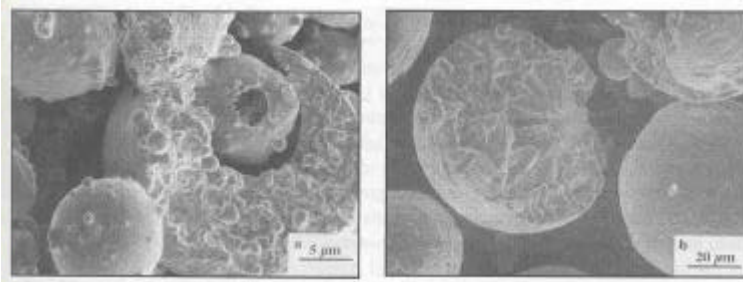


Acero. Atomizado por centrifugado



Fe. Atomizado en agua

- La observación al **optico** de una sección de las partículas permite observar detalles que se relacionan con la ruta de fabricación y problemas de proceso.
- PROBLEMAS: Fricción, mal llenado (der), porosidad tras sinterizar (izq).
- PREPARACIÓN METALOGRAFICA (RESINA + SECUENCIA DE PULIDO)
- Uso de **TEM** para estudiar la solidificación de gotas de líquido (Ni electrodepo) (solo polvos muy caros: p.e. superalloys)



Atomizado por gas. Formación de satélites. 3 capas      Presencia de segregación. Dendritos

- Nucleación, contaminación, velocidad de enfriamiento, tamaño de grano
- Análisis térmico (DSC, DTA, detección de fases, fenómenos de fusión o reacción química). Análisis TG para detectar pérdidas de peso.

51

- Se pueden distinguir 3 grupos :
  - **polvos elementales** (impurezas),
  - **mezclas** (dos o más elementales : Cu+Sn: Bronce, segregación)
  - **Polvos prealeados** (cada polvo está aleado, impurezas, composición)
- Condición superficial: (óxidos, compuestos orgánicos, suciedad SiO<sub>2</sub>)
  - **Pérdida de peso** en H<sub>2</sub> a 450°C
  - **Análisis TGA** (Termobalanza)
- Material primas :
  - En aceros : presencia de inclusiones con disolución en ácidos
  - **Dureza**: se correlaciona con el contenido de impurezas y confirma que ha sido recocido.
  - La obtención de polvo a partir de mineral de Fe produce materiales con menor variación de composición entre lotes que el obtenido a partir de chatarra. No obstante, el mineral de hierro produce mayor contenido de inclusiones. Si el polvo se obtiene por técnicas de fusión admite la posibilidad de ser **refinado**

52

➤ Técnicas :

- Espectroscopia de emisión (10 ppm)
- Absorción atómica
- XRD
- Fluorescencia RX
- Microanálisis (no útiles para análisis rutinarios): semicuant. y lentos)
- Espectroscopía Auger

- Objetivo: controlar el proceso de producción (tolerancias)
- Mínimo conjunto de datos necesarios para asegurar dicho objetivo
- Normalmente estos ensayos los hace el que fabrica el polvo
  - **ANÁLISIS QUÍMICO, CONTAMINACION** (Proveedor, Perdida en H<sub>2</sub>)
  - **DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS, FORMA** (SEM)
  - **FRICCIÓN ENTRE PARTÍCULAS** (Fluidez, fricción, llenado, compactabilidad)
  - **ESTRUCTURA INTERNA** (Poros, inclusiones , segundas fases)

✓Ej: Polvo de W

Table 2.7. Powder Characterization for the Tungsten Powder Shown in Figure 2.37

Material = Tungsten
Designation = - 325 mesh
Metallic Chemistry = 99.99% W
Impurities (ppm) = C (10), Cu (1), Fe (2), K (15), Mg (4), Mo (10), N (100), Na (6), O (740), Si (2)
Apparent Density = 4.37 g/cm <sup>3</sup> (23%)
Tap Density = 8.05 g/cm <sup>3</sup> (42%)
Flow Time for 50 g = not free flowing
BET Specific Surface Area = 0.12 m <sup>2</sup> /g
Gas Permeability Surface Area = 0.028 m <sup>2</sup> /g
Particle Size by Sedimentation
$D_{10}$ = 3.0 $\mu$ m
$D_{50}$ = 6.4 $\mu$ m
$D_{90}$ = 12 $\mu$ m
Particle Size by Electrical Zone Sensing
$\hat{D}_{10}$ = 3.5 $\mu$ m
$\hat{D}_{50}$ = 6.2 $\mu$ m
$\hat{D}_{90}$ = 8.9 $\mu$ m

