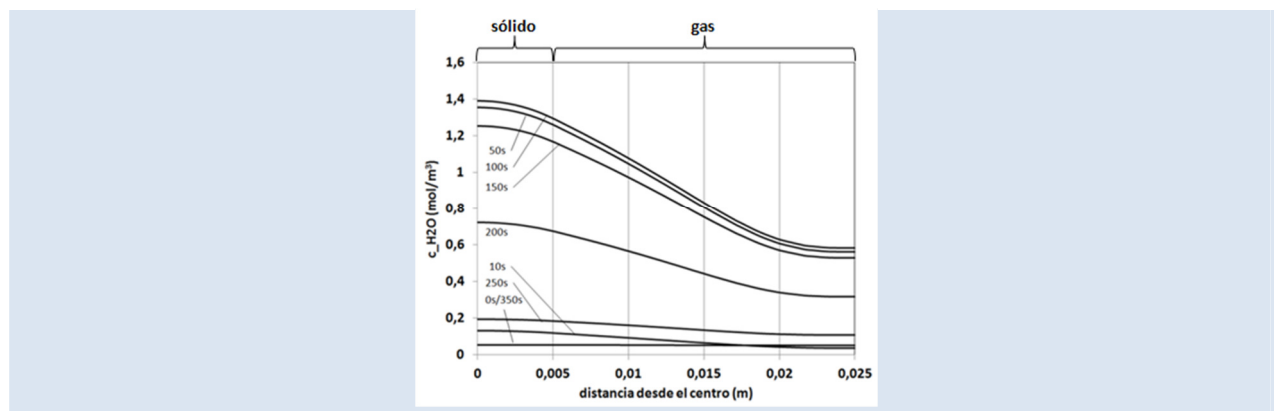


MODELAMIENTO DE LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN DURANTE LA SINTERIZACIÓN DE HIERROS PULVIMETALÚRGICOS (PM)

Pablo Ortiz^{1*}, Cesar Navarro¹

Departamento de Ingeniería Química. Carrera 1E N°19A-40. Edificio Mario Laserna. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.

* e-mail: portiz@uniandes.edu.co



RESUMEN

Este trabajo estudia las interacciones sólido-gas durante la sinterización de hierros pulvimetalúrgicos integrando balances de momentum, energía y masa en un modelo no-estacionario. La consolidación de un compacto pulvimetalúrgico requiere la eliminación de los óxidos nanométricos que recubren las partículas. Teóricamente, esto se logra mediante el ajuste de la composición de la atmósfera de entrada al reactor, de tal forma que a la temperatura de proceso se asegure la reducción. En el caso de atmósferas basadas en mezclas N₂/H₂, con niveles residuales de H₂O, la capacidad reductora depende del cociente entre las presiones parciales de hidrógeno y agua. Sin embargo, la composición real de la atmósfera en el interior de una pieza porosa es difícil de predecir dado que el agua que se produce durante la reducción incrementa puntualmente la relación p_{H₂O}/p_{H₂}. Este estudio propone una metodología para el desarrollo de modelos que permitan evaluar la degradación local de la atmósfera y calcular el tiempo necesario para que se lleven a cabo las reacciones de reducción en un compacto pulvimetalúrgico. Se desarrolló un caso de estudio para la reducción de wüstita sobre hierro y se evaluó la influencia que la temperatura del sólido y el flujo del gas de entrada tienen en el proceso.

Palabras Claves: modelamiento multifísico, hierros pulvimetalúrgicos, óxidos superficiales, sólido poroso.

MODELING REDUCTION REACTIONS DURING SINTERING OF POWDER METALLURGY IRONS

ABSTRACT

In this study solid-gas interactions during sintering of powder metallurgy (PM) irons are simulated by coupling mass, heat, and momentum phenomena in a non-stationary model. The consolidation of a PM compact requires the elimination of the nanometric oxides covering the particles. Theoretically this is achieved by adjusting the inlet atmosphere composition to guarantee thermodynamically reductive values at the processing temperature. That depends on the quotient of hydrogen and water partial pressures when N₂/H₂ mixtures are employed. However the actual atmosphere composition inside the porous part is not easy to predict because water produced during reaction can locally increase the p_{H₂O}/p_{H₂} value. This work proposes a methodology to study the effects of local atmosphere degradation on reduction times. The influence of compact temperature and external gas velocities during the processing of the iron/wüstite system was evaluated.

Keywords: multiphysics modeling, powder metallurgy irons, surface oxides, porous solid.

1. INTRODUCCIÓN

La pulvimetalurgia (PM) es una de las tecnologías más importantes en la fabricación masiva de piezas pequeñas y de geometrías complejas. El proceso consiste en la compactación de una masa de polvos metálicos, con la composición deseada, y el posterior tratamiento de sinterización de la pieza porosa (compacto). Sin embargo, para que los procesos de difusión en estado sólido - necesarios para la formación de cuellos y la consolidación de la pieza - se cumplan, deben eliminarse los óxidos nanométricos que de manera espontánea recubren las partículas metálicas desde el momento mismo de su fabricación [1, 2]. Como una primera aproximación, la composición del gas de proceso es responsable de las reacciones de reducción. Desde un punto de vista termodinámico, la selección de la atmósfera se hace asegurando que, a la temperatura de sinterización, la presión parcial de oxígeno, p_{O_2} , sea inferior al valor establecido por el equilibrio químico entre el óxido más estable y su respectivo metal [3, 4]. Para la producción industrial de piezas de hierro puro (e.g., magnetos), o aleaciones de hierro de alto desempeño (e.g., aceros inoxidable de bajo carbono), las atmósferas de hidrógeno o las mezclas nitrógeno/hidrógeno, con niveles residuales de agua, son muy utilizadas y en este caso la p_{O_2} está relacionada con el cociente p_{H_2O}/p_{H_2} . Cuando las aleaciones, o las atmósferas de proceso contienen carbono en cantidades significativas el cociente p_{CO_2}/p_{CO} en la atmósfera es también determinante en la eliminación de los óxidos superficiales [4].

Este estudio se centra en sistemas sin carbono y evalúa las consecuencias de la degradación local de la atmósfera en el desarrollo de las reacciones de reducción. Esta degradación es en principio posible debido a la producción de agua y a una lenta eliminación de la misma a través del sólido poroso. De este modo la relación p_{H_2O}/p_{H_2} se incrementa temporalmente y puede desacelerar o detener los procesos de reducción en el interior de la pieza, aunque en su exterior las condiciones se mantengan favorables gracias a una rápida salida del agua. En el campo de la pulvimetalurgia no existen muchos trabajos que analicen estos fenómenos. La reducción de los óxidos durante la sinterización de hierros y aceros ha sido evaluada experimentalmente de forma global, destacándose en particular los trabajos con espectroscopía de

masas de Danninger et al. [5]. Estos estudios analizan la respuesta de todo el compacto y señalan los ciclos de producción y eliminación de agua durante la fase de reducción. Por otra parte, observaciones experimentales de carácter local se hicieron a partir del estudio e identificación de inclusiones/óxidos internos presentes en las partículas de un hierro de bajo cromo [6]. Ese estudio demostró que, cuando las densidades de compactación eran relativamente altas (bajas porosidades y permeabilidades), la pieza presentaba las inclusiones referidas en el centro mientras que el exterior estaba libre de ellas. De este modo los efectos de la degradación de la atmósfera debido a la producción y difícil eliminación del agua se hicieron evidentes de manera cualitativa. Finalmente, como antecedente directo del presente trabajo, se encuentra un estudio teórico que calculó mediante modelamiento estacionario en 2D los perfiles de concentración de agua y las velocidades de reducción a diferentes temperaturas de proceso y flujos de gases [7] encontrando en algunos casos diferencias importantes entre la composición de la atmósfera en el exterior e interior del compacto.

Este trabajo profundiza en el enfoque teórico y extiende por primera vez el análisis de estos fenómenos hacia condiciones no-estacionarias. Se propone aquí una metodología para la articulación de modelos teóricos que permitan evaluar las consecuencias de los gradientes de la composición de la atmósfera durante la fase de reducción. Se evalúa posteriormente un caso de estudio para la reducción de la wüstita en un sólido poroso de hierro modificando algunos parámetros de proceso.

2. ESTRUCTURACIÓN DEL MODELO Y CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1 Caracterización de procesos locales y efectos macroscópicos

El estudio de fenómenos locales durante la reducción de óxidos en un hierro poroso difícilmente puede ser abordado y cuantificado de forma experimental. Dependiendo del proceso de fabricación y la aplicación deseada, las partículas irregulares que forman el compacto de hierro tienen tamaños entre 5 y 100 micrómetros, mientras que los óxidos que las recubren tienen unos pocos nanómetros de espesor [2]. La red de poros es también irregular y el volumen total de poros y la permeabilidad del compacto dependerá

principalmente de la presión de compactación de la probeta. El proceso de consolidación se puede simplificar en dos etapas que se ilustran en la Figura 1: en la primera, la atmósfera penetra el compacto e inicia la reducción de los óxidos superficiales, barreras para la difusión; en la segunda, se produce la sinterización en fase sólida y el desarrollo de "cuellos" entre las partículas en contacto [1, 2].

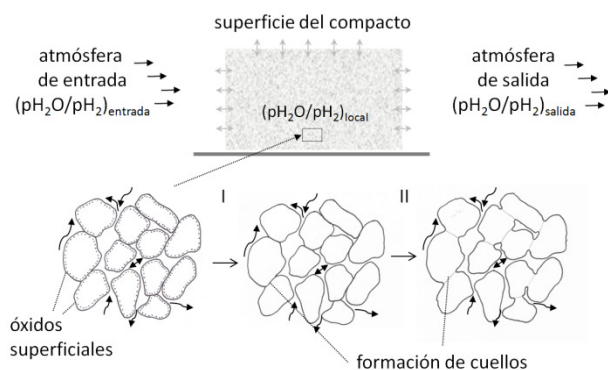


Figura 1. Consolidación de un compacto poroso. Etapa I: reducción. Etapa II: sinterización.

Se espera que estas etapas inicien y finalicen en momentos distintos en función de la posición dentro del compacto. Esto último debido a la modificación puntual del cociente pH_2O/pH_2 por el plausible desbalance entre las velocidades de producción y eliminación del agua. El cociente pH_2O/pH_2 tiene influencia directa en la termodinámica y cinética de la reducción (ver sección siguiente) y por tanto esta se ve favorecida en zonas ubicadas cerca a la superficie del compacto gracias a la relativamente rápida salida del agua, y a la intensa renovación de la atmósfera. Mientras que la respuesta global del compacto se mide fácilmente, a través de los cambios en la composición de la atmósfera a la salida del reactor en función del tiempo, los fenómenos locales no pueden ser monitoreados de forma experimental.

En el intento de estudiar en detalle estos fenómenos, el modelamiento se perfila como una herramienta de interés. Sin embargo, para que puedan obtenerse resultados representativos, la estructuración y alimentación del modelo debe integrar coherentemente diferentes aspectos, los cuales se discuten a continuación y se resumen en la Figura 2. La estructura metodológica establece 3 niveles fundamentales de información: 1) Geometría del

sistema sólido-reactor y definición de parámetros de proceso. 2) Selección de ecuaciones constitutivas del modelo. 3) Parámetros cinéticos y propiedades termodinámicas y de transporte. Si bien el primer nivel se puede definir con cierta facilidad, el segundo tiene como punto crítico la selección de un modelo que describa adecuadamente los procesos de transporte en el interior de un sólido poroso. La ecuación de Darcy y la modificación planteada por Brinkman incluyen los parámetros porosidad y permeabilidad y son alternativas de interés en la medida que no existen modelos específicos para los compactos de hierros pulvimetalúrgicos.

El tercer punto tiene como elemento fundamental la cuantificación de las cinéticas de reducción responsables de la producción de agua. Debido a las características únicas de los óxidos presentes en los materiales PM, la investigación experimental debe desarrollarse sobre los polvos aislados. Dado que se presupone una degradación de la atmósfera de proceso, las cinéticas deben evaluarse en función de la composición de la atmósfera y su contenido residual de agua. El uso de la técnica TPR (temperature programmed reduction) resulta adecuada en la medida en que reduce cantidades pequeñas de polvo suelto bajo flujos fuertes de gases reductores evitando que el agua generada modifique las condiciones de reacción [6, 8].

El trabajo que aquí se presenta analiza un caso de estudio para la reducción de un óxido simple bajo condiciones no-estacionarias. A continuación se describe la estructura del modelo y se detalla la información teórica y experimental que lo soporta.

2.2 Modelo para la reducción de wüstita en un sólido poroso

Los procesos de reducción fueron investigados sobre un sólido poroso situado en el centro de un reactor continuo de sección rectangular. El análisis se desarrolla en 2D lo cual es válido para geometrías en las que la relación altura/anchura de la sección de entrada del reactor tiene valores elevados, disminuyendo la influencia de los efectos laterales y simplificando la interpretación de los resultados. Esta geometría representa además el caso de muchos de los hornos de cinta típicos en la industria PM [2]. Del mismo modo se estableció una relación longitud/altura elevada permitiendo el desarrollo completo de la dinámica de flujo de gases. Como plataforma de modelamiento se utilizó el software

COMSOL Multiphysics 4.2. La sección superior del reactor (simetría longitudinal), los parámetros

geométricos y de mallado, y la definición de las fronteras se resumen en la Figura 3 y en la Tabla 1.

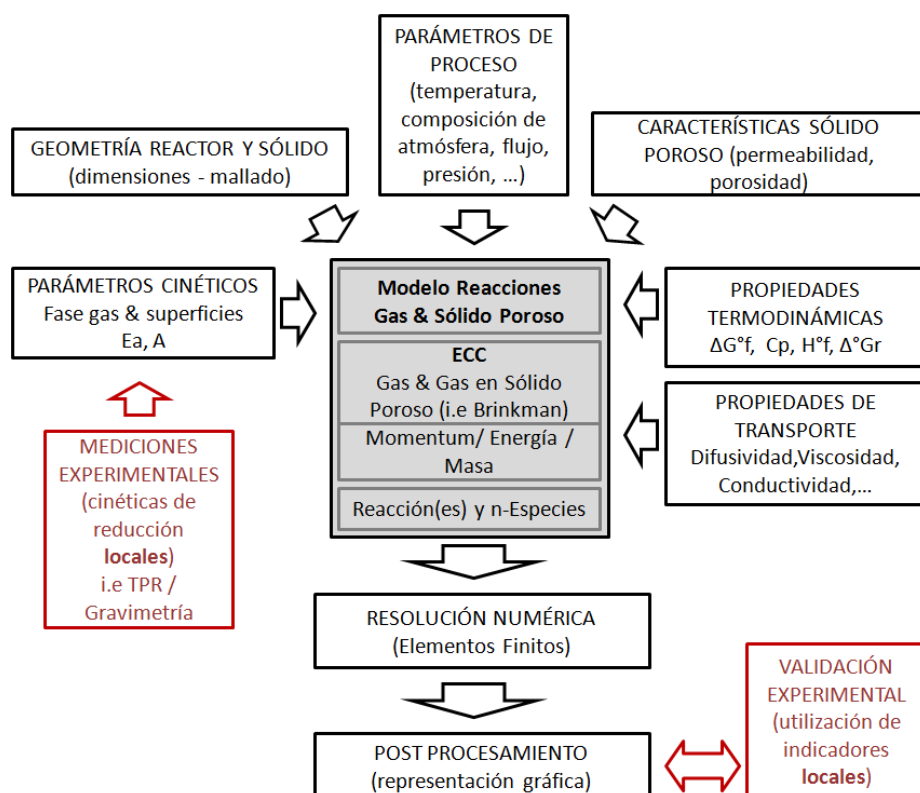


Figura 2. Estructura metodológica y articulación del modelo para el estudio de las reacciones de reducción en sólidos porosos (ECC: ecuaciones constitutivas).

Tabla 1. Características geométricas del sistema y mallado.

Característica	Valor / tipo
Geometría	2D rectangular
Simetría	2D axial
Longitud del reactor	0,30 m
Altura del reactor	0,025 m (medio)
Longitud del sólido poroso	0,02 m
Altura del sólido poroso	0,005 m (medio)
Tipo de elementos	Triangulares

El modelo resuelve las ecuaciones acopladas de momentum, energía y masa en estado no-estacionario. El transporte de masa se describe por medio de los fenómenos de convección y difusión (ecuación 1). La transferencia de calor por conducción y convección sin elementos radiantes (ecuación 2). El flujo laminar débilmente

compresible se resuelve por Navier-Stokes (ecuación 3) para toda la región continua de fase gas. Este tipo de flujo fue seleccionado frente al régimen turbulento, también frecuente en hornos industriales, porque permite analizar de forma directa los efectos que las dimensiones y geometría del sólido tienen en la composición de la atmósfera a su alrededor.

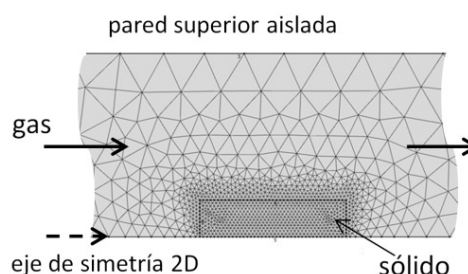


Figura 3. Detalle del mallado alrededor del sólido poroso.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = r_i \quad (1)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + (u \cdot \nabla) u \right) = \nabla \cdot [-p I + \eta (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\eta}{3} (\nabla \cdot u) I] \quad (3)$$

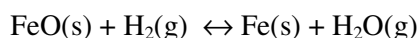
La modificación de la ley de Darcy propuesta por Brinkman (ecuación 4) es utilizada para los cálculos en el interior del sólido poroso.

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{du}{dt} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon} \right) = \nabla \cdot \left[-p I + \frac{\eta}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\eta}{3\varepsilon} (\nabla \cdot u) I \right] - \left(\frac{\eta}{\kappa} \right) u \quad (4)$$

En las ecuaciones anteriores: r_i velocidad de reacción de cada especie; c_i , concentración molar de la especie i ; D_i , coeficiente de difusión de la especie i en el gas portador ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); η , viscosidad del fluido ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); u , vector velocidad; ρ , densidad del gas portador ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); p , presión (Pa); K , conductividad térmica del gas ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); ε , porosidad del compacto (adimensional); κ , permeabilidad del compacto (m^2). En este estudio la porosidad se fijó a partir de una permeabilidad deseada [7], y un tamaño de partícula promedio d (m), utilizando la relación presentada por Leong et al [9]:

$$\kappa = \frac{d^2 \cdot \varepsilon^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (5)$$

La atmósfera de entrada al reactor es una mezcla H_2/N_2 , con cantidad residual de agua, y la composición se define a partir de las concentraciones molares c_{H_2} y $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). El balance es nitrógeno y la concentración molar total se obtiene con la ley de gas ideal. Para todos los cálculos de momentum y energía el N_2 es considerado como gas portador, y por tanto se utilizaron únicamente sus propiedades. La reacción analizada es la reducción de la wüstita:



La constante de equilibrio Q_{eq} se relaciona con la energía estándar de reacción, ΔG_r° . Considerando gas ideal y tomando los sólidos como puros (actividad=1) se tiene:

$$Q_{eq} = e^{\frac{-\Delta G_r^\circ}{R \cdot T}} = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)_{eq} \quad (6)$$

De este modo se puede conocer a cada temperatura cuál es la relación $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ de equilibrio [4], que a su vez es igual a la relación de concentraciones molares volumétricas, $c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{H}_2}$. La comparación entre el cociente local e instantáneo de la atmósfera con respecto al cociente de equilibrio permitirá saber si se favorece o no la reducción de los óxidos. Por otra parte la velocidad de reacción, considerando reducción y oxidación, se plantea como una expresión de segundo orden:

$$r = k_{\text{red}} \cdot f_{\text{sup}} \cdot c_{\text{FeO}} \cdot c_{\text{H}_2} - k_{\text{ox}} \cdot f_{\text{sup}} \cdot c_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

r se expresa en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ y se refiere a la producción de agua; k_{ox} y k_{red} son las constantes de velocidad de reacción ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) determinadas por la ecuación de Arrhenius. Los moles de wüstita y hierro en superficie, c_{FeO} y c_{Fe} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) respectivamente, se toman como constantes e iguales entre sí en este trabajo. Estos valores se calculan con la ecuación 7 a partir del número por unidad de área de átomos de hierro, o moléculas de wüstita, en una estructura cúbica ideal de tamaño de red a (m). El factor f_{sup} (m^{-1}) permite la transformación a las unidades volumétricas empleadas en las ecuaciones de transferencia de masa de especies diluidas (ecuación 1). Este se obtiene a partir de la superficie específica de las partículas sueltas, S_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), y la densidad aparente del compacto ρ_{ap} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

$$c_{\text{Fe}} = c_{\text{FeO}} = \frac{1}{a^2 \cdot N_{\text{avogadro}}} \quad (8)$$

$$f_{\text{sup}} = S_s \cdot \rho_{\text{ap}} \quad (9)$$

El factor pre-exponencial (A_{red}) y la energía de activación (E_{red}) para la reducción fueron obtenidos

a partir de estudios TPR sobre óxidos de hierro [10]. Con estos valores y el criterio de equilibrio químico ($r=0$) es posible obtener las velocidades de oxidación: el cociente c_{H_2}/c_{H_2O} se fija a partir de la constante de equilibrio a cada temperatura (ecuación 6) y el k_{ox} es calculado a partir de la ecuación 7; posteriormente, por medio de un diagrama tipo Arrhenius, se encuentran los valores cinéticos A_{ox} y E_{ox} para la oxidación. El modelo considera localmente una cinética lineal para la reducción: los valores c_{Fe} y c_{FeO} se asumen como constantes y por tanto no se tienen en cuenta fenómenos asociados a difusión en fase sólida, a nucleación, o a la disminución del radio de las partículas; esta simplificación es razonable, en tanto que se trata de polvos con óxidos superficiales de espesor nanométrico, pero deberá ser contrastada experimentalmente.

En este punto es necesario definir la condición de eliminación de dichos óxidos en cada punto del compacto y para esto es conveniente definir una concentración volumétrica inicial de oxígeno atómico. Esta concentración se identifica como C_{tot} (mol.m^{-3}) y se puede obtener experimentalmente a partir de un análisis de elementos químicos del polvo de interés. La fracción en peso de oxígeno, x_O , multiplicada por la densidad aparente del compacto y dividida por el peso atómico del oxígeno M_O (kg.mol^{-1}) permite obtener la concentración volumétrica total antes de iniciarse el proceso de reducción:

$$C_{tot} = \frac{x_O \cdot \rho_{ap}}{M_O} \quad (10)$$

La integral de la velocidad de reacción, ecuación 7, entre el tiempo cero y un tiempo t de proceso es la cantidad total de oxígeno eliminado por metro cúbico. Cuando se alcanza el valor C_{tot} en un punto específico del compacto, la reducción se detiene. Esta condición de agotamiento local es la que se estudia a través de un modelo no-estacionario. En el caso en que C_{tot} es ilimitado, desaparece la condición de temporalidad y el modelo alcanza condiciones estables, idénticas a las descritas por un modelo estacionario [7]. Los dos casos se analizan en la sección de resultados.

Las ecuaciones anteriores permiten estructurar el modelo. Con respecto a las propiedades del sistema

polvo/compacto, la asignación de valores para cada uno de los parámetros necesarios se hizo tomando como referencia datos reales, en algunos casos aproximados, provenientes de distintas fuentes y distintos materiales. Esto debido a la falta en la bibliografía de una caracterización completa para algún tipo particular de polvo/compacto de hierro pulvimetalúrgico (e.g., referencia comercial). Por ejemplo, la permeabilidad seleccionada proviene de estudios anteriores sobre cobre [9] y fija un valor de la porosidad (ecuación 5). Por otra parte, la cantidad de oxígeno se obtiene asumiendo un compacto de hierro con densidad correspondiente al 90% del valor intrínseco. En la medida en que se desarrollen integralmente esos estudios, el modelo permitirá una descripción más real del proceso de reducción. Los parámetros seleccionados se presentan en la Tabla 2, incluyendo coeficientes de transporte, constantes cinéticas y variables de proceso. Para el flujo de gas y la temperatura del sólido se señalan los rangos evaluados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estado Estable

Esta sección analiza el caso en el que los óxidos superficiales no se agotan y se obtienen por tanto condiciones estables. Los resultados que se presentan en este trabajo describen principalmente los fenómenos que ocurren en el interior y en los alrededores inmediatos del sólido poroso, ubicado en el centro del reactor. Sin embargo, el perfil de velocidades que se desarrolla desde la entrada de los gases al reactor, pasando por el sólido, y normalizándose posteriormente, es determinante en la definición de la distribución de energía y masa.

Para ilustrar estos efectos las Figuras 4 y 5 muestran la distribución de velocidades y temperaturas a 2 condiciones distintas de flujo de entrada de gases y a una T_{sus} de 1400 K. Algunas observaciones importantes son las siguientes:

- A altas velocidades el efecto de sombra producido por el sólido es más acentuado y se extiende hacia la salida del reactor.
- El espesor de la capa límite, en ciertos puntos del sólido, disminuye con el incremento en la velocidad de entrada evidenciándose el efecto convectivo.
- A bajas velocidades la distribución de temperatura se da principalmente por fenómenos conductivos mientras que a altas predominan los convectivos.

Tabla 2. Variables y expresiones del modelo.

<i>Variable</i>	<i>Símbolo/Unidades</i>	<i>Valor(es)/Expresión</i>	<i>Ref/Ecuación</i>
Propiedades y composición de la atmósfera			
Viscosidad dinámica	$\eta [Pa \cdot s]$	$3,00 \cdot 10^{-7} T^{0,713}$	[11]
Velocidad del gas de entrada	$U_0 [m \cdot s^{-1}]$	0,001 a 1	
Presión (constante)	$p [Pa]$	101325	
Conductividad térmica	$K [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	$3,32 \cdot 10^{-4} T^{0,713}$	
Temperatura de entrada del gas	$T_{Ent} [K]$	300	
Calor específico	$C_p [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$	polinómico $f(T)$	[11]
Coeficiente adiabático	γ	1,4	
Concentración H_2 entrada	$c_{-H_2}^0 [mol \cdot m^{-3}]$	4,464 (11%vol)	
Concentración H_2O entrada	$c_{-H_2O}^0 [mol \cdot m^{-3}]$	$4,464 \cdot 10^{-2} (0,11\%vol)$	
Propiedades de transporte de especies diluidas			
Difusividad N_2-H_2	$D_{H_2} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$(4,16 \cdot 10^{-4} T^{1,72})/p$	[11]
Difusividad N_2-H_2O	$D_{H_2O} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$(1,46 \cdot 10^{-4} T^{1,72})/p$	[11]
Propiedades del polvo y compacto			
Permeabilidad (Brinkman)	$\kappa [m^2]$	$1 \cdot 10^{-11}$	[7, 9]
Porosidad compacto (Brinkman)	ε	0,6	Ecuación 5
Diámetro medio de partícula	$d [m]$	$25 \cdot 10^{-6}$	
Densidad aparente (compacto)	$\rho_{ap} [g \cdot m^{-3}]$	$7,1 \cdot 10^6$	
Tamaño de red en superficie: Fe, FeO	$a [m]$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	[12]
Moles en superficie (polvo): Fe, FeO	$c_{Fe}, c_{FeO} [mol \cdot m^{-2}]$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	Ecuación 8
Superficie específica (polvo)	$S_s [m^2 \cdot g^{-1}]$	2	[2]
Factor de conversión	$f_{sup} [m^{-1}]$	$1,4 \cdot 10^7$	Ecuación 9
Fracción másica de oxígeno (polvo)	x_o	$2 \cdot 10^{-3}$	
Concentración de oxígeno at. (compacto)	$C_{tot} [mol \cdot m^{-3}]$	∞ y 887	Ecuación 10
Temperatura de sustrato (sólido)	$T_{Sus} [K]$	800 a 1600	
Parámetros cinéticos			
Factor pre-exponencial para reducción	$A_{red} [m^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}]$	600	[10]
Energía de activación para reducción	$E_{red} [J \cdot mol^{-1}]$	85700	[10]
Factor pre-exponencial para oxidación	$A_{ox} [m^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}]$	88,68	
Energía de activación para oxidación	$E_{ox} [J \cdot mol^{-1}]$	58344	

- Para efectos prácticos, en el interior del sólido, la temperatura se puede considerar homogénea e igual a la T_{sus} fijada; la velocidad del gas es igual a cero.

Las consecuencias en la distribución de masa alrededor del sólido se analizan en estado estable para una determinada velocidad de entrada $U_0=0,01 \text{ m.s}^{-1}$ y temperatura de sustrato $T_{\text{sus}}=1400 \text{ K}$. La Figura 6 muestra un mapa de concentración de agua a esas condiciones. La atmósfera de proceso ingresa por el lado izquierdo con una concentración $c_{\text{H}_2\text{O}}=0,04464 \text{ mol.m}^{-3}$ (0,11% en volumen), pero alrededor del sólido la concentración aumenta localmente debido a los procesos de reducción.

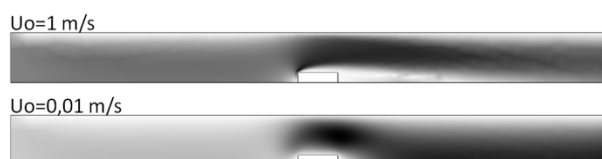


Figura 4. Distribución de velocidades en el reactor tubular para U_0 : 0,01 y 1 m.s^{-1} . $T_{\text{sus}}=1400 \text{ K}$. Color oscuro indica valores altos.



Figura 5. Distribución de temperaturas en el reactor tubular para U_0 : 0,01 y 1 m.s^{-1} . $T_{\text{sus}}=1400 \text{ K}$. Color oscuro indica valores altos.

La Figura 7 muestra cómo los perfiles de concentración de agua en el interior del sólido se modifican con la variación del flujo de entrada de gas. Los perfiles se calculan siguiendo la línea punteada de la Figura 6 que va desde el centro de la pieza porosa (punto 4) hasta la pared superior del reactor.

A mayores velocidades la eficiencia de remoción y renovación de la atmósfera es alta generando un mayor gradiente con respecto al centro y disminuyendo la degradación de la atmósfera en el interior. Cuando la velocidad del gas es baja la convección es débil y la atmósfera de proceso se degrada incluso en la región más alejada del sólido. En todos los casos los gradientes de concentración

se establecen debido a que la velocidad de producción de agua es mayor al ritmo de eliminación. Por otra parte la dinámica de flujo laminar, especialmente a velocidades altas, indica que los efectos de sombra del sólido (ver Figura 4) acentúan condiciones distintas de reducción entre la parte frontal, puntos 1 y 2 en la Figura 6, y la parte posterior, puntos 5 y 6. El caso del flujo turbulento, no evaluado aquí, provocaría posiblemente una distribución homogénea de la degradación de la atmósfera alrededor de la pieza, y al mismo tiempo una mezcla más intensa con atmósfera fresca. Las consecuencias deberán analizarse en trabajos futuros.

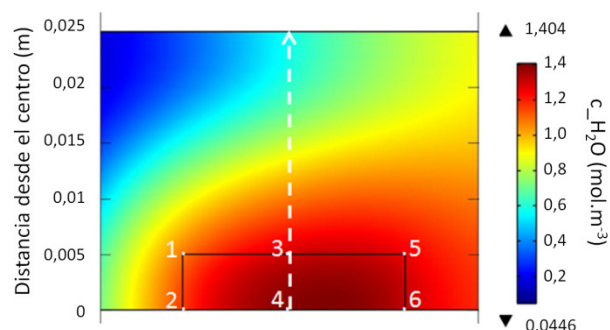


Figura 6. Detalle de $c_{\text{H}_2\text{O}}$ alrededor del sólido. $T_{\text{sus}}=1400 \text{ K}$, $U_0=0,01 \text{ m.s}^{-1}$. $C_{\text{tot}}=\infty$. La línea punteada es guía para los perfiles de concentración presentados en las Figuras 7 y 8.

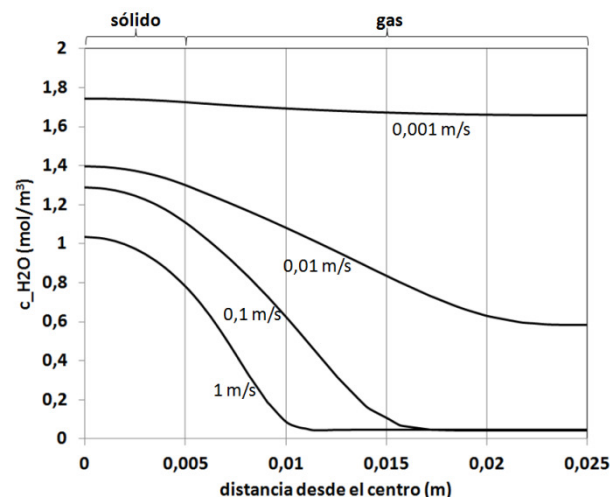


Figura 7. Perfiles de concentración a diferentes velocidades de gas de entrada (m.s^{-1}). $T_{\text{sus}}=1400 \text{ K}$, estado estacionario.

3.2 Estado No-estacionario

En este caso se considera una cantidad limitada de oxígeno en el sistema definida por un $C_{tot}=887 \text{ mol.m}^{-3}$. En este punto es relevante analizar el efecto del tiempo en el proceso y una primera aproximación se logra evaluando los perfiles de concentración de agua para un sólido a T_{sus} y U_o definidas. La Figura 8 señala la condición inicial $t=0$ s en la que $c_{H_2O} = 0,04464 \text{ mol.m}^{-3}$ en todo el sistema y muestra la generación del gradiente en los primeros 50 s, la fase de estabilización o estado estable que se mantiene hasta unos 150 s y la posterior fase de homogenización en la que los procesos de reducción finalizan y se regresa progresivamente a un estado igual al inicial. Como se dijo anteriormente, el incremento en la concentración de agua con respecto al contenido en el gas de entrada es consecuencia de la reducción de los óxidos y depende de la posición en el compacto y de la influencia de los alrededores.

Para mostrar este efecto se calculó en función del tiempo la velocidad de reacción en distintas regiones del compacto, en particular para los puntos 1 y 4 (ver Figura 6) que corresponden respectivamente a la esquina superior izquierda del sólido poroso y al centro del mismo. Los resultados se muestran en la Figura 9 que incluye un estudio del efecto de la temperatura del sólido en el proceso. Se confirma en primer lugar la existencia de las 2 primeras etapas discutidas anteriormente: la fase de inicio del proceso que alcanza el equilibrio en términos del balance producción/eliminación de agua; la fase estacionaria que se prolonga hasta que los óxidos locales se agotan, luego de lo cual la reacción se detiene abruptamente. Aquí debe aclararse que la finalización de la reducción en una región vecina a la estudiada tiene como efecto disminuir momentáneamente la concentración de agua y aumentar puntualmente el valor r justo antes de que este se haga igual a cero (ver Figura 9). En cualquier caso el modelo cinético planteado es de carácter local y al no existir una fase de homogenización para la velocidad de reducción, esta no se ve afectada por la cantidad de óxido remanente sino únicamente por la relación c_{H_2}/c_{H_2O} .

El hecho de que la concentración de agua disminuya gradualmente, como se observó en la Figura 8, se entiende analizando el comportamiento del punto 1 con respecto al punto 4 en la Figura 9. La ubicación en la esquina superior izquierda es altamente

favorable para la reducción en la medida que la eliminación convectiva del agua es muy rápida. La velocidad de reducción depende del cociente c_{H_2}/c_{H_2O} y alcanza en ese punto el valor más alto de todo el compacto, finalizando antes la reducción local. Por el contrario el punto central solo puede eliminar agua de forma difusiva y el retardo se hace evidente. La etapa de homogenización de la concentración de agua es entonces un fenómeno global y cualquier punto del compacto mantendrá cierto nivel de degradación (e.g., punto 1), incluso si localmente la reducción ha finalizado. La degradación desaparece en un tiempo no despreciable cuando, por difusión, el agua se elimina completamente del sistema.

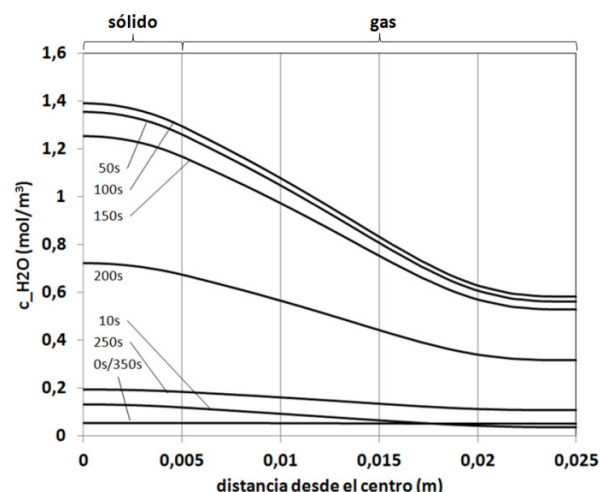


Figura 8. Perfiles de concentración a $U_o=0,01 \text{ m.s}^{-1}$ y $T_{sus}=1400 \text{ K}$.

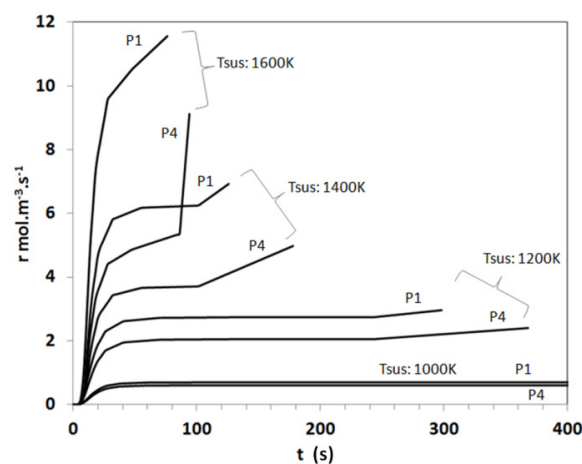


Figura 9. Velocidad de reacción en puntos 1 y 4 a distintas temperaturas. $U_o=0,01 \text{ m.s}^{-1}$ y $T_{sus}=1000/1200/1400/1600 \text{ K}$.

Por otra parte el incremento en la temperatura aumenta la velocidad de producción de agua y tiene como consecuencia la pronta eliminación de los óxidos locales. Este resultado es esperable en reacciones tipo Arrhenius con parámetros cinéticos como los de nuestro sistema. A modo de ilustración se observa en la Figura 9 que el proceso de reducción para el punto 1 a 1200 K toma casi 300 segundos más cuando se compara con el punto 1 a 1600 K; a 1000 K los procesos se extienden por más de 20 minutos. La influencia de la temperatura también se observa en los gradientes que se establecen en el interior del compacto y son dos los efectos que deben tenerse en cuenta: por un lado la producción acelerada de agua disminuye el cociente c_{H_2}/c_{H_2O} generando variaciones importantes entre ubicación de fácil y difícil eliminación de agua; por otra parte los coeficientes de difusión se incrementan favoreciendo una rápida homogenización. Sin embargo, en nuestro caso, es posible observar que el descenso de la temperatura disminuye las diferencias entre los dos puntos analizados y a 1000 K se alcanzan condiciones homogéneas de producción de agua en todo el compacto.

Los resultados anteriores indican diferencias en los tiempos necesarios para la reducción de los óxidos en función de la posición dentro del compacto. Por tanto los tiempos efectivos del proceso de sinterización también se ven afectados produciendo, teóricamente, diferencias locales en el comportamiento mecánico de la pieza. Por otra parte las dinámicas y tendencias de reducción presentadas en este trabajo pueden cualitativamente extenderse al procesamiento de piezas PM reales, incluso con presencia de otro tipo de óxidos, siempre y cuando estos sean nanométricos, y el elemento reductor principal en el sistema sea el hidrógeno.

Algunos puntos a considerar en estudios futuros son los siguientes: incorporar geometrías complejas y otras aleaciones de interés industrial incluyendo la presencia de carbono; los sólidos porosos pueden presentar cierto grado de porosidad no conectada que impediría los procesos de difusión desde y hacia el exterior; compactos con poros y canales en la escala sub-micrométrica requieren modelos de difusión tipo Knudsen, y no molecular como el aquí empleado; en los hornos industriales el régimen puede ser turbulento lo que modifica los gradientes de concentración en la superficie de las piezas; los

hornos industriales procesan un número elevado de piezas y por tanto la degradación de la atmósfera puede ser intensa; los procesos de reducción deben estudiarse bajo condiciones no isotérmicas propias de un ciclo térmico industrial con rampa de calentamiento y meseta de sinterización.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron las bases para la estructuración de una metodología teórica y experimental que permita el estudio de los fenómenos locales durante el procesamiento de hierros pulvimetalúrgicos. El modelamiento y simulación confirmó la existencia de gradientes de concentración al interior del sólido durante el proceso de reducción y mostró cómo el tiempo de finalización de estos procesos depende de la temperatura del sustrato, del flujo de gases de entrada y de la posición dentro del compacto. Los resultados indican que dependiendo de la geometría y tamaño de la pieza los tiempos de reducción y las diferencias entre distintos puntos del objeto pueden ser considerables. En nuestro caso de estudio, tiempos de hasta 6 minutos fueron necesarios para la reducción total de los óxidos a 1400 K. Esto es significativo si se considera que un ciclo típico industrial en un proceso continuo, incluyendo la etapa de reducción y sinterización, puede durar alrededor de 15 minutos a esa temperatura. Los modelos multifísicos se proyectan como herramientas de investigación valiosas en el estudio de las interacciones sólido-gas durante el procesamiento de piezas pulvimetalúrgicas.

5. REFERENCIAS

- [1]. German, R. M., Powder metallurgy of iron and steel, Wiley: New York, (1998); pp xvii.
- [2]. Klar, E., Powder Metallurgy Handbook ASM International: (1998); Vol. 7.
- [3]. Danninger, H.; Gierl, C., Mater Chem Phys, (2001) 67, 49.
- [4]. Cottrell, A., An introduction to metallurgy, Crane, Russak: New York, (1975); pp x.
- [5]. Danninger, H.; Gier, C.; Kremel, S.; Leitner, G.; Jaenicke-Roessler, K.; Yu, Y., Powder Metall. Progress, (2002) 2, 125.
- [6]. Ortiz, P.; Castro, F., Powder Metall., (2004) 47, 291.
- [7]. Ortiz, P.; Vargas, W., Modeling Solid-Gas Interactions during Sintering of PM Steels, In PM world Congress, EPMA: Florence, (2010);

Vol. 2, pp 75.

- [8]. Vyazovkin, S.; Wight, C. A., J. Phys. Chem. A, (1997) 101, 8279.
- [9]. Leong, K. C.; Liu, C. Y.; Lu, G. Q., J. Porous Mater., (1997) 4, 303.
- [10]. Munteanu, G.; Ilieva, L.; Andreeva, D., Thermochim Acta, (1997) 291, 171.
- [11]. Welty, J. R., Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, Wiley: New York, (2001); pp xii.
- [12]. Watanabe, T.; Kitamura, K.; Yamashita, T.; Nagata, K., Steel Res Int, (2010) 81, 814.

índices/subíndices

i	molécula i
red	reacción de reducción
ox	reacción de oxidación

abreviaciones

PM	pulvimetalurgia
TPR	temperature programmed reduction

Lista de símbolos

a	tamaño de red, m
A	factor pre-exponencial, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
c_i	concentración molar, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
C_p	calor específico a presión constante, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{tot}	concentración volumétrica de oxígeno at., $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
d	diámetro medio de partícula, m
D_i	coeficiente de difusión de la especie i, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E	energía de activación, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
f_{sup}	factor de transformación, m^{-1}
$G^{\circ r}$	energía estándar de reacción, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	matriz identidad
K	conductividad térmica, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
k	constante de velocidad de reacción, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
M_{O}	peso atómico del oxígeno, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
p	presión total, Pa
p_i	presión parcial de la especie i, Pa
Q_{eq}	constante de equilibrio, adimensional
r_i	velocidad de reacción de la especie i, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
R	constante de los gases, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S_s	superficie específica del polvo, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
T	temperatura, K
T_{ent}	temperatura del gas de entrada, K
T_{sus}	temperatura de sustrato (sólido), K
u	vector velocidad
U_o	velocidad lineal del gas de entrada, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
x_{O}	fracción másica de oxígeno, adimensional

símbolos griegos

ε	porosidad, adimensional
η	viscosidad dinámica, Pa.s
κ	permeabilidad, m^2
ρ	densidad, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{ap}	densidad aparente, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$