



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Desarrollo y optimización de nuevos componentes lubricante y ligante para el procesado de aceros PM

Cristina Artieda Guzmán

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Programa de Doctorado: Ciència i Tecnologia de Materials
DOCTORAT INDUSTRIAL

Desarrollo y optimización de nuevos componentes lubricante y ligante para el procesado de aceros PM

Cristina Artieda Guzmán

Directores:

Dra. Núria Llorca Isern (Universitat de Barcelona)

Dr. Jose Antonio Calero Martínez (AMES S.A.)

Barcelona, Junio 2017

Prefacio

La presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo bajo el marco de la segunda convocatoria del Plan de Doctorado Industrial promovido por la Generalitat de Catalunya y la Agencia de Gestión de Ayudas Universitarias y de Investigación (AGAUR).

Esta convocatoria de ayudas contribuye al acercamiento y conexión entre instituciones académicas y empresas del tejido industrial catalán con el objetivo de facilitar la inserción laboral y ampliar la formación de jóvenes estudiantes en ámbitos de proyectos de I+D+i.

A principios del año 2014 se adjudicó la beca DI 004 a la empresa AMES S.A. en conjunto con el Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica en la Facultat de Química de la Universidad de Barcelona, concretamente en el grupo de investigación CPCM con el proyecto de investigar y desarrollar nuevos aditivos orgánicos imprescindibles en el proceso de fabricación de piezas bajo el título "Desenvolupament d'un lubricant orgànic i d'un lligant pel processat pulvimetal·lúrgic d'aleatges base ferro".

A mis padres
A mi hermano y Marina
A Berti

*“No te rindas, aún estás a tiempo
De alcanzar y comenzar de nuevo,
Aceptar tus sombras, enterrar tus miedos,
Liberar el lastre, retomar el vuelo.
No te rindas que la vida es eso,
Continuar el viaje, perseguir tus sueños,
Destruir el tiempo, correr los escombros,
Y destapar el cielo
No te rindas, por favor no cedas,
Aunque el frío queme,
Aunque el miedo muerda,
Aunque el sol se esconda,
Y se calle el viento, ...”*

Mario Benedetti.

Agradecimientos

Esta tesis doctoral es el resultado de tres años de arduo trabajo y esfuerzo que han supuesto en mí un vaivén de emociones encontradas, pero al hacer un ejercicio de retrospectiva de todo este tiempo puedo decir que ha supuesto un gran reto personal. Son muchas las personas que han hecho posible la realización y finalización de esta tesis aportando su granito de arena y, por tanto son muchas las gracias que dar.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, a la Dra. Núria Llorca gracias por la confianza volcada desde que empecé el Máster en el Departamento, por tus consejos, tu apoyo tanto moral como científico y tu entera disposición en todo momento, como siempre digo has sido nuestra "mare universitaria". Al Dr. Jose Antonio Calero gracias por tu confianza, tu dedicación y por haber sido mi guía en la empresa, así como en estos años de intenso estrés durante la tesis.

Me gustaría agradecer al director general de AMES, al Dr. Cèsar Molins, su ya conocida pasión por la investigación y la innovación ofreciendo apoyo a jóvenes investigadores y dándoles la oportunidad de continuar con su carrera científica desde un entorno industrial. También quiero dar las gracias a Joan Morató, director técnico de AMES, por todo su apoyo técnico ofrecido durante los años de la tesis. Al Dr. Jesús Peñafiel, director de marketing de AMES, fuiste el primero en doctorarte en AMES hace ya un tiempo, y además la temática de tu tesis fue también de lubricantes en PM, hecho que me ha servido de punto de partida al empezar la tesis.

Agradecer a AGAUR por la concesión de la ayuda que me ha ofrecido la oportunidad de realizar el doctorado en el ámbito industrial, por su formación en las competencias transversales y su interés en el buen desarrollo de la tesis. Gracias también al Departamento de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, en especial al grupo Caracterització i Processat en Ciència dels Materials (CPCM) por cobijarme y facilitarme el desarrollo de esta tesis.

A Elena, ha sido una guía tanto espiritual como científica, una luz que ha alumbrado de esperanza y fuerza todos y cada uno de esos momentos llenos de oscuridad e incertidumbre, gracias por todo tu esfuerzo y dedicación. A Jing (mi gemela), aunque hace poco tiempo que forma parte del equipo del laboratorio de investigación en AMES, ha estado al pie del cañón ayudándome, dándome geniales consejos y transmitiéndome toda esa positividad que te envuelve durante el último periodo de la tesis, gracias también por tus clases de inglés y por nuestras escapadas por las tardes en busca de "gangas" por las tiendas.

A Mark, gracias por esos cortos pero intensos ratitos de ironía humorística vividos en el laboratorio, por tu ayuda prestada en Paderborn y no olvidarme de tu tiempo dedicado en mis primeras incursiones en los congresos.

Gracias a las "bici fifis", Dori y Eva, que durante mis dos primeros años de tesis nos pusimos a tope y ahora estamos de capa caída, pero como el ave fénix que resurgió de sus cenizas, nosotras volveremos a las tardes de BTT, pero eso sí con "pájaras" incluidas.

Gracias en general a todos los compañeros del laboratorio de AMES, que habéis soportado mis cambios de humor, mis idas y venidas a la Universidad y mi estado de ánimo como si de una montaña rusa se tratara. Gracias también por acogerme y enseñarme el funcionamiento del "lab". Me gustaría hacer una mención especial "al programador de la prensa automática por excelencia", Luis, ¿cuántas veces me habrás ayudado a copiar y duplicar archivos de piezas prensadas en el maravilloso software de la prensa?, también dar las gracias al "prensista", Esteban, por la continua batería de piezas prensadas y por tus elocuentes enseñanzas sobre la "Universidad de la vida". Mencionar también a todos los compañeros que como yo, desean que llegue el viernes para irnos a comer fuera.

Agradecer también a los compañeros del laboratorio del grupo CPCM, a los que están y a las que se fueron pero con las que compartí muchas situaciones juntas, Anna y Desirée.

Gracias a todos mis amigos que aunque no seáis conscientes de la ayuda que me habéis brindado durante estos últimos años, os aseguro que ha sido inmensurable, gracias por estar siempre ahí. Gracias a la familia Espartero Sánchez y a sus dos primos Clàudia y Hugo.

Gracias a mis "niñas UB", May, Ana y Jess, habéis sido un referente a seguir, estáis repletas de sabiduría y cordura, magníficas ayudantas en estos últimos años. Aunque las condiciones laborales y familiares no nos permitan vernos tanto como quisiéramos siempre nos quedará "la fuga".

A mi familia gracias por vuestro apoyo incondicional, sois eternos luchadores, de los que nunca se rinden, de los que con solo una palabra pueden alegrarte el día, de los que confían y creen, de los que les gusta estar rodeados de gente, de los que lo dan todo, hasta lo que no tienen. Sois únicos, gracias por todo lo que habéis hecho por mí hasta ahora y por lo que seguramente hagáis en un futuro. Os quiero.

Gracias a ti Berti por ser mi "rosquilla", por entenderme y cuidarme cuando nadie más lo hace, por levantarme cada vez que me caigo, por el optimismo infinito que te caracteriza, por tus ganas de descubrir mundo, por el entusiasmo que logras transmitir a todo aquél que se cruza en tu camino; simplemente dar gracias a que finalmente las nubes se alejaron permitiendo que el sol saliera.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	5
1.1 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PULVIMETALÚRGICA CONVENCIONAL	7
1.1.1 La tecnología PM aplicada.....	8
1.2 ESTATUS Y TENDENCIAS EN LA INDUSTRIA PM MUNDIAL	12
1.3 MATERIAL ORGÁNICO EN EL PROCESO PM CONVENCIONAL	13
1.3.1 El ligante en la PM convencional	14
1.3.2 El lubricante en la PM convencional.....	23
1.3.3 Sistema lubricante-ligante.....	30
1.4 INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES LIGANTE Y LUBRICANTE EN EL PROCESO PM	30
1.4.1 En la etapa de mezclado.....	30
1.4.2 En la etapa de compactación	39
1.4.3 Delubricación: etapa previa a la sinterización	56
1.5 REFERENCIAS	63
CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	69
2.1 MOTIVACIÓN	71
2.2 OBJETIVOS	72
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	73
3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	75
3.2 MATERIALES	76
3.2.1 Polvos base Fe	76
3.2.2 Elementos de aleación.....	77
3.2.3 Aditivos inorgánicos	78
3.2.4 Aditivos orgánicos	78

3.3 SÍNTESIS DEL LIGANTE.....	80
3.3.1 Materiales.....	80
3.3.2 Montaje del reactor	80
3.3.3 Condiciones de reacción.....	82
3.3.4 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas del ligante.....	83
3.3.5 Procesado y transformación del material orgánico	87
3.4 OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	88
3.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO.....	89
3.5.1 Análisis térmico	89
3.5.2 Ensayo a compresión.....	89
3.5.3 Caracterización de las propiedades viscoelásticas de los lubricantes prensados mediante AFM	91
3.5.4 Análisis térmico de la descomposición de material orgánico.....	93
3.6 OBTENCIÓN DEL COMPACTO EN VERDE	94
3.6.1 Mezclado de los componentes	94
3.6.2 Etapa de compactación.....	100
3.7 OBTENCIÓN DE COMPACTOS SINTERIZADOS CON MNS	106
3.8 REFERENCIAS.....	107
CAPÍTULO 4. ESTUDIOS PRELIMINARES	109
4.1 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO EN LAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA.	111
4.1.1 Estrategia de incorporación del material orgánico en mezcla	112
4.1.2 Influencia de la cantidad de ligante añadida en las propiedades de la mezcla	115
4.1.3 Efecto de la naturaleza del ligante usado	116
4.2 INTERACCIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO CON OTROS ADITIVOS EN PM.....	120
4.2.1 Interacción del MnS con el tipo de lubricante usado.....	126
4.2.2 Interacción del MnS con el tipo de ligante usado	128
4.2.3 Otros factores que pueden potenciar la descomposición del MnS.....	129
4.3 CONCLUSIONES PARCIALES	131

4.4 REFERENCIAS.....	132
CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE UN NUEVO LIGANTE	137
5.1 DECISIÓN Y SELECCIÓN DE UN NUEVO LIGANTE	139
5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONOESTEARATO DE GLICEROL, (GMS)	141
5.2.1 Reacción de esterificación del GMS.....	142
5.2.2 Estrategias para la obtención de GMS como producto mayoritario	143
5.2.3 Control de la cinética de la reacción en la obtención de GMS	144
5.2.4 Caracterización de las propiedades intrínsecas de los lotes de GMS	145
5.2.5 Análisis térmico de los lotes de GMS sintetizados	147
5.3 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL LIGANTE GMS DESARROLLADO.....	149
5.3.1 La viscosidad del ligante	149
5.3.2 Descomposición del GMS durante la etapa de delubricación.....	150
5.3.3 Interacción del ligante GMS sintetizado con el aditivo de mecanización MnS	152
5.3.4 Evaluación de la capacidad ligante del GMS en mezcla	153
5.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....	157
5.5 REFERENCIAS.....	158
CAPÍTULO 6. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DE LOS LUBRICANTES	161
6.1 PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS	164
6.1.1 Estudio de las propiedades nanomecánicas de los lubricantes mediante AFM	165
6.1.2 Estudio del comportamiento intrínseco de los diferentes lubricantes a compresión uniaxial	168
6.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE Fe.....	183
6.2.1 Ensayo de compactación simple: evaluación de la presión transmitida y el coeficiente de fricción	183
6.2.2 Estudio de las propiedades de extracción de cada una de las mezclas base Fe con los diferentes lubricantes	190

6.2.3 Análisis de la distribución del lubricante en la superficie radial de las piezas en verde de cada mezcla estudiada	200
6.3 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS CON EL USO DE DIFERENTES LUBRICANTES EN UNA MEZCLA CONVENCIONAL	202
6.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS.....	204
6.5 CONCLUSIONES PARCIALES	208
6.6 REFERENCIAS.....	211

CAPÍTULO 7. DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN ESPECÍFICA DE UN SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE PARA EL PROCESO PM

215

7.1 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	217
7.1.1 Selección de los componentes del sistema.....	217
7.1.2 Obtención de la mezcla íntima de todos los componentes del sistema lubricante-ligante	219
7.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE DESARROLLADO	223
7.2.1 Estudio de la viscoelasticidad de los lubricantes mediante AFM.....	223
7.2.2 Estudio del comportamiento intrínseco del sistema lubricante-ligante a compresión.....	224
7.2.3 Estudio de la reología del sistema lubricante-ligante en un ensayo ad hoc a compresión.....	228
7.3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE Fe.....	230
7.3.1 Ensayo de compactación simple: evaluación de la presión transmitida y el coeficiente de fricción que aporta el sistema lubricante-ligante	230
7.3.2 Estudio de las propiedades de extracción de cada una de las mezclas base Fe con el sistema lubricante-ligante	233
7.3.3 Análisis de la distribución del lubricante en la superficie radial de cada mezcla realizada	240
7.4 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS BASE Fe CON EL USO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE.....	241
7.5 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	247
7.6 PRESUPUESTO PARA LA FABRICACIÓN DEL LIGANTE GMS A ESCALA LABORATORIO..	249

7.7 CONCLUSIONES PARCIALES	254
7.8 REFERENCIAS.....	257
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	261
CAPÍTULO 9. ACCIONES FUTURAS	265
CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	269

RESUMEN

Uno de los principales objetivos perseguidos en el progreso en la industria pulvimetalúrgica en la última década ha estado marcado no sólo por el desarrollo y avance en la producción de polvos metálicos y de los procesos empleados para convertirlos en componentes sinterizados idóneos para su aplicación sino también por los esfuerzos dedicados en la investigación de nuevos productos orgánicos incorporados a la mezcla tanto en forma de ligantes como de lubricantes. Teniendo en cuenta que los primeros componentes pulvimetalúrgicos base hierro aparecieron en la década de los cuarenta, el desarrollo de los productos orgánicos óptimos para el procesado de piezas sinterizadas se remonta a los últimos años. Además dicha investigación presenta el hándicap de que las formulaciones de los nuevos componentes que salen al mercado están protegidas mediante patentes y son propiedad intelectual de las empresas productoras de polvo, hecho que dificulta el conocimiento extendido sobre la materia.

En la actualidad, los aceros pulvimetalúrgicos se enfrentan al reto de producir componentes cada vez más complejos y con una elevada exigencia en cuanto a la precisión y su coste de fabricación, que permita a las empresas pulvimetalúrgicas mantener una alta competitividad en sectores tan exigentes como es el de la automoción. En este sentido se ha realizado una investigación cuyo ulterior propósito ha sido obtener sistemas orgánicos optimizados en sus dos funcionalidades, la de ligante y la de lubricante. La función principal de los ligantes es la de mantener los elementos de aleación unidos de manera homogénea a la superficie del polvo de hierro base tras la mezcla, evitando así la pérdida o segregación de estos durante el transporte y el procesado de la misma. La función de los lubricantes, por su parte, es la de minimizar la fricción ocasionada durante la compactación de los polvos y ayudar en la extracción de los componentes en verde y de esta manera generar procesos más robustos y productivos. Se trata pues de una tarea ardua considerando que la cantidad añadida en mezcla de ambos materiales no supera el 1% en peso y por lo tanto la distinción entre las correctas capacidades que muestran diferentes productos orgánicos entre sí resulta complicada. Asimismo se les exige que mejoren (o por lo menos no empeoren) el conjunto de propiedades del sistema metálico en todas las etapas del proceso tales como la fluidez, la densidad aparente, la resistencia en verde y la compresibilidad entre otras, y sobretodo han de ofrecer una eliminación térmica adecuada en la etapa previa a la sinterización (delubricación) con el fin de evitar efectos adversos en las propiedades de las piezas finales.

Este trabajo de investigación contribuye a la determinación de las características y las propiedades de diferentes componentes orgánicos necesarios para su implementación eficaz como lubricantes y ligantes en la producción de aceros sinterizados. En él, se explora la posibilidad de seleccionar, optimizar e incluso sintetizar compuestos orgánicos que según sus propiedades fisicoquímicas, minuciosamente estudiadas, puedan cumplir adecuadamente los requisitos y funciones para lo que han sido seleccionados o diseñados.

La investigación llevada a cabo abarca una primera etapa de búsqueda y evaluación de los requerimientos y criterios de selección de ambas tipologías de productos orgánicos (ligante y lubricante) siguiendo una metodología de estudio que permita seleccionar la estrategia de incorporación de ambos materiales en mezcla, la sinergia que presentan en cada una de las propiedades relacionadas con la mezcla metálica y la pieza en verde, así como las interacciones que ofrecen con otros aditivos comúnmente usados, como es el sulfuro de

manganeso (aditivo de mecanizado por excelencia) durante la etapa de descomposición térmica de dichos productos orgánicos.

El amplio conocimiento obtenido en la primera etapa de la investigación ha permitido realizar la selección, la síntesis a nivel de laboratorio y la caracterización de un ligante propio diseñado especialmente para su posterior uso en el proceso PM global. Este hecho que permitirá adecuar las propiedades del ligante en función de las demandas exigidas en cada una de las piezas de acero sinterizado producidas, tales como el valor de acidez del producto, la formulación y composición del mismo, así como la cantidad de ligante a adicionar en mezcla en función de la proporción y las propiedades (densidad y tamaños de partícula) de los elementos de aleación presentes.

La segunda etapa desarrollada en el trabajo se ha basado en establecer un protocolo de caracterización de los lubricantes usados en PM dada la ya mencionada dificultad en su evaluación y caracterización. Los lubricantes evaluados han sido por un lado los comúnmente usados desde hace décadas en el mundo pulvimetalúrgico como son el estearato de zinc y la cera (N,N-etilen bisetearamida) y otros productos específicamente seleccionados e incluso formulados, tales como el monoestearato de glicerol o la erucamida, que aportan la novedad y la diferenciación a este trabajo de investigación. La metodología experimental seguida en su estudio se ha fundamentado en una caracterización de las propiedades mecánicas tanto a nivel micro como macroscópico resultando en una propiedad diferenciadora en la capacidad lubricativa de los distintos lubricantes ensayados. También se ha evaluado la interacción de cada lubricante con las partículas de polvo base Fe durante la etapa de prensado uniaxial y de esta manera se ha podido caracterizar la capacidad que ofrece cada lubricante en la reducción de la fricción surgida en dicha etapa así como en las propiedades de eyección de las piezas en verde. Asimismo se ha evaluado las propiedades globales del proceso pulvimetalúrgico de una mezcla metálica convencional aportadas por cada uno de los lubricantes en estudio y finalmente se ha estudiado la descomposición térmica que presentan todos ellos pudiéndose afirmar que los compuestos novedosos desarrollados en la tesis, tanto la erucamida como el monoestearato de glicerol presentan una eliminación térmica similar a la cera (se trata del lubricante más limpio por excelencia).

Finalmente, con el conjunto de resultados obtenidos así como con el desarrollo del protocolo para la determinación y caracterización de materiales orgánicos en PM ha sido posible el desarrollo de un sistema bifuncional lubricante-ligante formulado específicamente para piezas de aceros sinterizados de baja aleación. Dicho sistema está compuesto por tres de los productos orgánicos que han ofrecido las mejores propiedades en cada una de sus aplicaciones como son la cera, la erucamida y el monoestearato de glicerol. Adecuando la formulación de estos tres componentes se ha conseguido un sistema que presenta un buen balance en las propiedades del conjunto de etapas del proceso.

ABSTRACT

In the last decade, growth of the ferrous Powder Metallurgy (PM) industry has been influenced by the developments made in powder production methods and the subsequent consolidation processes that ensure their transformation into the most suitable sintered parts for specific applications. However, research in the field of organic compounds that are incorporated as new binders and/or lubricants has also been significant part of the boost of this technology. Taking into account that the first iron-based sintered components appeared in the 40s, the optimization of the organic products needed for manufacturing PM ferrous parts started few years ago. In addition, although some new commercial organic products have been ultimately released to the market, its formulation and development is done through the use of patents which are property (and eventually a know-how) of the powder suppliers- main inventors of these products.

Nowadays, PM steels manufacturers have the challenge to produce more complex components with high precision exigency and an adequate property-cost ratio which allow them to maintain a high competitive position within the automotive market. In this sense, this work pursues the development of optimized organic systems that fulfill two functionalities, both the binder and the lubricant functions. On the one hand, binders are introduced in the mix to act as a glue between the base powder and the admixed elements in order to improve homogeneity and prevent segregation and dusting effects. On the other hand, lubricants are required to minimize the produced friction during the compaction of the powders and improve the ejection of green parts. Consequently, most robust and productive processes are possible. This is a difficult task because the added amount of both organic materials in the mixture is kept below 1% wt, and therefore, research on the characteristics of the different organic materials and its effects on the PM parts are not easy to distinguish. Moreover, these compounds have to meet the established requirements in terms of flow rate, apparent density, green strength and compressibility of the mix; and above all, proper thermal decomposition has to be offered during the de-lubrication zone in order to avoid adverse effects on the properties of the final sintered parts.

This research work contributes to the characterization of the features and behaviour of different organic compounds efficiently implemented as lubricants and binders in the sintered steels production. The selection of the materials, the optimisation of the properties and even their synthesis is performed regarding their specific physic/chemical characteristics with the aim of meeting the requirements and functions of their design.

The first part of this investigation is focused on the study of the requirements and the selection criteria of both organic products (binders and lubricants) following an experimental methodology which allows to select the incorporation strategy of both materials in the mixture, the synergy of each property related to the metallic mixture and the green part. Moreover, the interactions with other additives present in the mix -such as manganese sulfide- during the thermal decomposition step of the mentioned organic materials is also evaluated.

The result of the knowledge obtained in the first part of the investigation has been the selection, synthesis and characterization of a home-produced binder specifically designed to be used in the PM process. This in turn allowed to select the properties of the binders based on the demands required in each manufactured sintered steel part, e.g. the acidity value of the organic product, its formulation and composition, the amount of binder added to the

mixture depending on the amount and properties (density and particle size) of the present elemental alloying elements, etc.

The second part of the thesis is related to the characterization of PM lubricants and the establishment of a specific procedure for its easy evaluation and selection, which is actually missing. The evaluated lubricants have been both the most common used ones in the PM field such as zinc stearate or the N,N-ethylene bistearamide wax together with other products formulated in this research like glycerol monostearate or erucamide. The followed experimental methodology has been based on a mechanical characterization both in the micro and macroscopic range, obtaining a dissimilar lubricant capacity of each evaluated lubricant. In addition, the lubricant interaction with the iron based powder particles during the uniaxial compaction has been studied. This has allowed to quantify the capacity of each lubricant to reduce the friction and in the ejection properties of the green part during the compaction cycle. Moreover, differences in the properties of the metallic mixture containing the selected lubricants have been determined. Finally, the thermal decomposition of each assayed lubricant has been carried out to show that the new developed organic compounds, such as erucamide and glycerol monostearate present adequate and similar burn-off behavior compared to the wax, which is considered the cleanest PM lubricant.

Taking into account all above, the obtained results and the characterization methodology to design suitable lubricants, it has been possible to develop a new bifunctional binder-lubricant system to be used in the production of sintered metallic parts. This system is based on three of the studied organic compounds which have shown the best application properties. These products are wax, erucamide and glycerol monostearate. Optimizing its ratio in the final formulation, a system with a perfect balance between all process steps has been achieved.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PULVIMETALÚRGICA CONVENCIONAL.....	7
1.1.1 LA TECNOLOGÍA PM APLICADA	8
1.2 ESTATUS Y TENDENCIAS EN LA INDUSTRIA PM MUNDIAL	12
1.3 MATERIAL ORGÁNICO EN EL PROCESO PM CONVENCIONAL	13
1.3.1 EL LIGANTE EN LA PM CONVENCIONAL	14
1.3.1.1 Métodos para adicionar el ligante a las mezclas PM	15
1.3.1.2 Mecanismos de enlace en mezclas de polvo	16
1.3.1.3 Propiedades y requisitos funcionales de un ligante	22
1.3.2 EL LUBRICANTE EN LA PM CONVENCIONAL	23
1.3.2.1 Propiedades y requisitos funcionales (o esenciales) de un lubricante.....	24
1.3.2.2 Métodos para adicionar el lubricante a las mezclas PM.....	25
1.3.2.3 Lubricantes internos más usados en la PM convencional, ventajas e inconvenientes	27
1.3.3 SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	30
1.4 INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES LIGANTE Y LUBRICANTE EN EL PROCESO PM.....	30
1.4.1 EN LA ETAPA DE MEZCLADO	30
1.4.1.1 Tipos de mezcladores en la PM convencional.....	33
1.4.1.2 Propiedades de la mezcla influenciadas por el ligante y el lubricante	35
1.4.2 EN LA ETAPA DE COMPACTACIÓN	39
1.4.2.1 Fenomenología de la compactación	39
1.4.2.2 Fundamentos de la fricción en la compactación uniaxial	42
1.4.2.3 Comportamiento de los lubricantes durante la compactación del polvo	44
1.4.2.4 Comportamiento de los lubricantes durante la expulsión de las piezas.....	46
1.4.2.5 Compresibilidad de las piezas en verde influenciadas por el ligante y el lubricante	52
1.4.2.6 Resistencia en verde de las piezas influenciadas por el ligante y el lubricante ...	54
1.4.3 DELUBRICACIÓN: ETAPA PREVIA A LA SINTERIZACIÓN	56
1.4.3.1 Parámetros que afectan la descomposición de un material orgánico en PM.....	57

1.4.3.2 Temperatura de descomposición de los materiales orgánicos.....	58
1.4.3.3 Atmosferas de descomposición de los materiales orgánicos.....	59
1.4.3.4 Defectos o imperfecciones en la delubricación.....	60
1.4.3.5 Descomposición térmica de los lubricantes PM convencionales	61
1.5 REFERENCIAS.....	63

1.1 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PULVIMETALÚRGICA CONVENCIONAL

La Pulvimetalurgia es una técnica de fabricación de piezas metálicas, consistente en **compactar** una mezcla de **polvos metálicos** en un utillaje o molde con la forma del negativo de la pieza, y en **sinterizar** la preforma compactada en un horno a una temperatura inferior al punto de fusión del metal base.

El proceso de fabricación básico de las piezas PM, detallado en la Figura 1.1, se basa en la etapa de **mezclado** seguida de la etapa de **compactación** y finalmente la **sinterización** para conferir las propiedades mecánicas deseadas a la pieza final.

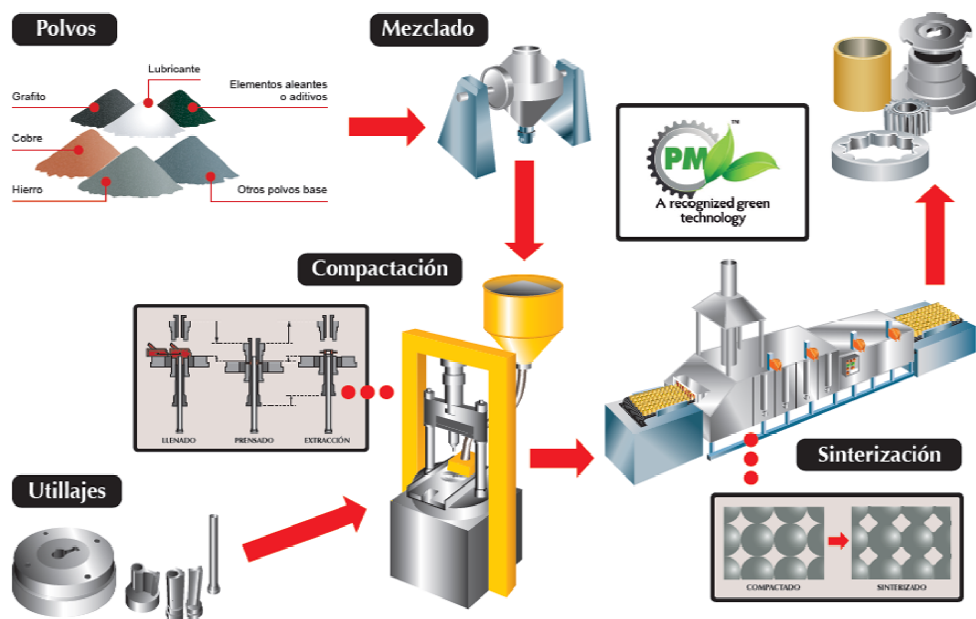


Figura 1.1 Esquema de las etapas básicas del proceso de fabricación de piezas PM.

La materia prima base de un componente metálico sinterizado es un polvo de un metal puro o de una aleación metálica (hierro, cobre, bronce, latón, acero, etc). El polvo base se mezcla frecuentemente con otros elementos de aleación o aditivos (como grafito, níquel, cobre, lubricante u otros), adecuadamente dosificados para conseguir la composición química del material final.

La mezcla de polvos resultante se compacta en el interior de un utillaje o molde, que tiene la forma del negativo de la pieza final, bajo una cierta presión que depende de la densidad final a conseguir.

Los compactos se sinterizan en un horno. Esta operación, llamada **sinterización**, consiste en calentar la pieza compactada a una temperatura inferior al punto de fusión del metal base (entre 700°C y 1.300°C), en atmósfera y tiempo controlados. La elevada temperatura provoca la soldadura de las partículas de polvo entre sí y la difusión de los elementos de aleación.

El resultado de este proceso son **piezas metálicas estructuralmente funcionales**, de elevada precisión dimensional y con un nivel controlado de microporosidad, además de suficiente resistencia y densidad para ser usadas en diversos campos de aplicación, pero sobre todo en el sector automovilístico.

Los componentes sinterizados requieren en ciertas ocasiones operaciones de fabricación complementarias a la sinterización. El objetivo es modificar una o más características para que el componente sea funcional en el equipo donde va montado.

La pulvimetalurgia es una técnica muy apreciada por el sector industrial para fabricar componentes con **formas complejas**, directamente de utillaje, sin necesidad de mecanizados, tales como dentados, acanalados, perfiles, figuras frontales, etc.

Otras características muy valoradas son que el sinterizado permite obtener una **precisión dimensional en diámetro muy elevada** y un excelente estado superficial. Estas ventajas se complementan con una **elevada fiabilidad y repetitividad** en grandes series de fabricación.

Además, el proceso pulvimetalúrgico (PM) está certificado como **ecológico** porque presenta un elevado aprovechamiento de los materiales, una buena reciclabilidad del producto y una gran eficiencia energética ya que el material no llega a fundirse.

Cada método de fabricación de piezas estructurales ofrece ventajas y limitaciones específicas. La gran ventaja de la producción pulvimetalúrgica sobre otros métodos de fabricación es su capacidad para producir, sin formación de viruta, piezas estructurales complicadas de gran precisión dimensional en grandes series con costes razonablemente bajos. La tecnología pulvimetalúrgica ofrece posibilidades únicas de crear formas que no se pueden fabricar con otros métodos o sólo con grandes dificultades y a elevados costes.

1.1.1 La tecnología PM aplicada

AMES, la empresa dónde se ha desarrollado la presente tesis, es una empresa fundada en el año 1951 que se dedica a la fabricación y venta de componentes metálicos sinterizados. Su mercado principal es el sector de la automoción, complementado con otros sectores industriales.

Además, es uno de los líderes mundiales en la fabricación de componentes sinterizados con elevada complejidad y gran valor añadido en grandes series. Sus principales productos son componentes estructurales de acero sinterizado: piezas mecánicas, piezas hidráulicas y engranajes (Figura 1.2), piezas de acero inoxidable sinterizado, piezas magnéticas dulces sinterizadas de materiales diversos, cojinetes sinterizados autolubricados de hierro y bronce, incluyendo la marca SELFOIL[®] de medidas estándar, filtros y componentes metálicos porosos sinterizados de bronce y acero inoxidable.



Figura 1.2 Componentes estructurales sinterizados de acero.

El principal mercado de los componentes sinterizados es la **automoción**. Teniendo en cuenta que cada automóvil utiliza unos 12 kg de sinterizado en Europa, y tomando un peso medio por pieza como referencia de unos 20 gramos, el resultado es que cada automóvil contiene unos 600 componentes sinterizados, algunos de ellos considerados como críticos o como componentes de seguridad.

La industria automovilística se provee de la pulvimetalurgia para obtener componentes estructurales de motor (buelas, poleas, soportes de cojinetes, EGR, radiador, motor de arranque), transmisión, embrague, caja de transferencia, motor de arranque, frenos, dirección, amortiguador, escape, sistemas de confort y seguridad (retrovisor, asientos, techo solar, climatización, limpiaparabrisas, elevalunas, etc.), bombas diversas (aceite, combustible, agua, dirección asistida, SCR, VVT, CVT, etc.), o sistemas eléctricos o electromagnéticos (motores, actuadores, sensores, etc.), como aplicaciones más destacadas.

Otros mercados típicos de los componentes sinterizados son las herramientas portátiles, electrodomésticos, bombas industriales, hogar, maquinaria industrial, armamento, industria química y alimentaria, y otros segmentos industriales de volumen medio-alto.

Los componentes sinterizados se fabrican partiendo de un polvo metálico, el cual aleado adecuadamente, permite obtener **materiales avanzados** de gran sofisticación. El material más utilizado es el **acero sinterizado**, con composiciones muy diversas, el cual puede ser tratado adecuadamente para mejorar sus propiedades mecánicas. Estas propiedades mecánicas son comparables a las de los aceros macizos de alta aleación o la fundición aleada, con una resistencia a la tracción superior a 1250 MPa.

Una parte muy importante del proceso está relacionado con unos componentes que se incorporan a la mezcla para conseguir que ésta se comporte adecuadamente durante su procesado, los cuales son los lubricantes y los ligantes que se basan en productos orgánicos imprescindibles en el sector pulvimetalúrgico. Por un lado los lubricantes principalmente se emplean para facilitar la expulsión de las piezas metálicas prensadas y evitar así el gripaje del utillaje de prensado y por otro los ligantes que sirven para evitar la segregación y la pérdida de elementos de aleación de las mezclas PM.

Ambos productos son materiales fungibles usados en bajas cantidades pero que forman parte del sistema metálico desde la etapa de mezclado hasta la etapa previa a la sinterización, la delubricación, en la que han de ser eliminados de las piezas con facilidad sin deteriorar las propiedades finales de las mismas ni dañar los componentes de los hornos.

AMES lleva años usando compuestos orgánicos comerciales ampliamente usados en el sector pulvimetalúrgico como son el estearato de zinc o la cera sintética, N,N'-etilen bisestearamida, (EBS). En la Figura 1.3 se detalla de manera cronológica el consumo anual expresado en kilos de los diferentes lubricantes homologados en el grupo AMES desde 2007.

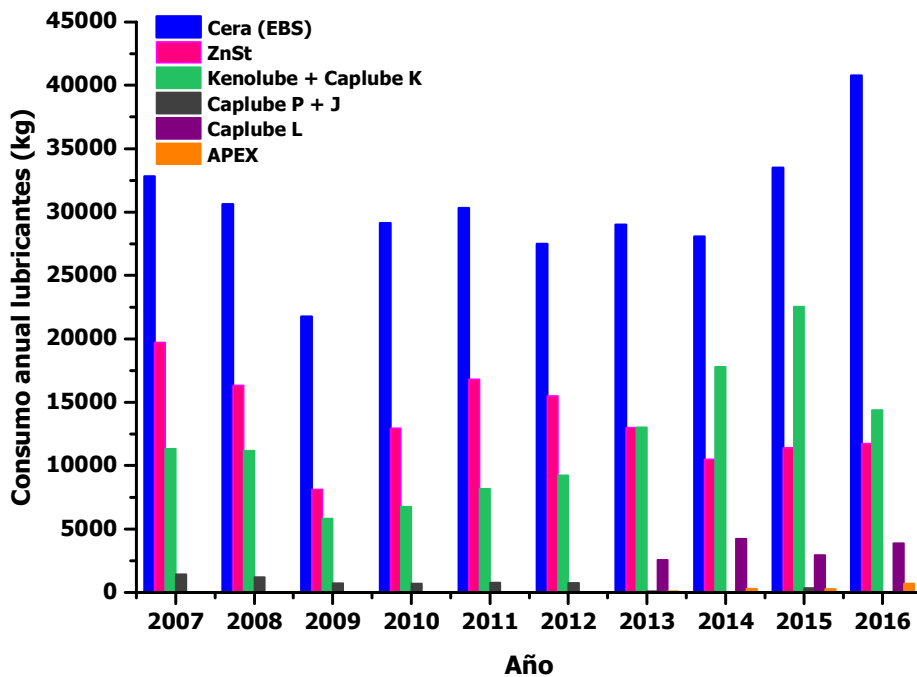


Figura 1.3 Consumo anual en kg de lubricantes homologados en AMES de 2007 a 2016.

Como se aprecia en la gráfica el lubricante más usado con diferencia es la cera EBS por el conjunto de propiedades que aporta durante el proceso de fabricación de las piezas en verde y por su eficaz y limpia eliminación de las mismas. Del 2007 al 2012 el estearato de zinc (ZnSt) era el segundo lubricante más empleado en la producción de piezas PM en AMES, pero a partir del 2013 aumentó el consumo de otros lubricantes comerciales como el Kenolube™ y el Caplube® K, ambos contienen zinc en su composición pero en una menor concentración que el ZnSt, razón por la que su uso se impuso frente al consumo de estearato de zinc ya que además de aportar buenas propiedades lubricativas también se eliminaban mejor que el lubricante convencional. A partir del 2013 tímidamente se fueron homologando otro tipo de lubricantes, tales como los Caplube® J, P y L; y otros productos libres de contener elementos metálicos en su composición como el APEX. Esta lenta y pausada evolución del consumo de diferentes lubricantes en la línea de producción de AMES se debe al limitado beneficio que implica usar este tipo de lubricantes en producción o alcanzar el equilibrio entre todas las propiedades que se requieren durante el procesado del polvo al usar nuevos materiales orgánicos. También es el resultado de la falta de investigación generalizada en el mundo pulvimetalúrgico de compuestos lubricantes óptimos así como la confidencialidad de la propiedad intelectual de aquellos que sí investigan y desarrollan nuevos lubricantes.

AMES utiliza un único compuesto con función ligante. En la Figura 1.4 se detalla el consumo anual (kg) de ligante usado en mezcla desde 2007 a 2016.

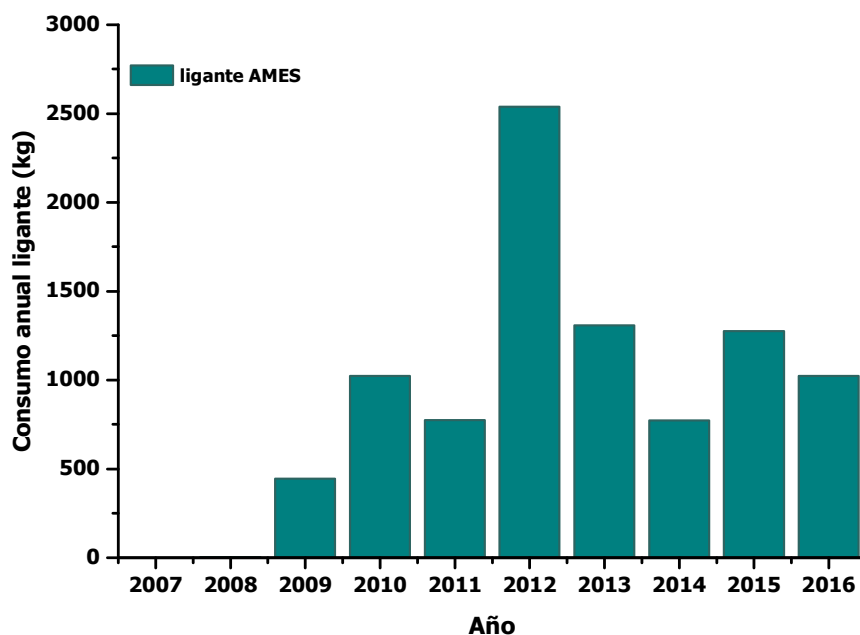


Figura 1.4 Consumo anual en kg del ligante homologado en AMES de 2007 a 2016.

Como se observa en el gráfico en 2012 se realizó el mayor consumo de ligante de los últimos años. Teniendo en cuenta que ese año se consumieron alrededor de 2500 kg de ligante y que normalmente se añade un 0,4% en peso de ligante en la mezcla metálica, ese año se realizaron unas 625 toneladas de mezclas ligadas, en cambio en 2016 con un consumo anual de alrededor de 1000 kg de ligante, se produjeron 250 toneladas de mezcla ligada. Por lo que desde 2012 el consumo de ligante en AMES ha tenido un descenso brusco. La continua demanda y exigencia del sector automovilístico de aumentar la homogeneidad de propiedades de las piezas finales tal como la invariabilidad dimensional, así como el incremento en la complejidad de la fabricación de nuevas piezas han provocado que mayoritariamente se consuman polvos metálicos pre-aleados, pre-difundidos, híbridos (pre-aleados y pre-difundidos) o incluso pre-mezclas (comercializadas por las grandes empresas productoras de polvo metálico) listas para usar directamente en producción, tal y como se detalla en la Figura 1.5. Esto ha hecho que el uso de ligantes para la realización de una mezcla metálica elemental con la composición deseada pase a un segundo plano.

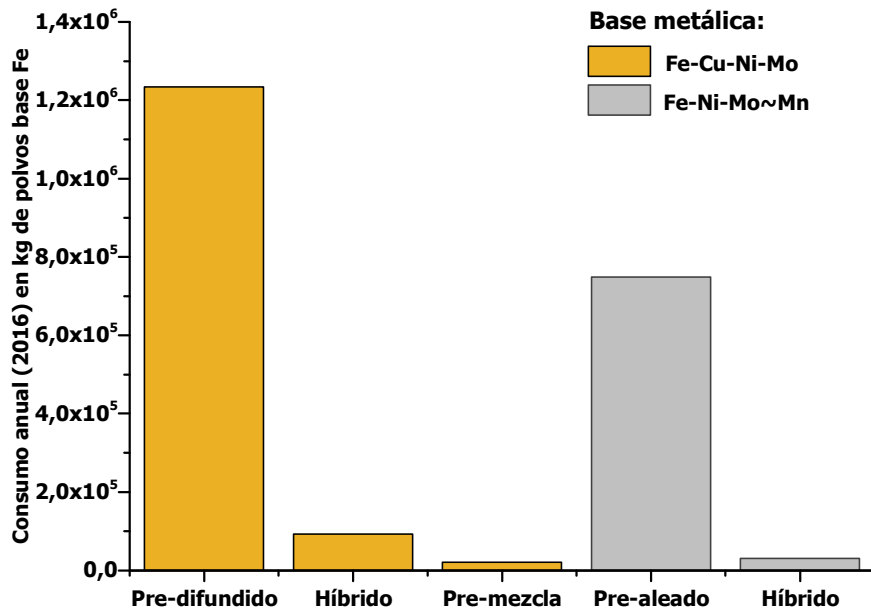


Figura 1.5 Consumo anual (kg) de polvos pre-difundidos, pre-aleados, híbridos y pre-mezclas de bases metálicas Fe-Cu-Ni-Mo y Fe-Ni-Mo~Mn en AMES en el año 2016.

1.2 ESTATUS Y TENDENCIAS EN LA INDUSTRIA PM MUNDIAL

El sector pulvimetalúrgico de los componentes estructurales está dominado por la industria de la automoción en volumen: automóviles, camiones y vehículos a dos ruedas. Estos mercados cubren alrededor de 70-80% del volumen de producción. Europa produjo alrededor de 175.000 toneladas de piezas estructurales PM en 2014 con un valor de ventas de más de 3 mil millones de euros. La industria PM está apoyando las múltiples tendencias e innovaciones en curso en la industria del automóvil tales como la hibridación, la electrificación, la reducción de tamaño combinado con un mayor rendimiento, el ahorro de energía o el menor impacto en nuestro medio ambiente, etc.

La industria PM Europea crece no sólo mediante la innovación y la fabricación de los productos adecuados para el cambio de mercados automotrices sino también por la globalización, expandiendo la presencia de las empresas en las regiones de rápido crecimiento en el mundo como China, India y Sudamérica. La nueva tendencia de las plantas PM relacionadas con la UE es el suministro de componentes y servicios PM al conjunto de sus clientes a través de su presencia local con el objetivo de suministrar el mismo diseño y calidad del producto a los clientes en todos los lugares de su producción [1].

Las nuevas demandas en la reducción del consumo de combustible y el continuo desarrollo de diseños de vehículos más ligeros así como los desafíos que resultan de la demanda creciente en el desarrollo de vehículos híbridos y eléctricos en detrimento de los de combustión tradicional, generan cierta incertidumbre a los fabricantes de piezas pulvimetalúrgicas en cuanto a las tendencias futuras del mercado.

Por ejemplo, la caída del precio del petróleo entre los años 2014 y 2016 provocaron una aceleración en el mercado norteamericano de las ventas de camiones ligeros y SUV de mayor tamaño. Estos modelos suelen contener más de 27 kg (60 lb) de piezas de PM, por lo que incrementó la demanda de piezas PM [2].

Sin embargo, otro obstáculo es la tendencia a reducir el tamaño de los motores de ocho cilindros a los motores de seis, cuatro y hasta de tres cilindros con transmisiones más pequeñas. Los motores más pequeños necesitan menos bielas y tapas de cojinete, y las transmisiones más pequeñas necesitan portadores y engranajes más pequeños. Además, la tendencia hacia los híbridos, los sistemas eléctricos y de vehículos alternativos, si bien no se trata de una amenaza inmediata para los fabricantes de piezas PM pero sí se deben saber que vías hay que explorar y evolucionar para seguir siendo competitivos con el paso del tiempo, ya que estas nuevas tendencias tendrán un impacto más serio en la próxima década.

Dentro de tanta incertidumbre existen nuevas perspectivas para la industria PM tales como la demanda constante de nuevos materiales con propiedades mecánicas y abrasivas mejoradas, la necesidad de incrementar el rendimiento de imanes blandos y duros en sistemas eléctricos, la aplicación de polvo en sistemas de baterías, especialmente los últimos desarrollos en la tecnología de manufactura aditiva (*additive manufacturing*), permitiendo la optimización de la fabricación de componentes ligeros y nuevos enfoques en la fabricación de herramientas. Además de la constante demanda de piezas PM de alta precisión y complejidad para nuevos ensamblajes relacionados con las tecnologías emergentes que podrán favorecer en el aumento del valor añadido de la producción de dichas piezas.

1.3 MATERIAL ORGÁNICO EN EL PROCESO PM CONVENCIONAL

Dentro del proceso pulvimetalúrgico convencional para la fabricación de piezas metálicas es de vital importancia el uso de dos materiales orgánicos, ambos con una aplicación muy concreta. Éstos materiales orgánicos se denominan lubricante y ligante. Este tipo de materiales han recibido durante años muy poca atención en el mundo pulvimetalúrgico ya sea en el conocimiento detallado de su funcionamiento y comportamiento en cada una de las etapas de proceso o en la investigación y desarrollo de nuevos productos optimizados. Esto se debe quizás a su reducido consumo dentro de las mezclas PM que desincentivan su investigación y desarrollo o a la falta hasta el momento de la necesidad de productos alternativos a los actualmente comercializados. No obstante, en la actualidad, debido a un incremento constante en la demanda de producción de piezas cada vez con mayor precisión y complejidad ha hecho que se acentúe la investigación de nuevos productos orgánicos, ya que una adecuada selección de estos materiales, así como su perfecta aplicación en mezcla, puede significar un importante progreso en la fabricación de piezas PM dentro del exigente mercado automovilístico. La dificultad en el estudio y desarrollo de estos materiales viene marcada por la falta de conocimiento científico en la bibliografía así como la gran confidencialidad que existe en torno a estos productos dentro del mundo de la PM, ya que normalmente confieren un valor añadido a los productos que contienen dichos materiales específicamente desarrollados ofertados sobre todo por los grandes proveedores de polvo. Tanto el lubricante como el ligante están presentes en todas las etapas de fabricación de una pieza pulvimetalúrgica, desde su incorporación en la mezcla metálica durante el mezclado, seguido del prensado y por último en la etapa de sinterización que es donde se le exige a estos materiales que se eliminen de la pieza metálica de manera adecuada, sin dañar de ninguna forma la pieza o los componentes de los hornos de sinterización ni dejar residuos. Por este motivo, ambos materiales han de estar compuestos principalmente por **materiales orgánicos** ya que se necesita su eliminación completa previa a la fase de sinterización. Por el contrario la mayoría de materiales inorgánicos muy estables térmicamente, quedarían

embebidos en las piezas metálicas al finalizar la sinterización. Además se les pide que a temperatura ambiente sean **sólidos**, debido a que en la tecnología de Prensado y Sinterizado uno de los requisitos fundamentales es que las mezclas fluyan libremente y fácilmente ya que para la fabricación de las piezas es necesario el llenado de la cavidad de la matriz.

1.3.1 El ligante en la PM convencional

El ligante, como ya se ha mencionado, es un compuesto orgánico que se añade en mezclas metálicas normalmente con altos contenidos en elementos de aleación (EA) con el objetivo de **adherir** o "anclar" estos elementos con distintas propiedades tales como la densidad o el tamaño y morfología de partícula, así como las partículas de lubricante a la superficie de las partículas de Fe base. El tratamiento con ligantes ha de conseguir que las partículas de Fe mantengan su identidad como partícula discreta. En la Figura 1.6 se muestra un esquema de la influencia que tiene el ligante en el anclaje de los elementos de aleación en la superficie de las partículas de Fe.

Los objetivos principales de ésta unión entre los elementos de aleación, el lubricante y la superficie del polvo base mediante el ligante son los siguientes:

- Conseguir mayor homogeneidad composicional en la mezcla metálica.
- Evitar o prevenir la segregación de los elementos de aleación y el lubricante.
- Evitar o prevenir la volatilización y la pérdida de los EA.

Si estos tres objetivos se cumplen con la adición del ligante en mezcla se consigue lo siguiente [3]:

- Mayor homogeneidad en las propiedades mecánicas heredado de una mayor estabilidad composicional y del proceso en general.
- Mayor control de tolerancias en los productos sinterizados y por lo tanto una disminución de material no conforme.
- Menor dispersión de peso durante el llenado de la matriz de compactación.
- Minimizar la contaminación de los espacios de trabajo por partículas finas en suspensión.

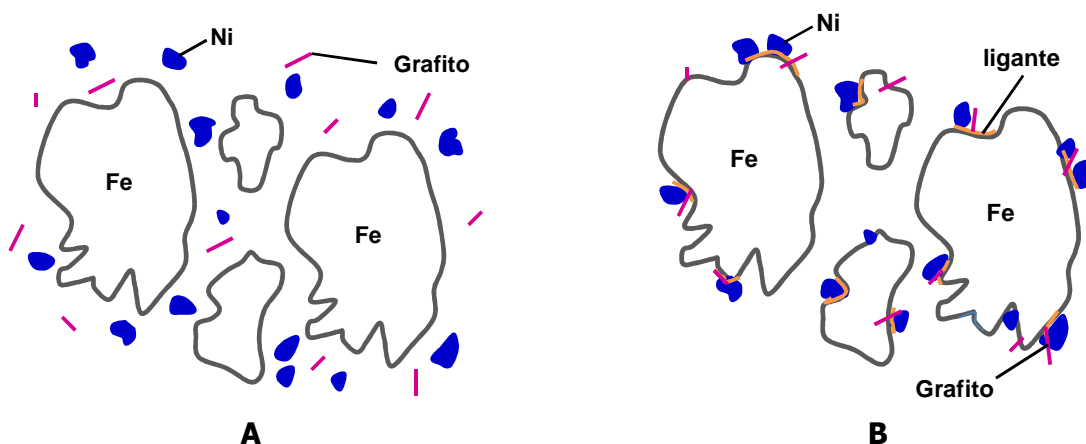


Figura 1.6 Distribución de los elementos de aleación (EA) en: una mezcla ordinaria, A y en una mezcla tratada con ligante, B.

En muchas ocasiones, si el ligante no es eficaz, se suelen usar polvos prealeados (como por ejemplo los Astalloys®) o predifundidos (como por ejemplo Distaloy®) para obtener la mezcla de polvo con la proporción y la dispersión de los elementos de aleación adecuada y además totalmente resistente a la segregación. A posteriori se les añade el grafito y el lubricante. Pero estos polvos presentan los siguientes inconvenientes:

- Endurecimiento por solución sólida en el caso de los prealeados que hacen disminuir la compresibilidad del polvo.
- Encarecimiento del precio de producción de las piezas, ya que se trata de tecnologías de procesado de polvos con un alto coste.

1.3.1.1 Métodos para adicionar el ligante a las mezclas PM

Existen varias estrategias de mezclado con el objetivo de añadir y distribuir perfectamente el ligante por la superficie de las partículas metálicas base. En concreto existen tres metodologías [4]:

1- **Adición de un ligante líquido:** como por ejemplo el uso de aceites. Esta estrategia facilita la mojabilidad y la distribución del ligante por las partículas metálicas durante el proceso de mezclado. La gran problemática que presenta esta estrategia es el deterioro de la fluidez de la mezcla debido al fenómeno de formación de puentes líquidos (*bridging phenomenon*). Este efecto está causado por las fuerzas cohesivas generadas por el aceite que envuelve las partículas metálicas inhibiendo su fluidez. También el aceite reduce la resistencia en verde ya que evita la interconexión mecánica entre las partículas durante el prensado [5].

2- **Disolución de un ligante sólido** (mezclado en húmedo) el uso de disolventes en la adición de los ligantes, facilita la incorporación del ligante ya que el disolvente se usa temporalmente para hacer que el sistema sea más fluido y así disperse y moje más fácilmente las partículas metálicas. Una vez incorporado se elimina del sistema por evaporación, por lo que el disolvente es simplemente un fluidificante. Este método es conocido por la aportación de excelente resistencia adhesiva que presentan los EA a las partículas de Fe y por lo tanto esta metodología previene potencialmente la segregación y volatilización de los EA. Los inconvenientes surgen del uso de los diferentes disolventes, como por ejemplo el agua, difícil de extraer completamente del sistema, y su utilización puede causar graves efectos de corrosión en la mezcla o las piezas. Como alternativa se usan disolventes tales como tolueno, acetona o alcoholes. Estos disolventes son altamente inflamables y presentan una alta volatilidad por lo que son responsables de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera. Desde hace unos años, en la tecnología pulvimetalúrgica, se ha intentado prescindir del uso de disolventes volátiles en el conjunto del proceso. Dada la importancia de estos contaminantes el consejo de la Unión Europea aprobó en 1999 la directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Posteriormente dicha directiva fue traspuesta a la legislación nacional mediante el Real Decreto 117/2003. La finalidad de esta normativa es evitar o reducir los efectos de las emisiones de COV sobre el medio ambiente y las personas por lo que no hay que superar los límites de emisión sujetos a la normativa y si se puede usar productos o procesos exentos de disolventes. Teniendo en cuenta esta legislación se deberán usar o desarrollar ligantes para las mezclas PM estables químicamente y que tengan una baja presión de vapor.

3- **Fundido del ligante** (mezclado en seco): esta metodología se basa en la adición de un ligante en estado sólido a la mezcla metálica y posteriormente se incrementa la temperatura para fundir el aditivo. Finalmente se enfría la mezcla mientras se sigue mezclando para solidificar el ligante. Esta estrategia es la que se ha seleccionado para usar en la presente tesis. La temperatura de fusión del ligante ha de adecuarse a las condiciones de mezclado y ser inferior al límite de temperatura del mezclador que se use en el proceso. Además de que el ligante en estado fundido debe presentar baja viscosidad ($< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [6]) con el fin de distribuir perfectamente y de manera homogénea el ligante.

1.3.1.2 Mecanismos de enlace en mezclas de polvo

En el mezclado de material pulverulento existen muchos mecanismos de unión entre partículas que acontecen debido a fuerzas de atracción físicas o debido a la aplicación de fuerzas o elementos externos que favorecen la aglomeración de las partículas. En la bibliografía existen varias teorías y clasificaciones de estos mecanismos de aglomeración. De acuerdo a Rumpf [7], el cual fue el primero en clasificar los mecanismos de unión o ligadura entre partículas y los dividió en 5 tipos, los cuales se detallan a continuación:

1- **Puentes sólidos** entre partículas. Se producen a elevadas temperaturas por difusión molecular entre partículas en contacto. Estos enlaces corresponden a la adición de un ligante que puede hallarse tanto en estado fundido como en solución. Este es el mecanismo mayoritario en la ligadura de mezclas PM mediante un agente ligante específicamente seleccionado. Estos puentes se generan por:

- Cristalización de sustancias orgánicas disueltas
- Reacciones químicas
- Solidificación de sustancias fundidas
- Endurecimiento de la sustancia orgánica, normalmente tipo resinas

Antes de que estos enlaces sólidos se formen, las partículas pasan por una etapa de enlace líquido o unión líquida móvil dependiendo del volumen o de la concentración de la solución del ligante.

2- Fuerzas interfaciales y presiones capilares normalmente halladas en superficies líquidas móviles que son capaces de producir enlaces muy fuertes, y a menos que haya presente otro mecanismo enlazante, estos se debilitan o desaparecen cuando el puente líquido (liquid bridge) formado desaparece.

3- Fuerzas adhesivas y cohesivas generadas en enlaces puente que no presentan una movilidad libre. Los líquidos viscosos pueden formar fuertes enlaces que pueden adsorberse como pequeñas capas delgadas y actuar como puentes sólidos.

4- Fuerzas de atracción entre partículas sólidas. Cuando partículas de tamaño muy fino están suficientemente próximas, se pueden generar unas fuerzas de corto alcance tales como fuerzas de Van der Waals, magnéticas o electroestáticas que pueden contribuir a la formación de un aglomerado coherente ya que estas fuerzas contribuyen en mayor grado que las fuerzas gravitacionales y provocan que haya una adherencia o un enlace lo suficientemente resistente para formar dicho aglomerado. Este efecto se observa en las finas partículas de Ni ($3\text{-}6 \mu\text{m}$) que al mezclarse con las partículas de Fe se anclan a la superficie del Fe.

5- Enlaces de interbloqueo o interconexión, se producen debido a la deformación y al consecuente entrecruzamiento de ciertas morfologías de la materia (como fibras, materiales

dúctiles o plaquetas) que pueden generar enlaces lo suficientemente fuertes para formar aglomerados.

Otra propuesta de clasificación la realizó Pietsch [8], su clasificación fue más simple dividiendo en dos grupos los mecanismos de aglomeración entre partículas (Figura 1.7):

- Grupo 1: formación de enlaces entre partículas, debido a reacciones químicas y uniones principalmente causadas por la acción de un agente ligante.
- Grupo 2: formación de enlaces debido a fuerzas físicas y atractivas débiles basado en la ley de la gravitación universal y electromagnética.

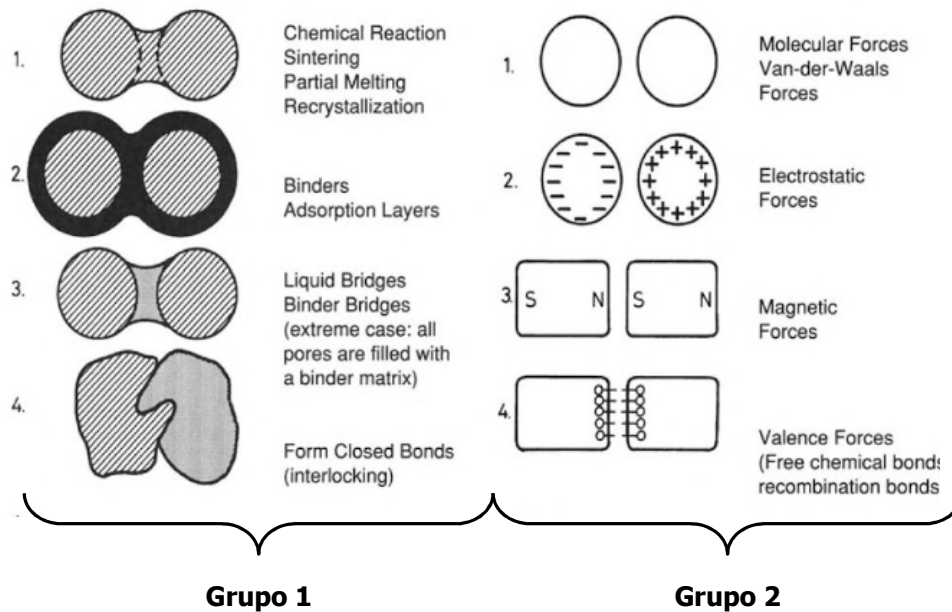


Figura 1.7 Clasificación de los mecanismos de unión o ligadura según Pietsch [8].

El mecanismo de unión entre las partículas de las mezclas PM se basa en la formación de pequeños aglomerados a partir de partículas sólidas que se adhieren a las superficies de las partículas mediante fuerzas físicas de corto alcance (como ya se ha mencionado las fuerzas de Van der Waals, magnéticas o eléctricas) o a través de una substancia ligante la cual se adhiere química o físicamente a las superficies metálicas formando un enlace puente entre ellas.

En general se dice que existe una buena compatibilidad entre el ligante y el polvo metálico cuando se da una buena mojabilidad y una fuerte adhesión entre ellos. Para que se dé la adhesión entre ambas superficies ha de haber un contacto íntimo entre ambas superficies ya sea por fusión directa del ligante o por la incorporación del ligante en solución. Este efecto está gobernado por fuerzas de corto alcance en su mayoría químicas, como enlaces de hidrógeno o por enlaces covalentes. La generación de enlaces covalentes entre las partículas metálicas y el ligante se suelen producir añadiendo un agente de acoplamiento normalmente organometálico (organosilanos) que facilita la unión entre la superficie metálica y la orgánica. El problema de estos agentes es su alta estabilidad térmica, es decir que son difíciles de descomponer y una vez descomponen dejan residuos metálicos (como óxidos o carburos metálicos) que contaminan las piezas o los hornos de sinterización.

Para la formación de enlaces químicos (de hidrógeno o ácido-base o redox) se requiere la presencia de sitios polares en ambas sustancias que van a ser adheridas. En el caso de las partículas metálicas han de exhibir reactividad superficial suficiente y en ocasiones se suelen

realizar tratamientos superficiales, como la oxidación superficial, para aumentar la polaridad del sustrato [9]. Normalmente el polvo metálico posee una capa nanométrica compuesta de óxidos. Esta capa posee sitios polares compuestos de hidróxidos que pueden interaccionar con los grupos funcionales polares presentes en los ligantes. Los enlaces por puentes de hidrógeno se forman cuando un átomo de H está unido a un átomo fuertemente electronegativo, tal como el oxígeno en los típicos grupos hidroxilos (-OH), y el átomo de H interactúa con el par de electrones no enlazados de otro átomo electronegativo, por ejemplo el oxígeno del grupo carboxílico (-COOH) [10].

Por lo tanto el ligante ha de poseer ciertos grupos funcionales presentes en su estructura molecular para que ayuden en la formación de enlaces y mejore la adhesión de ambas superficies. Los grupos funcionales que ha de presentar el ligante pueden ser los siguientes [11]:

- Carboxílicos (-COOH)
- Aminas (-NH₂)
- Hidroxilos (-OH)
- Epóxidos (-CH₂-O-CH₂-)
- Isocianatos (-NCO-)

Cierto es que en el mundo pulvimetalúrgico se ha detallado con poca precisión y claridad la naturaleza química, así como las propiedades físicas que ha de presentar un ligante para ser aplicado en las mezclas. Simplemente, desde hace más de 20 años, algunas multinacionales proveedoras de material metálico particulado, han ido patentando ciertos ligantes propios principalmente destinados a la reducción de la segregación y volatilización de los elementos finos de las mezclas metálicas. En la Tabla 1.1 se detallan la naturaleza y las propiedades de los ligantes más usados y descritos en la pulvimetalurgia en las últimas tres décadas.

Los ligantes más usados al principio fueron polímeros termoplásticos en este caso con un peso molecular medio capaces de disolverse en agua o en disolventes orgánicos, como son el Polietilenglicol (PEG), el Polipropilenglicol (PPG), la Polivinilpirrolidona (PVP) y el alcohol polivinílico (PVA) para su distribución perfecta y homogénea por el polvo metálico y posterior evaporación del disolvente. Este tipo de metodología de mezclado así como el tipo de ligantes aportaban beneficiosos resultados frente a la segregación y volatilización de los finos. La problemática del uso de esta estrategia de incorporación del ligante en mezcla apareció con la nueva legislación de prevención de emisiones de COV que hizo movilizar a la industria PM para buscar alternativas a dichos ligantes. Todos estos polímeros presentan en su larga secuencia de monómeros con grupos funcionales polares, en su mayoría hidroxilos.

A posteriori, apareció la posibilidad de emplear resinas epoxi para la ligadura de los EA a las partículas gruesas de base hierro [5]. Estos ligantes son polímeros termoestables que presentan un gran potencial en el anclaje o ligadura de polvo metálico y normalmente son usados como reticulante (*cross-linking*) en adhesivos y pinturas. Los enlaces generados por sustancias epoxis son muy fuertes y tienden a anclar y sostener la mezcla incluso bajo un transporte agresivo. Además, estos materiales suelen tener elevada mojabilidad con gran variedad de metales, y suelen ser estables y poco influenciados por la humedad, pero presentan alguna desventaja. Por un lado, como se trata de materiales multicomponente, son más difíciles de procesar puesto que necesitan temperaturas superiores a 70°C y un agente de curado para reaccionar y reticular. Por otro lado, presentan una elevada viscosidad, hecho

que provoca la necesidad de usar mezcladores (*high shear mixer*) de elevada cizalla para cubrir el polvo, asimismo muestran más expansión que otro tipo de ligantes.

Tabla 1.1 Tipos de ligantes comúnmente usados en la PM convencional.

Tipo de Ligante	Estructura química	Formula química	punto de fusión (°C)	M _w (g/mol)	Ref.
Polietilenglicol (PEG)		$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$	55-62	5.000-8.000	[12, 13]
Polipropilenglicol (PPG)		$(C_3H_8O_2)_n$	~150	depende	[12]
Polivinilpirrolidona (PVP)		$(C_6H_9NO)_n$	150-180	2.500-2.000.000	[13]
Alcohol Polivinílico (PVA)		$[CH_2CH(OH)]_n$	~200	depende	[12-14]
Resinas epoxi		(C_2H_4O) grupo funcional	Líquida o sólida	depende	[6, 14]
Goma (Xanthan) polisacárido		$C_{35}H_{49}O_{29}$ monómero	270	2×10^6	[15]
Ceras de amida		Monoamida Bisamida poliamida	87-110 120-160 180-300	depende	[16-18]
Ácidos grasos		Saturados e insaturados (C14-C22)	50-79	200-340	[17, 18]
Alcoholes grasos	$H_3C-(CH_2)_n-CH_2-OH$	Saturados e insaturados (C14-C30)	38-128	214-238	[16]
glicéridos		Mono- o di-glicérido	40-80	depende	[19, 20]

Schade et al. [5] compararon las propiedades en verde aportadas por el tratamiento con dos ligantes epoxídicos diferentes, sin especificar, con las propiedades aportadas por una mezcla convencional detalladas en la Tabla 1.2. En el estudio tampoco detallaron la composición química usada pero sí que utilizaron como lubricante convencional una cera, N,N'-etilen

bisestearamida (EBS), de nombre comercial Acrawax-C de Lonza Inc. En cuanto a las propiedades aportadas a la mezcla, se puede ver que estas resinas aumentan la densidad aparente (ρ ap.) y mejoran la fluidez, pero por el contrario reducen la resistencia en verde y aumenta la energía de extracción de la pieza debido a la dura naturaleza que ofrecen los enlaces de este tipo de ligante y a su elevada resistencia a la deformación bajo el efecto de una carga aplicada. También especificaron la gran capacidad ligante que poseen las resinas epoxi evitando la volatilización sobre todo del grafito, aunque no se pudo comparar con la mezcla convencional ya que no aportaron datos (No comentado, NC).

Tabla 1.2 Propiedades de la mezcla y de la pieza en verde aportadas por dos sistemas de mezclas ligadas con diferentes resinas epoxi (epoxi 1 y epoxi 2) comparadas con una mezcla convencional (premix) [5].

Mezcla	ρ ap. (g/cm ³)	Fluidez (s)	R verde (g/cm ³)	Expansión (%)	P _{estática} (MPa)	P _{dinámica} (MPa)	Volatilización	
							%C	%Ni
Premix	3,06	35,8	15,4	0,15	34,2	18,9	NC	NC
Epoxi 1	3,23	25,3	11,0	0,19	27,2	21,2	91	~60
Epoxi 2	3,21	25,0	11,8	0,15	29,0	19,3	97	

Como se puede observar, los últimos cuatro grupos de ligantes de la Tabla 1.1, la mayoría derivados de ácidos grasos, han ido cogiendo más protagonismo en estos últimos años en la tecnología PM. Uno de los motivos probablemente haya sido porque su punto de fusión es bajo, lo que posibilita su adición en estado fundido a la mezcla. Además, suelen ser productos comerciales de bajo coste y fáciles de obtener, no son tóxicos, son estables químicamente y son respetuosos con el medio ambiente. Asimismo, poseen grupos funcionales polares, como carboxílicos, hidroxílicos o amidas y, al no presentar iones metálicos en su estructura y poseer un peso molecular reducido, son fáciles de eliminar en la etapa de delubricación. Son muy usados como surfactantes o lubricantes en la industria cosmética, farmacéutica y alimenticia.

Como la gran mayoría de estos últimos compuestos son derivados de ácidos grasos y de amidas además de poseer buenas propiedades ligantes también poseen buenas propiedades lubricativas, requisito buscado en los ligantes para aplicación en PM. Knutsson et al. [16] patentaron una metodología de mezclado con ligantes para la obtención de una mezcla pulvimetalúrgica con buenas propiedades de la mezcla además de favorecer la extracción de las piezas. Optimizaron una de las mezclas usando un 0,2% de un alcohol graso (C14-C30) con un 0,6% de una amida primaria (C18-C22) y compararon las propiedades de la mezcla aportadas por este sistema con una mezcla convencional con un 0,8% de cera EBS. En la Tabla 1.3 se detallan las propiedades de la mezcla y de la eyección de las piezas aportadas por cada mezcla. No detallaron la capacidad ligante, es decir la volatilización de partículas finas, que ofrecía esta nueva tecnología de mezclado usando un alcohol graso como ligante. Se aprecia que la mezcla ligada con un alcohol graso presentaba mejores propiedades tanto de fluidez y densidad aparente como la energía necesaria para eyectar las piezas a las diferentes presiones de compactación comparado con la mezcla que contenía cera en su composición. Por lo que se deduce que además de actuar como ligante también actúan como lubricante facilitando la extracción de las piezas de la matriz.

Tabla 1.3 Propiedades de la mezcla y de eyección de las piezas de dos mezclas una con un alcohol graso como ligante la otra sin ligante, con la siguiente composición química 1,2%Cu 0,8%grafito %resto Fe.

Mezcla	Fluidez (s)	p ap. (g/cm ³)	E ^{ia} de eyección (J/cm ²)			
			400 MPa	500 MPa	600 MPa	800 MPa
Convencional	33,0	3,03	32,3	40,3	46,6	52,2
Ligada	24,2	3,25	28,2	34,1	37,8	38,9

Un factor importante a tener en cuenta y que repercute en las propiedades de las mezclas metálicas obtenidas, es la cantidad de ligante usado para adherir las partículas de los elementos de aleación a la superficie del Fe. La elección de la cantidad de ligante dependerá de los siguientes factores:

- De la resistencia que ofrece el enlace del ligante entre la superficie metálica y el material orgánico.
- De la densidad que tengan los EA presentes en la mezcla.
- De la cantidad relativa de EA adicionados en la mezcla.
- Del tamaño de partícula de los EA

Semel et al. [21] investigaron que la cantidad de ligante polietilenglicol disuelto en agua o acetona necesario para ligar las finas partículas era entre 0,005-1,0% de la combinación de la masa del polvo base de hierro y de los elementos de aleación. Para saber la cantidad precisa de adiciones de ligante en mezcla en función de las características del polvo metálico propusieron una tabla de selección (Tabla 1.4), teniendo en cuenta que cuanto mayor es el porcentaje de elementos de aleación presentes en la mezcla mayor es el porcentaje de ligante a añadir.

Hay que tener presente que estos valores son útiles y servirán para establecer la cantidad de ligante necesaria como punto de partida pero siempre hay que valorar la repercusión y el grado de influencia que ofrecerá esa cantidad de ligante seleccionada en las propiedades de la mezcla, tales como fluidez y densidad aparente.

Tabla 1.4 Porcentaje de ligante a añadir a la mezcla en función de las características del polvo metálico que va a ser ligado [21].

Densidad de los elementos de aleación, EA, (g/cm ³)	Relación %peso ligante/EA vs el tamaño de partícula		
	~ 10 µm	10 µm - 20 µm	>20 µm
≤ 2,5	0,125	0,125-0,175	≥0,175
> 2,5 - 4,5	0,100	0,100-0,125	≥0,125
> 4,5 - 7,0	0,050	0,050-0,075	0,075-0,125
> 7,0	0,025	0,025-0,050	0,050-0,10

1.3.1.3 Propiedades y requisitos funcionales de un ligante

Teniendo en cuenta todo lo descrito anteriormente el ligante en la PM ha de cumplir una serie de características para ser seleccionado, con el fin de alcanzar las propiedades deseadas de la mezcla. Estos requisitos se detallan a continuación [12]:

- Ha de ser **sólido** a temperatura ambiente.
- Ha de ofrecer buenas propiedades humectantes y una baja viscosidad del fundido, además de poseer grupos funcionales polares que ayuden en la adsorción o unión química con la superficie de la partícula metálica, por lo que es preferible que pertenezca al grupo de los **surfactantes**.
- Ha de ser un compuesto orgánico **estable** químicamente y térmicamente, es decir no puede evaporarse durante las etapas de mezclado y compactado.
- Ha de presentar una **temperatura de fusión adecuada** a las condiciones de mezclado para proporcionar la unión y no ser muy baja para que no se deteriore durante el procesado de la mezcla.
- La cantidad de ligante a añadir se verá influenciada por el tipo, la cantidad y el tamaño de partícula de los EA. Pero siempre hay que valorar y comprobar que no afecte a las propiedades de la mezcla.
- Ha de ser capaz de **descomponerse fácilmente** durante la etapa de delubricación. Por lo tanto ha de tener bajo peso molecular y ha de ser limpio en su eliminación.
- Ha de ser activo y cumplir su función principal hasta finalizar la compactación de la mezcla, y **no puede empeorar las propiedades físicas de la mezcla** como la fluidez, la densidad aparente o **de la pieza en verde** como la compresibilidad o la resistencia en verde.
- Además, se le solicitan **buenas propiedades lubricativas**, o como mínimo que no empeore las del lubricante añadido en mezcla.

Los grandes proveedores y distribuidores de polvos o mezclas metálicas, también abarcan toda otra gama de productos en los que venden la propia tecnología de mezclado así como los diferentes ligantes patentados para las distintas aplicaciones dentro del proceso pulvimetalúrgico en una sola mezcla y con el coste final añadido. En la Tabla 1.5 se muestran las estrategias comerciales con los distintos proveedores que las ofrecen sobre la tecnología de ligadura de mezclas PM existentes en el mercado. Además, se detalla el objetivo y finalidad de cada una de ellas y en algunos casos los materiales usados según la patente asociada.

Tabla 1.5 Tecnologías de ligadura de polvos PM existentes en el mercado pulvimetalúrgico.

Nomenclatura tecnología/ producto	Proveedor	Finalidad	Metodología y materiales usados	Ref.
ANCORBOND®	Hoeganaes Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • Anclado de finos • Prevención de: <ul style="list-style-type: none"> - des-mezcla - segregación - volatilización 	<ul style="list-style-type: none"> • Ligantes añadidos en solución y evaporación posterior • Uso de PEG comercial de bajo peso molecular 7000 g/mol 	[21]
ANCORDENSE®	Hoeganaes Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • aumento de ρ en verde (0,10-0,15 g/cm³) • Prensado en caliente (T^a 130-150 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema lubricante ligante • Mezcla de poliamida + mono- y bis- amidas (mp=150-260°C) 	[22]
ANCORMAX D®	Hoeganaes Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • aumento de ρ en verde (0,05-0,15 g/cm³) • prensado en caliente (T^a 55-70°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema lubricante ligante 	?
ANCORMIX®	Hoeganaes Corp.	<ul style="list-style-type: none"> • Mejorar la resistencia en verde y las fuerzas de eyección 	<ul style="list-style-type: none"> • PEG de elevado peso molecular (10.000 – 300.000 g/mol) 	[23]
STARMIX®	Höganäs AB	<ul style="list-style-type: none"> • Anclado de finos • Prevención de la volatilización de grafito 	Mejora de: <ul style="list-style-type: none"> • Llenado • Productividad • Variación de peso Material desconocido 	[24]
SEGLESS™	Kobe Steel Ltd.	<ul style="list-style-type: none"> • Anclado de grafito • Estabilidad de llenado y de peso 	<ul style="list-style-type: none"> • Resina epoxi + agente de curado 	[25]

1.3.2 El lubricante en la PM convencional

En general, la lubricación es la operación por excelencia de reducción de la fricción y del desgaste de dos superficies sólidas en contacto que se mueven entre sí mediante la aplicación de una sustancia con las características apropiadas que recibe el nombre de lubricante.

Los lubricantes sólidos ampliamente usados son compuestos inorgánicos tales como el grafito o el disulfuro de molibdeno (MoS₂) que debido a su estructura laminar (interacciones débiles entre capas por enlaces π o por fuerzas de Van der Waals) son capaces de cizallar las láminas o exfoliarse resultando en una reducción de la fricción causada entre las superficies en contacto.

Contrariamente a estos compuestos, los lubricantes sólidos que se emplean en la tecnología PM han de ser compuestos orgánicos ya que han de ser eliminados en la etapa previa a la sinterización y su función principal es ayudar en la etapa completa de prensado, tanto en la compactación como en la expulsión de las piezas. Sus funciones principales se basan en la reducción de las fuerzas de fricción internas surgidas entre las partículas metálicas durante la

etapa de compactación y en la reducción de la fuerza de eyección y de la energía necesaria para extraer la pieza embebida en la cavidad de la matriz al exterior, después de la compactación.

1.3.2.1 Propiedades y requisitos funcionales (o esenciales) de un lubricante

Para un uso eficaz de estos productos se proponen una serie de propiedades y requisitos que los lubricantes deben mostrar en mayor o menor medida, como son:

- Ser altamente eficientes para minimizar su cantidad en mezcla de forma que no altere en gran medida las propiedades de la mezcla, tales como la fluidez, la densidad aparente, compresibilidad o la resistencia en verde.
- Ser inerte o resistente a la humedad.
- Reducir la fricción entre las partículas metálicas generada en la compactación de los polvos así como ayudar a la extracción de las piezas en verde compactadas.
- Eliminarse completamente durante la etapa de delubricación (previa a la sinterización de la pieza) sin provocar alteraciones o daños en las piezas tales como grietas, manchas superficiales, blistering, hollín...

La gran diferencia de los lubricantes orgánicos con respecto a los inorgánicos es que no presentan estructura laminar como éstos últimos. Por lo que estos materiales orgánicos han de tener una estructura molecular favorable en la reducción de la fricción entre dos superficies en contacto y movimiento. Se requiere que estos materiales presenten un esqueleto molecular a ser posible de cadenas lineales hidrocarbonadas, como mínimo con 16 átomos de carbono en ella, que faciliten el deslizamiento entre las cadenas ofreciendo un efecto similar al ofrecido por los materiales inorgánicos laminares. Estos compuestos pueden ser ácidos grasos y sus derivados, jabones metálicos, ceras y algunos polímeros termoplásticos. En la Tabla 1.6 se detallan los coeficientes de fricción de algunos lubricantes con estructura laminar y de algunos compuestos orgánicos (los valores de fricción dados en esta tabla representan mediciones de fricción realizadas en cada lubricante sólido en una amplia gama de condiciones de prueba, ambientes y temperaturas) [26].

Tabla 1.6 Ejemplos de materiales sólidos con propiedades lubricantes [26].

Clasificación	Lubricante sólido	Rango de coeficientes de fricción
Sólido inorgánico con estructura laminar	MoS ₂	0,025-0,10
	HBN	0,15-0,70
	Grafito	0,07-0,50
	WS ₂	0,01-0,20
Sólido orgánico	Estearato de Zinc	0,10-0,20
	Ceras	0,20-0,40
	Jabones o ácidos grasos	0,15-0,25
	PTFE	0,04-0,15

Normalmente en la aplicación de los lubricantes orgánicos en la PM convencional, se añaden como partículas finas en estado sólido en una baja proporción en la mezcla metálica deseada, lo que impide que todas las partículas metálicas que van a ser prensadas contacten con una partícula de lubricante para reducir la fricción generada durante la compactación y menos aún que dichas partículas puedan llegar a formar una capa uniforme de lubricante entre la matriz y la pieza en verde que ayude en la lubricación. Por lo tanto el lubricante orgánico que va a ser usado ha de cumplir ciertas propiedades y comportamientos intrínsecos bajo el efecto de esfuerzos mecánicos, ya sean esfuerzos de compresión como de cizalla. Los requisitos y propiedades de los lubricantes orgánicos en PM que han de cumplir son:

- **Baja resistencia a cizalla** en la dirección de deslizamiento: esta propiedad proporciona bajos coeficientes de fricción debido a la facilidad de deslizamiento que presentan las moléculas del material.
- **Resistencia a compresión moderada** en la dirección de la carga (perpendicular a la dirección de deslizamiento). Los lubricantes han de soportar cierta presión de compresión para evitar que las partículas metálicas entren en contacto.
- **Buena adhesión** del lubricante sólido con la superficie de la partícula metálica. Esta propiedad es fundamental para que cuando se mezcle el lubricante con las partículas metálicas se homogenice con las partículas y eviten aglomeraciones entre partículas del propio lubricante.

Cuando se le aplica una tensión a un lubricante surge una deformación (un cambio de forma). Si la deformación desaparece completamente y el material vuelve a su estado original al quitar la tensión, el material sufre una deformación completamente elástica. Si por el contrario la deformación no recobra su estado original el material sufre una deformación plástica. Ambas deformaciones pueden ocurrir en un mismo material aunque en cada diferente tipo de material una predomine frente a la otra.

Si la carga de compresión aumenta, las partículas deformadas comienzan a fragmentarse debido a que las estructuras moleculares del material orgánico rompen en fragmentos más pequeños. En algunos materiales la fragmentación no tiene lugar ya que las tensiones son aliviadas por la deformación plástica. Esta deformación plástica surge del cambio en la morfología de la partícula de lubricante y del deslizamiento entre las cadenas del material en un intento de reducir la tensión de compresión aplicada. Esta deformación plástica de las partículas de lubricante en la dirección radial de la compactación axial (la dirección de deslizamiento) le confiere la posibilidad de deslizarse entre las partículas metálicas que están siendo compactadas. Asimismo para que aquellas partículas de lubricante cercanas a la pared de la matriz puedan ser capaces de migrar a la superficie para crear un punto lubricativo entre la pared de la matriz y la pieza prensada y minimizar así la fricción generada durante la compactación. Dicho efecto no ha sido estudiado con claridad en anteriores estudios de la literatura consultada.

1.3.2.2 Métodos para adicionar el lubricante a las mezclas PM

Existen dos métodos diferenciados para la lubricación de las piezas que se producen y eyectan de la matriz dentro de la PM convencional, y se clasifican de la siguiente manera:

Lubricación externa, dónde la dispersión líquida o solución del lubricante se dispersa dentro de la cavidad de la matriz antes de la compactación.

Lubricación interna, dónde el material o materiales orgánicos se mezclan con todos los constituyentes de la mezcla metálica.

El beneficio que se adquiere al usar la lubricación externa, es la reducción o eliminación por completo de la necesidad de añadir lubricante interno a la mezcla y por lo tanto la obtención de mayores densidades en las piezas, así como mejoras en propiedades como fluidez, resistencia en verde o compresibilidad.

Aunque las ventajas de la lubricación de pared de matriz se conocen desde hace mucho tiempo y algunos métodos tales como el sistema de lubricación de pared de matriz Gasbarre (introducido por primera vez en 1997), en el que utilizan la técnica de pulverización, ha sido desarrollado con éxito, no ha podido ser implementado ampliamente en la producción industrial. Esta tecnología a día de hoy, sigue presentando un gran número de desventajas como son [27] que el espesor de la película de lubricante pulverizado dentro de la cavidad de la matriz tiende a ser variable, y durante el procesado la dispersión del lubricante es ampliamente conocida ya que tiende a escurrirse por la matriz. Además, las dispersiones de lubricantes externos con base agua son una fuente de formación de óxido dentro de la matriz. Otro problema que hay es que diversas composiciones de lubricantes externos no actúan lo suficiente para reducir las fuerzas de eyección, especialmente a presiones de compactación muy elevadas. Finalmente, además de su difícil automatización para generar en todo momento una capa ideal para prensar el polvo, no permite una elevada productividad en comparación con la lubricación interna.

Por lo que comúnmente, los lubricantes orgánicos sólidos destinados para PM se suelen añadir internamente al polvo metálico, en la etapa inicial del proceso tecnológico de la fabricación de piezas, el mezclado. Esto es así porque el lubricante añadido ha de facilitar la producción de compactos sinterizados mediante la lubricación del interior del polvo durante el proceso de compactación. A través de la adecuada selección del lubricante se pueden conseguir elevadas densidades en el compacto; propiedad muy demandada en las piezas PM. Además, los lubricantes proporcionan una acción lubricativa necesaria que como se ha mencionado anteriormente es de vital importancia para eyectar la pieza de la matriz. Una lubricación insuficiente puede resultar en un elevado desgaste y rayado de la superficie de la matriz debido a un exceso de fricción durante la expulsión de la pieza, lo que podría conllevar a un fallo o aún peor una rotura prematura de la matriz [28]. Este problema se puede solventar de dos maneras distintas:

- Aumentando la cantidad de lubricante añadida
- Seleccionando lubricantes más eficientes

La opción de añadir más cantidad de lubricante a la mezcla va en detrimento de la constante demanda en la PM convencional de adquirir mayores densidades en las piezas finales. Esto se debe a que los lubricantes presentan una densidad bastante baja ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$) comparado con el polvo de Fe ($7-8 \text{ g/cm}^3$) o con algunos elementos de aleación (como Ni o Cu) y sus partículas ocupan un volumen relativo elevado en el compacto en verde. Por lo que si añadimos más cantidad de lubricante se incrementará el volumen de lubricante interno en la pieza y limitará la compresibilidad de la mezcla. Por ejemplo si añadimos a la mezcla metálica un 0,8% en peso de lubricante esto implica que las partículas de lubricante ocuparán un volumen del 7% en el compacto [29].

Por lo tanto la mejor opción es la de escoger lubricantes más eficientes. Esto ha sido una ardua pero continua tarea desde hace muchos años en la industria pulvimetalúrgica a

consecuencia de que los lubricantes más eficientes tienden a aportar efectos negativos a las propiedades de la mezcla. Además, generalmente los lubricantes internos habitualmente usados no son suficientemente efectivos en la reducción de las presiones de extracción cuando se producen piezas con gran altura alrededor de 2 a 5 cm. Por lo tanto, sigue siendo esencial la búsqueda del lubricante o lubricantes óptimos para PM y la óptima forma de introducirlo en mezcla.

1.3.2.3 Lubricantes internos más usados en la PM convencional, ventajas e inconvenientes

Desde hace más de 4 décadas, los lubricantes por excelencia usados en la PM convencional han sido los estearatos metálicos, sobretudo el estearato de zinc (ZnSt) y una cera sintética, la N,N'-etilen bisestearamida (EBS). Aunque siguen siendo hoy en día los dos lubricantes orgánicos más usados en la tecnología de fabricación de piezas, se conocen perfectamente sus ventajas e inconvenientes.

En 1999, Höganäs AB, registró en el mercado un lubricante específico industrial con el nombre de Kenolube™, fabricado explícitamente para la producción de componentes a partir de polvo metálico. La formulación de este lubricante se basa en una mezcla de cera EBS como componente mayoritario y ~2% de estearato de zinc. Actualmente sigue siendo bastante empleado en la industria de la PM.

En la Tabla 1.7 se han etiquetado de forma genérica la eficacia que muestra cada uno de los tres lubricantes convencionales comparados por su aportación en cada una de las propiedades de las mezclas PM dentro del proceso global de fabricación de la pieza. Con el fin de diferenciar cuál de los tres presenta mejores o peores propiedades se ha seguido el siguiente criterio de colores: verde para el valor de la propiedad más óptima, rojo para el que muestra el peor valor y amarillo para el que ofrezca valores intermedios. Hay que puntualizar que la clasificación se ha basado en muchos estudios [30-34] realizados dónde se tuvieron en cuenta dichos lubricantes.

Tabla 1.7 Comparativa de colores según la eficacia que presenta cada uno de los lubricantes (ZnSt, EBS y Kenolube™) en cada una de las propiedades aportadas a las mezclas PM. Criterio de colores: verde (mejor valor), rojo (peor valor) y amarillo (valor intermedio).

Propiedad	EBS	ZnSt	Kenolube™
Fluidez	Red	Green	Yellow
Densidad aparente	Red	Green	Yellow
Densidad en verde	Red	Green	Yellow
Resistencia en verde	Green	Red	Yellow
Energía de eyección	Yellow	Red	Green
Springback	Green	Red	Yellow
Descomposición	Green	Red	Yellow

Como se puede observar, en general, la EBS aporta peores propiedades en mezcla, en cambio muestra mejores propiedades en la pieza en verde. Al contrario le sucede al ZnSt. Hay que puntualizar que en la mayoría de estudios se observa que la EBS presenta menores energías de eyección que en el caso del ZnSt, pero que con esta propiedad existe una controversia con ambos lubricantes. Por experiencia en producción se conoce que el uso de EBS como agente lubricante para expulsar piezas con gran esbeltez además de complejas es insuficiente, llegando a dañar la matricería. Para este tipo de piezas se suele usar ZnSt, aunque toda la bibliografía cite lo contrario. La eficacia del Kenolube™, como era de esperar tratándose de una mezcla de los otros dos lubricantes convencionales, muestra en su mayoría un comportamiento intermedio.

La deficiencia que muestra la EBS en las propiedades de la mezcla así como la problemática descomposición que presenta el ZnSt y la sensibilidad que presenta el Kenolube™ en ambientes húmedos y las manchas que deja después del sinterizado de piezas han hecho que la comunidad pulvimetalúrgica se haya empleado a fondo para buscar alternativas a su uso.

En los últimos 20 años, debido a la continua demanda del exigente mercado automovilístico de piezas cada vez más complejas para su uso en aplicaciones con elevadas prestaciones, se han dedicado muchos esfuerzos en desarrollar nuevos lubricantes para PM con el fin de mejorar el rendimiento y el procesado de piezas PM. El desarrollo de estos nuevos lubricantes, así como su obtención y el método para mezclar en las diferentes composiciones metálicas en algunos casos se han patentado o forman parte del *know-how* de la empresa propietaria del desarrollo.

En la segunda mitad de la década de los 90 se investigó el desarrollo de nuevos lubricantes basados en ceras poliméricas de bajo peso molecular con propiedades lubricativas y libres de contener metales en su formulación. Este nuevo tipo de lubricantes presentaban una gran capacidad para usarse en aplicaciones de compactado en caliente para lograr mayores densidades y resistencias en verde.

La tendencia en el desarrollo de los nuevos lubricantes en los últimos cinco años, se ha basado en la formulación de compuestos de diferentes materiales cerosos (como derivados de ácidos grasos) o compuestos de materiales poliméricos. Estas nuevas composiciones están dirigidas al incremento de la robustez y la productividad del proceso tecnológico PM mejorando propiedades como la facilidad para eyectar piezas, alcanzar mayores densidades en verde, minimizar el gradiente de densidades dentro de la pieza prensada, lograr mayores resistencias en verde, entre otras. Y se han comercializado diversos lubricantes innovadores en el mercado de la PM. La mayoría de ellos se han introducido en el mercado por las grandes empresas productoras de polvo mientras que otros, en minoría, se han introducido por proveedores de aditivos. Los nuevos lubricantes desarrollados por proveedores de polvo no son comercializados como productos sino que ofertan el lubricante ya mezclado en la composición de la mezcla metálica deseada. De esta manera evitan el espionaje industrial del producto, mantienen la exclusividad de las formulaciones específicas de los lubricantes y así monopolizan el mercado de estos aditivos encareciendo los precios de las pre-mezclas que venden. Por esta razón es difícil investigar sobre este tipo de materiales por la falta de información científica en la bibliografía, ya que suelen publicitar el lubricante bajo un nombre comercial describiendo simplemente las mejoras que aportan al proceso tecnológico pulvimetalúrgico. A continuación se detallan alguno de estos lubricantes patentados y comercializados en función de si se suministra el lubricante como producto o si se vende la tecnología del nuevo lubricante subministrándolo en forma de pre-mezcla:

a) Tecnología lubricante (Proveedores de polvo metálico):

- En 2009, Höganäs AB, introdujo el lubricante Intralube®E desarrollado para usar menor cantidad de lubricante en combinación con un aumento en la presión de compactación para alcanzar mayores densidades en pieza [35].
- En 2012, Höganäs AB, desarrolló Starmix® BOOST. Los Starmix® se basan en premezclas específicamente mezcladas y desarrolladas con el uso de ligantes y lubricantes propios. El Starmix® BOOST ofrecía muy buenas propiedades lubricantes en combinación con excelentes propiedades de llenado de la matriz y el Starmix® 500i ofrecía la eficaz lubricación del intralube®E pero en mezcla usando la tecnología de ligar el polvo (ligantes) [36].
- En 2014, Höganäs AB, presentó un nuevo lubricante (X-SS lubricant) desarrollado para mezclas de polvo de acero inoxidable el cual aportaba mejoras en la fluidez, la densidad aparente y el llenado de la cavidad de la matriz, así como una mejora del 70% en la resistencia en verde respecto al EBS y el LiSt [37].
- En 2013, Hoeganaes Corporation, lanzaron un lubricante llamado Ancormax 225, diseñado específicamente para la compactación en caliente.
- Ancorlube® W y Ancorlube® X, fueron también desarrollados por la empresa Hoeganaes Corporation (2013), para aplicación en compactación en caliente. Ambos ofrecieron mayor compresibilidad y propiedades de eyección a 75°C comparados con los lubricantes convencionales, así como buena delubricación [38].
- Kobe Steel, desarrolló en 2011 el lubricante llamado Kobelco Polyhydroxyl Amide (KPA) que consiste en dos materiales diferentes funcionalizados con distintos puntos de fusión, su aplicación en PM mejora la fluidez y las propiedades de extracción de las piezas.

b) Lubricante como producto (proveedores independientes de aditivos):

- H.L. Blachford, empresa especializada en productos químicos, desarrollaron y subministran los lubricantes llamados Caplubes®, lubricantes basados en la familia química de los jabones metálicos [39].
 - El lubricante Caplube® K fue diseñado para aplicaciones que requieran una elevada densidad, contiene compuestos complejos de zinc.
 - Caplube® L, lubricante formulado con complejos compuestos de litio, y deja un bajo contenido en cenizas, disminuye la fuerza de eyección y aumenta la vida útil de la matricería.
 - Caplube® J lubricante que contiene ácido bórico y se compone principalmente de estearatos de litio.
 - Caplube W, que se trata de cera EBS micronizada.
- APEX Advanced Technologies es una empresa nueva fundada en 2000 y es de los pocos o quizás la única empresa destinada al desarrollo, producción y venta de lubricantes específicamente formulados para su uso en el sector pulvimetalúrgico. APEX desarrolló en 2003 un sistema lubricante sólido que bajo la aplicación de presión durante el prensado de piezas, este sistema formaba una fase líquida a lo largo de las paredes de la cavidad de la matriz durante la compactación de la mezcla. Estaba compuesto mayoritariamente por una cera sintética (tal como EBS), mezcla de ácidos grasos y un agente surfactante en menor cantidad (derivados del compuesto

guanidina). Esta supuesta transformación a estado líquido, alcanzada a altas presiones ~ 1000 MPa, permite aumentar la presión de compactación sin la generación de microgrietas o delaminación, alcanzando así mayores densidades en verde. El gran inconveniente de este lubricante es su facilidad para aglomerarse lo que añadido en mezcla le genera incapacidad para fluir [40].

Como hemos visto, aunque actualmente existan muchas opciones disponibles para los fabricantes de piezas que desean aventurarse en el esfuerzo de producir piezas con valor añadido, es algo difícil comparar las opciones ofrecidas por los proveedores de metales en polvo o los proveedores independientes de aditivos de manera justa. La tarea de identificar cualquier beneficio de usar un lubricante de alto rendimiento sobre los lubricantes tradicionales es, por consiguiente, una tarea muy complicada [41].

Teniendo en cuenta todas las propiedades que se han visto debe cumplir un lubricante en todas las etapas de fabricación de piezas, se hace evidente que la investigación y el desarrollo de lubricantes adecuados que presenten todas las prestaciones demandadas se ha convertido, para la industria PM, en un enorme reto.

1.3.3 Sistema lubricante-ligante

En el mercado no existen productos comercializados que ofrezcan la doble funcionalidad, tanto lubricante como ligante. Sólo existen algunas patentes procedentes de proveedores de polvo que explican la incorporación de nuevos sistemas lubricantes compuestos a las mezclas metálicas ligadas mediante su propia tecnología de ligadura, por ejemplo las tecnologías SEGLESS[®], STARMIX[®] o ANCORBOND[®] [16, 40, 42, 43]. Dichos sistemas lubricantes están formulados normalmente por dos o más compuestos orgánicos (ácidos grasos, amidas o alcoholes derivados de ácidos grasos o ceras) de los cuales se clasifican normalmente en dos grupos, los que poseen bajo punto de fusión (<100 °C) contribuyendo a una mejor expulsión de la pieza y los que tienen puntos de fusión más elevados (<150 °C) contribuyendo a la mejora de la fluidez de la mezcla metálica.

1.4 INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES LIGANTE Y LUBRICANTE EN EL PROCESO PM

1.4.1 En la etapa de mezclado

El mezclado, es la primera etapa dentro del amplio proceso tecnológico para la obtención de una pieza por PM convencional, y por lo tanto se trata de una de las fases más importantes, exigentes y condicionantes dentro del proceso global. La finalidad del mezclado es lograr obtener un producto uniformemente combinado de todos aquellos componentes adicionados, para asegurar la calidad y reproducibilidad de las propiedades de la pieza final prensada. Esta etapa, aunque bastante desconocida a nivel fenomenológico además de marcada en cierto modo por la aleatoriedad, es determinante en la calidad de la pieza final y por lo tanto afecta en todo el proceso de obtención de la misma.

Las grandes diferencias en las propiedades entre los elementos adicionados en la mezcla pueden hacer que el mezclado sea un proceso muy complejo. De hecho, las propiedades de los componentes del mezclado dominan las operaciones de mezclado. Los elementos de

aleación (EA) que normalmente se usan en las mezclas de polvo base Fe, típicamente difieren de las partículas base en el tamaño de partícula, la morfología y la densidad. El tamaño medio de partícula en el caso del polvo base suele ser entre 70-100 micras. En cambio, el tamaño medio de partícula para los elementos de aleación adicionados al polvo de Fe suele ser inferior a los 20 micrómetros (por ejemplo en el caso del polvo de Cu), o mayoritariamente inferior a los 15 micrómetros (en el caso del grafito) o incluso inferior a 5 (para el Ni elemental). La finura que presentan dichos elementos de aleación es totalmente intencionada ya que durante la operación de sinterización estos elementos promueven una rápida homogeneización de los ingredientes para formar la aleación mediante la difusión en estado sólido.

No obstante, la extremada finura que presentan los EA en comparación con el polvo base, así como las grandes diferencias en cuanto a morfología y densidad, provocan que una mezcla homogénea realizada con estos constituyentes, sea susceptible a fenómenos de separación indeseados como son **la segregación** y **la volatilización** (*dusting*) de las partículas finas.

Una vez se realiza la mezcla, en seco, de todos los elementos se consigue obtener una mezcla uniformemente distribuida. El problema aparece cuando dicha mezcla ha de ser transportada, almacenada y manipulada. La generación de vibraciones durante este tipo de operaciones provocan que:

- Las partículas de los elementos de aleación más finas, migren a través de los intersticios generados por el polvo de hierro base, provocando su separación y heterogeneizando la mezcla (fenómeno de segregación).
- Las fuerzas gravitatorias, particularmente cuando los EA son más densos que el polvo de Fe, causan que estos elementos migren o percolen al fondo de la tolva dónde se encuentra almacenada la mezcla, resultando en la pérdida de la homogeneidad de la mezcla (fenómenos de segregación).
- Debido a la manipulación y al transporte de la mezcla se pueden generar corrientes de aire a través de la matriz metálica causando que los EA de menor densidad que el polvo de Fe puedan migrar a la superficie y si son muy fuertes pueden llegar a escapar definitivamente de la mezcla provocando el fenómeno de la volatilización. Este fenómeno, detallado en la Figura 1.8, se puede ver potenciado en la descarga de la mezcla del mezclador a la tolva y en el llenado de la cavidad de la matriz.

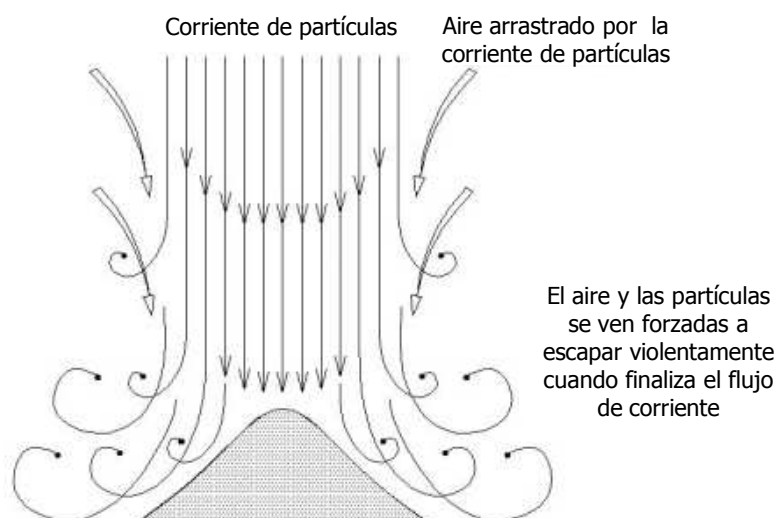


Figura 1.8 Esquema de la volatilización de partículas finas durante la manipulación de la mezcla.

Estos fenómenos deterioran gravemente la homogeneidad y la reproducibilidad del conjunto de etapas que forman la producción de piezas pulvimetalúrgicas ya que provocan microfluctuaciones en la composición de las piezas obtenidas mediante PM, causando cambios dimensionales y cambios en propiedades mecánicas como en la resistencia de la pieza y esto influye en la obtención de piezas con cierta variabilidad en sus propiedades. Incluso pueden llegar a estar fuera de especificación, lo que generaría la inmediata retirada de la línea de producción de la pieza, acabando como material no conforme.

Como se ha mencionado anteriormente, la prevención de los fenómenos de segregación y volatilización, se minimizan con la adición de un ligante en mezcla, en aquellas mezclas que contengan un alto grado de elementos de aleación en estado elemental a consecuencia de la formación de enlaces puente entre las partículas de Fe base y los EA resistentes a las vibraciones causadas por la manipulación y el transporte de la mezcla. A veces cuando estos fenómenos son difíciles de evitar se suelen usar polvos previamente pre-difundidos o prealeados.

La capacidad de unión que muestra un ligante en las mezclas PM se suele cuantificar haciendo pasar un flujo (normalmente N_2 seco) a través de la mezcla ligada (en condiciones perfectamente conocidas y fijadas) con el fin de provocar el borboteo de la mezcla y en consecuencia la volatilización de aquellas partículas finas que no han sido ancladas a las partículas base. Antes y después del ensayo se cuantifica % de EA presentes en la mezcla. El % de EA retenido en la mezcla ensayada representará la capacidad adherente y la eficacia del ligante usado.

Desde hace años, esta problemática ha sido perseguida y estudiada para conseguir su erradicación o como mínimo su disminución por la industria PM mundial. A continuación se detalla algún ejemplo de estudios ya conocidos en el estado del arte de la PM con el objetivo de evaluar los fenómenos de segregación y volatilización en mezclas y en piezas PM.

Poszmik y Narasimhan [44] evaluaron la segregación de Ni en diferentes zonas de una pieza prensada a partir de una mezcla convencional (sin ligantes nombrada como A) y una mezcla con uso de ligante (nombrada como B). Los resultados se detallan en los gráficos de la Figura 1.9, donde las 5 líneas de cada gráfico representan 5 llenadas consecutivas de la matriz. Detectaron y demostraron que la concentración de Ni en A, variaba dentro de una amplia escala de una zona a otra evaluada, debido a la segregación de este EA. En cambio en B, haciendo uso de la tecnología de ligado, demostró una variabilidad significativamente más estrecha en el contenido de Ni entre las 5 zonas evaluadas dentro de la pieza así como un llenado de la matriz más estable.

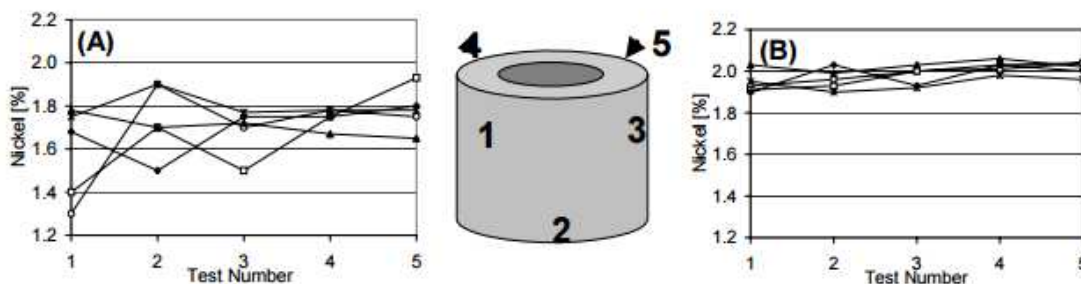


Figura 1.9 Variabilidad del contenido de Ni en el llenado de matriz de una mezcla convencional sin el uso de ligantes (A) y una mezcla ligada (B).

También demostraron que usando su propia tecnología de ligar las mezclas, ANCORBOND®, el ligante reducía dramáticamente la volatilización de partículas finas en una mezcla con 2,5% máx. Cu 1-3% Ni 0,6-0,9% Grafito Resto% Fe (FN-0208). La detección de la volatilización la realizaron usando métodos de NIOSH [45] en tres localizaciones distintas de una planta de producción de piezas PM. Realizaron un muestreo del aire dentro de la planta para tenerlo de referencia. También colocaron un controlador de la calidad del aire en el área de trabajo de un operador en prensa y otro adyacente a la zona de compactación. Como se puede observar en la Figura 1.10 los niveles de polvo respirable son más acusados en la mezcla sin ligar dentro de la zona de prensado y en la zona de trabajo del operador siendo de 2,69 mg/m³ y 1,72 mg/m³, respectivamente. En cambio, la mezcla ligada mostró un óptimo comportamiento frente a la volatilización de finos puesto que solo se detectó la emisión de 0,27 mg/m³ dentro de la zona de prensado.

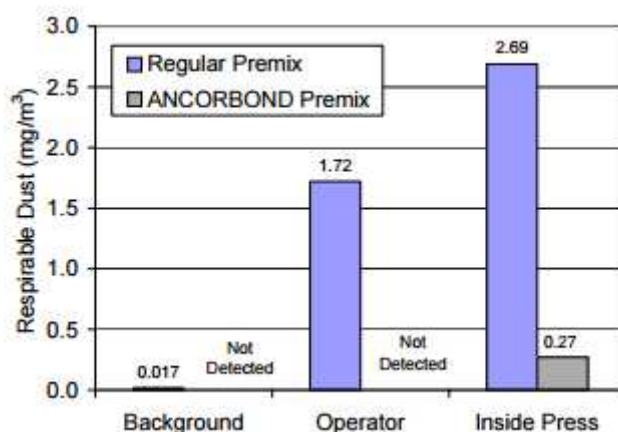


Figura 1.10 Comparación de los niveles de polvo respirable para una mezcla convencional (regular premix) y la misma mezcla ligada (ANCORBOND® permix).

Con estos ejemplos se vuelve a hacer evidente la necesidad del uso de materiales orgánicos para su aplicación como ligantes, ya no sólo para mejorar la homogeneidad, reproducibilidad y productividad de las piezas dentro del proceso tecnológico, sino también por una cuestión de prevención de contaminación medioambiental sobre todo de la contaminación del aire de las zonas de trabajo de los operarios por partículas finas metálicas en suspensión.

1.4.1.1 Tipos de mezcladores en la PM convencional

La obtención de una mezcla PM homogénea y exenta de posibles efectos segregativos o de pérdida de finos gracias a la adición del agente ligante también requiere el uso de métodos de mezclado adecuados, por lo tanto del tipo de mezclador.

Existen varios mecanismos básicos dentro de los equipos mezcladores para conseguir el mezclado de partículas sólidas, tales como [46]:

- Por difusión, se trata del movimiento aleatorio de partículas sólidas (mover partículas individualmente).
- Por convección, se trata del movimiento aleatorio de partículas a gran escala (desplazar grupos de partículas en bloque).
- Por cizallamiento o corte, para un mezclado de partículas más rápido y vigoroso así como para romper la formación de aglomerados.

Hasta el momento dentro de la tecnología pulvimetalúrgica siempre se han usado mezcladores que emplean el mecanismo de mezclado por difusión como son el tipo- V o bicónico. Este tipo de mezcladores incrementan la movilidad individual de las partículas dentro del bombo mezclador consiguiendo con el tiempo (entre 15 y 20 min), si no hay graves efectos de segregación, un grado elevado de homogeneidad. La problemática surge cuando se ha de añadir el ligante a la mezcla para unir las partículas de EA finas a la superficie del polvo base debido a que este tipo de mezclador no es capaz de distribuir y homogeneizar el ligante en estado fundido sobre las partículas del polvo base. Por lo que hace relativamente pocos años, la industria PM y sobre todo los proveedores de polvo han apostado por el uso de mezcladores alternativos equipados con dispositivos giratorios internos de elevada energía como son el mezclador de tornillo vertical, como el Nauter Mixer Hosokawa usado por Ahlin et al. [43] en el desarrollo de un nuevo lubricante para composiciones pulvimetalúrgicas o los mezcladores con dispositivos giratorios de alta velocidad y con alto grado de cizallamiento como es el caso de los mezcladores horizontales turbulentos (como el mezclador Lödige Ploughshare®) usado por Ramstedt et al. [47] con el objetivo de mezclar en 2 min la composición metálica deseada con el nuevo lubricante que desarrollaron. En la Figura 1.11 se observan los diferentes tipos de mezcladores descritos anteriormente.

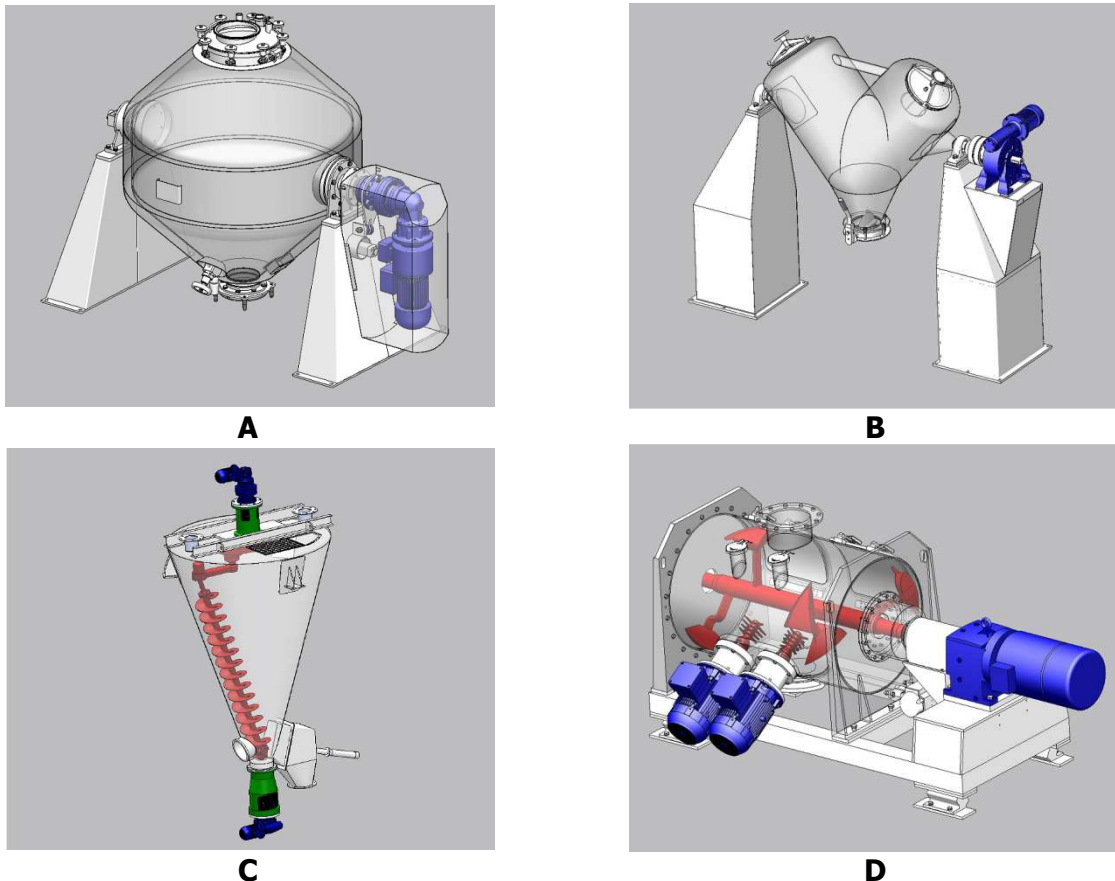


Figura 1.11 Esquema de los diferentes equipos de mezclado usados en la PM convencional: A) mezclador bicónico, B) mezclador en V, C) mezclador de tornillo vertical y D) mezclador horizontal turbulento.

Los mezcladores turbulentos estáticos se basan en instalaciones permanentes de carcasa fija por lo que el efecto de mezclado se consigue exclusivamente por el principio de lecho fluidizado del polvo generado mecánicamente por los dispositivos giratorios integrados en el mezclador (las palas y las cuchillas) asegurando una mezcla rápida, suave y precisa. Este mecanismo de mezclado permite la adición de líquidos o productos orgánicos de

recubrimiento de partículas con facilidad y se basa en el principio de lanzamiento y turbulencia (*hurling and whirling principle*) de las partículas como se detalla en la Figura 1.12. Ninguna partícula del material está sometida al efecto único de la gravitación, sino que está en continuo movimiento causado por los dispositivos giratorios del mezclador.

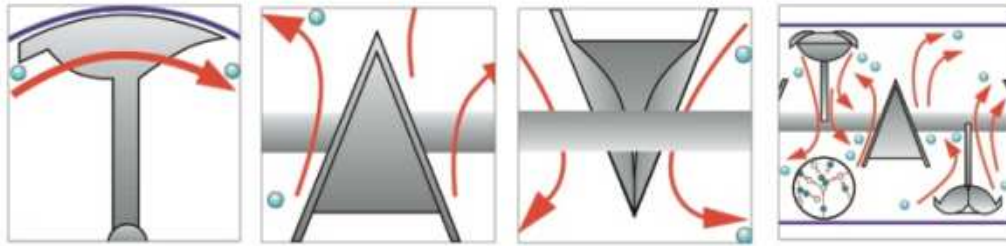


Figura 1.12 Principio de lanzamiento y turbulencia (*hurling and whirling*) de las partículas dentro del mezclador horizontal turbulento Lödige Ploughshare.

Debido a la elevada velocidad de giro de los elementos giratorios internos y a que la mezcla en la PM se basa en partículas metálicas, hay que tener en cuenta que el mezclado excesivo puede causar elevada fricción y desgaste así como una reducción y posible endurecimiento de las partículas metálicas que componen la mezcla. Por ello hay que optimizar las condiciones de mezclado del polvo, sobre todo tiempos de residencia y tiempo de activación de los dispositivos giratorios y su velocidad.

Teniendo en cuenta todas las ventajas que aporta este tipo de mezclador, en la presente tesis será uno de los mezcladores utilizados junto al mezclador convencional bicónico.

1.4.1.2 Propiedades de la mezcla influenciadas por el ligante y el lubricante

El uso esencial de lubricante y ligante dentro de la tecnología PM beneficia principalmente la extracción de las piezas en verde y la pérdida de homogeneidad y de EA en las mezclas, respectivamente. Pero en muchas ocasiones puede ir en detrimento de muchas de las propiedades de las mezclas, como la fluidez y la densidad aparente o propiedades de las piezas en verde, tales como la resistencia en verde o la compresibilidad. Se clasifican como propiedades mecánicas de la mezcla, y es de gran importancia su conocimiento para cada una de las mezclas por tal de mejorar el proceso de elaboración de cada una de las piezas sinterizadas. Además de conocer las alteraciones que provocan tanto el tipo de material orgánico usado como la cantidad añadida de este en mezcla a las propiedades que ha de presentar dicha mezcla en cada una de las etapas del proceso pulvimetalúrgico.

a) Fluidez

La determinación de la fluidez en PM se basa en el tiempo en segundos que una cantidad de 50 g de mezcla seca tarda en pasar a través de un embudo de apertura normalizada (un ejemplo es el embudo Hall). La velocidad de flujo depende del tipo y cantidad de lubricante añadido al polvo. Esta propiedad da idea de lo rápido que puede rellenarse con el polvo evaluado el utillaje, es decir la cavidad de la matriz de compactación y por tanto es un factor limitante en el ciclo de compactación [48].

Existen muchas variables que afectan a las características de fluidez del polvo, tales como [49]:

- La fricción entre partículas
- La morfología y tamaño de las partículas
- El tipo de material
- Factores medioambientales
- El peso

En general, existe riesgo de empeoramiento de la fluidez si los polvos o las mezclas presentan una o más de las siguientes características:

- Baja densidad relativa
- Baja densidad aparente
- Elevado coeficiente de fricción entre partículas finas
- Elevada superficie específica (partículas muy finas $<20 \mu\text{m}$)
- Una mezcla compleja con diferentes materiales
- Elevada humedad

Tener una mala fluidez en mezcla puede resultar un obstáculo para la productividad de piezas en verde, pero además puede causar fluctuaciones en la distribución de densidades del compacto en verde debido a la falta de homogeneidad de carga en la matriz de compactación.

Existen estudios que verifican que la fluidez de una mezcla metálica con componentes orgánicos aumenta bruscamente si se compara la misma mezcla sin añadir material orgánico. Este incremento se debe especialmente al aumento de las fuerzas de fricción entre partículas metálicas pero sobre todo a la adhesión de las partículas de diferente naturaleza. Por lo tanto, hay que intentar reducir estas fuerzas para mejorar la fluidez global de la mezcla.

Normalmente el ligante, es el causante del empeoramiento de la fluidez de las mezclas, ya que se trata de compuestos con bajo punto de fusión que se esparcen por la superficie del polvo metálico y además se tratan de compuestos con grupos funcionales polares. Las moléculas polares suelen atraer otras moléculas polares debido a sus momentos dipolares netos, por lo que generan elevadas fuerzas cohesivas capaces de superar las fuerzas gravitacionales e impedir la fluidez independiente de las partículas incluso llegando a generar el indeseado fenómeno de ratonera (*rat-hole*) como se muestra en la Figura 1.13.

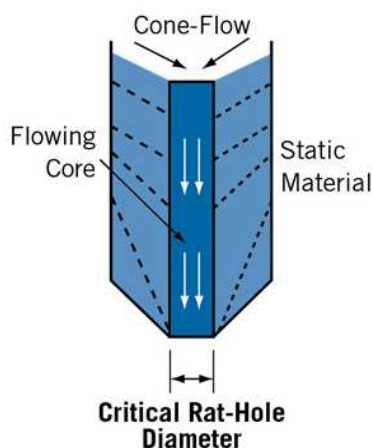


Figura 1.13 Fenómeno de rat-hole en la fluidez de un polvo.

Con el fin de disminuir dichas fuerzas cohesivas y mejorar la fluidez de las mezclas, desde hace tiempo se acostumbra a añadir en mezcla un agente fluidificante, como es el óxido de silicio o de hierro, con un tamaño de partícula muy pequeño (<200 nm) y preferiblemente entre 0,05% y 0,5% en peso de la composición total de la mezcla. Este compuesto se suele añadir cuando la mezcla se está enfriando, después del mezclado en caliente con el ligante y el lubricante, a consecuencia de que la mezcla todavía guarda calor remanente y las finas partículas de óxido se pueden adherir fácilmente a la superficie de los agregados formados durante el mezclado [50, 51].

En estudios posteriores, Thomas et al. [52] detallaron que la mezcla del agente fluidificante (nanopartículas de óxidos metálicos) directamente en el conjunto de la mezcla realizada, como se solía hacer, no ofrecía ninguna protección contra los ambientes húmedos. Además de que este tipo de muestras tienden a no fluir por el embudo de Hall. Como normalmente los lubricantes y ligantes usados en la PM (como compuestos derivados de ácidos grasos o ceras) son moléculas hidrofílicas por lo que tienden a aglomerarse con el tiempo en ambientes húmedos; ellos propusieron cubrir previamente dichas moléculas orgánicas con una cantidad inferior al 2% en peso de sílice pirogénica. Evaluaron la fluidez de las mezclas (con la misma composición química) a los 30 min de su mezclado y después de 24 horas de su realización observaron que la mezcla dónde se había recubierto el material orgánico (era una amida primaria derivada de un ácido graso) con las nanopartículas de óxido fluía adecuadamente y la fluidez no se veía alterada pasadas 24 horas. En cambio, la misma mezcla añadiendo la sílice pirogénica en la última etapa del mezclado, provocaba que la mezcla no fluyese ni tan siquiera justo después de su mezclado.

Otro agente usado para mejorar la fluidez del polvo fue el negro de humo (*carbon black*) por Solimnjad [53] en su trabajo añadieron una cantidad mínima del agente en mezcla, entre 0,001-0,2% en peso, con un tamaño de partícula de entre 50-100 nm, logrando una mejora de la fluidez cercana al 20% sin deteriorar las propiedades en verde y sinterizadas de las piezas.

Se han desarrollado otros métodos alternativos al uso de agentes fluidificantes para mejorar la fluidez de las mezclas pulvimetalurgias. Ozaki et al. [54] realizaron un tratamiento superficial (un recubrimiento) de las partículas de polvo base y de los elementos de aleación mediante el uso de un compuesto orgánico (de la familia de los compuestos de organosilíceos) estable a elevada temperatura (~200 °C), con el fin de reducir las fuerzas de fricción ocasionadas entre las partículas metálicas. De esta manera consiguieron reducir la adhesión entre materiales con distinta naturaleza, gracias al recubrimiento de las partículas metálicas que hacía que el potencial superficial se aproximase al del compuesto orgánico (añadido como lubricante y ligante) evitando la adhesión entre partículas por transferencia de cargas por contacto (fuerzas electroestáticas) durante la etapa de mezclado.

b) Densidad aparente

La densidad aparente de un polvo metálico, o el peso por unidad de volumen de polvo libre expresado en gramos por centímetro cúbico, es una de las propiedades fundamentales del polvo. Esta característica define el volumen ocupado por una masa del polvo libre evaluado, el cual afecta directamente a los parámetros de procesado tales como el diseño del utillaje de compactación y la magnitud de los movimientos de la prensa requeridos para compactar y densificar el polvo libre [49]. La densidad aparente del polvo influye en la profundidad de llenado requerida en el utillaje de compactación y por lo tanto será una propiedad limitante en

el proceso de compactación dependiendo de la capacidad de la prensa para modificar la cámara de la matriz [48].

La densidad aparente de un polvo se ve afectada por distintas variables tales como:

- Tamaño y morfología de la partícula
- La rugosidad superficial de la partícula
- La distribución de tamaños de partícula

Y además también depende del tipo y la cantidad de lubricante añadido al polvo.

En general, los lubricantes de tipo jabones metálicos, como son los estearatos de zinc o de litio, tienden a aumentar la densidad aparente, ya que muestran una densidad intrínseca mayor ($\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$) que otros materiales orgánicos, mientras que los lubricantes correspondientes a la familia de las ceras sintéticas o naturales (como la parafina, la EBS, polietilenglicol o polietileno) suelen disminuirla [55]. Hecho que se corrobora en el estudio realizado en [56] dónde evaluaron la densidad aparente de polvos de acero inoxidable (409L) mezclando un 1% en peso de diferentes lubricantes (Kenolube™, estearato de Li y EBS) detallado en la Tabla 1.8. El estearato de litio presentó mayor densidad aparente que la cera EBS, y el Kenolube™ (que contiene un 2% de ZnSt en una base de EBS) ofreció un valor intermedio.

Tabla 1.8 Efecto del tipo de lubricante en la densidad aparente de polvos de acero inoxidable 409L [56].

Nº de mezcla	Tipo de lubricante (1% en peso)	Densidad aparente (g/cm^3)
1	Kenolube™	2,91
4	Estearato de Li	3,03
5	EBS	2,73

En la Figura 1.14 se muestra la influencia de la cantidad de lubricante (estearato de litio) añadido en polvo de acero inoxidable en la densidad aparente a diferentes tiempos de mezclado [57].

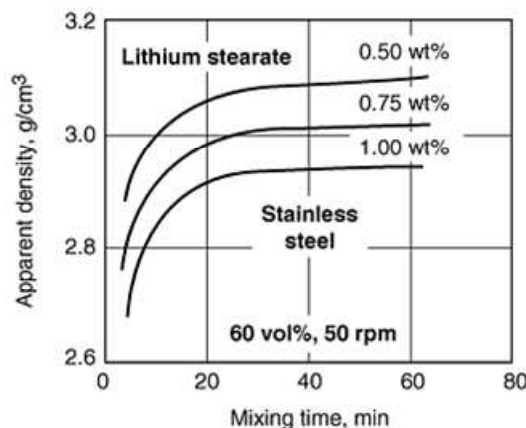


Figura 1.14 Efecto de la cantidad de lubricante (estearato de litio) y el tiempo de mezcla en la densidad aparente de un polvo de acero inoxidable atomizado en agua [57].

En el gráfico se evidencia que pasados los comunes 20 min de mezclado en los que la densidad aparente se estabiliza el hecho de añadir un mayor porcentaje de lubricante al polvo metálico ocasiona una disminución de la densidad aparente de la mezcla.

1.4.2 En la etapa de compactación

Una vez conseguida una mezcla homogénea de todos los constituyentes que la forman, con buenas propiedades de fluidez y densidad aparente así como una reducida tendencia a segregar y volatilizar lo finos mediante el uso de la tecnología ligante es necesario estudiar cómo afectan los materiales orgánicos adicionados a la mezcla en la etapa de compactación. En esta etapa el lubricante actúa como protagonista, aunque como ya se ha mencionado también se buscan ligantes con buenas propiedades lubricantes.

La etapa de compactación uniaxial convencional se basa en la aplicación de una presión determinada ($650-800 \text{ N/mm}^2$) a un cierto volumen de polvo a lo largo de un solo eje desde arriba hacia abajo a través de uno o más punzones móviles que se mueven verticalmente. Esta etapa se basa principalmente en 3 movimientos, detallados en la Figura 1.15, el llenado de la cavidad de la matriz con el polvo o mezcla deseada, la compactación del mismo y la eyección o expulsión de la pieza en verde conformada fuera de la matriz.

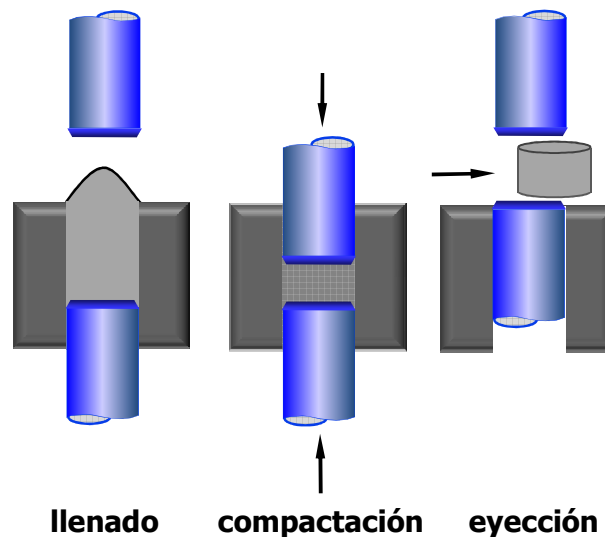


Figura 1.15 Movimientos en la etapa de compactación uniaxial: (izquierda) llenado de la matriz, (Centro) compactación del polvo y (derecha) eyección de la pieza en verde.

Las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados mejoran al aumentar la densidad, pero para conseguirlo, también aumenta el coste, ya que es necesario un mayor aporte de energía, lo que implica mayores esfuerzos sobre las herramientas de compactación. Por tanto, es más deseable, tanto por razones técnicas como económicas, lograr la mayor densidad posible del compacto con el menor aporte de presión.

1.4.2.1 Fenomenología de la compactación

Durante la compactación de polvos metálicos, la aplicación de presión produce un aumento en la densidad en la forma representada en la Figura 1.16. Una característica de estas curvas (densidad-Presión de compactación o curvas de compresibilidad) es el hecho de que su

pendiente decrece al aumentar la presión de compactación y por lo tanto no se alcanzará la densidad del hierro puro macizo ($7,86 \text{ g/cm}^3$).

Desde comienzos de los años 30 en pulvimetalurgia se ha tratado de encontrar un modelo matemático que se ajuste al proceso de densificación del polvo y ninguna ecuación, basada en principios físicos, explica completamente la morfología de estas curvas (densidad vs. presión de compactación). La principal razón es que el proceso de densificación del polvo no está controlado por un único mecanismo sino que depende de los siguientes aspectos:

- El reordenamiento de partículas
- La deformación local en los puntos de contacto de las partículas
- El endurecimiento por deformación
- La compresión másica

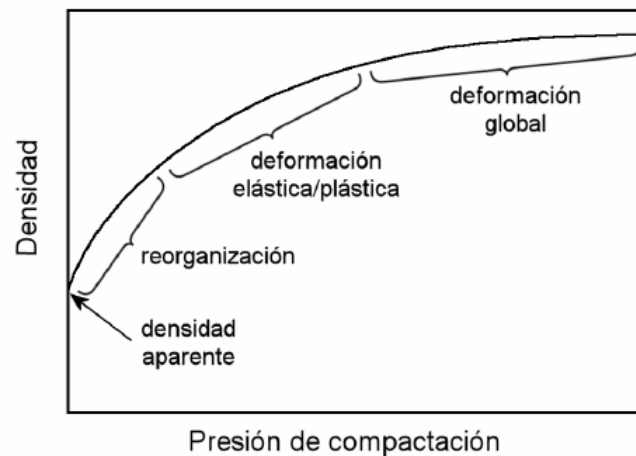


Figura 1.16 Evolución de la densidad en función de la presión durante la compactación de una masa de polvos metálicos.

Al inicio de la compactación uniaxial (en la Figura 1.17 se muestra las etapas de compactación del polvo metálico), el polvo se encuentra suelto, sin resistencia mecánica, con una densidad igual a la densidad aparente del polvo, y con un número de coordinación bajo (número promedio de partículas vecinas en contacto con cada partícula). Al comenzar a aplicar presión, se producen los siguientes fenómenos:

- La primera respuesta del polvo consiste en el **reordenamiento** para ocupar las cavidades, sin deformación, como se muestra en la Figura 1.17 (b). La reorganización es más fácil mientras más uniforme y dura sea la superficie de las partículas.
- **Deformación elástica** de las partículas, logrando que los centros de las partículas se acerquen entre sí, y por lo tanto, aumentando la densidad, como se muestra en la Figura 1.17 (c).
- **Deformación plástica** de las partículas sujetas a mayor esfuerzo. En el caso de materiales frágiles, esta etapa va acompañada de la fractura de las partículas sujetas a los mayores esfuerzos. La densidad sigue aumentando, puesto que los centros de las partículas se acercan entre sí.
- **Deformación global** de la masa de polvos, a medida que va quedando poco espacio libre entre las partículas. El material presenta cada vez mayor resistencia a fluir plásticamente, debido al endurecimiento por deformación de las partículas y a un endurecimiento geométrico por el aumento progresivo de sus áreas de contacto.

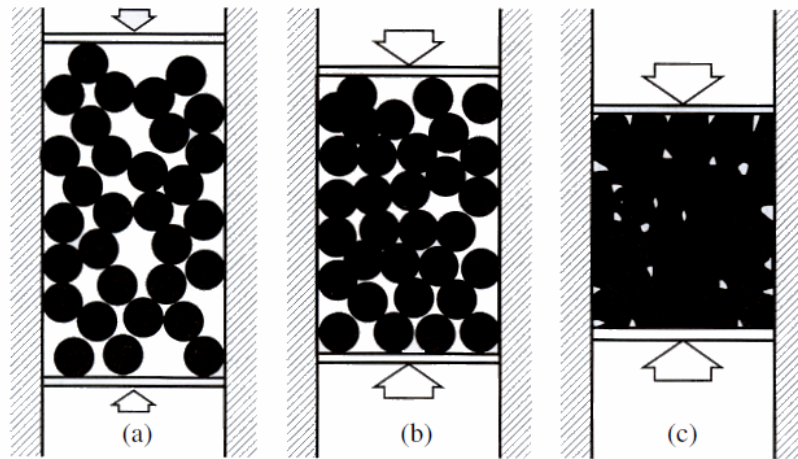


Figura 1.17 Etapas de la compactación de polvos metálicos: (a) estado inicial con densidad aparente del polvo, (b) reordenamiento sin deformación, (c) deformación de las partículas.

La adición de lubricantes, indispensables para reducir la fricción generada entre las partículas metálicas y en las paredes de la matriz, son los aditivos que mayor efecto tienen en la disminución de la densidad teórica de la mezcla de polvos. En los procesos de compactación, parte de los lubricantes añadidos se desplazan hacia las paredes de la matriz donde realizan su función principal o designada. El resto de lubricante queda atrapado dentro de los poros, sellándolos y provocando una presión hidráulica que se opone al proceso de densificación.

En la Figura 1.18 se detalla la influencia de algunos elementos de aleación y el estearato de zinc como lubricante sobre la densidad teórica de mezclas de base hierro atomizado (ASC100.29) [48]. Lo que se observa es que el aumento en elementos de menor densidad que el Fe, como puede ser el grafito y en mayor grado el lubricante hace disminuir la densidad teórica alcanzada por el compacto prensado, contrariamente el Ni y el Cu aumentan su densidad.

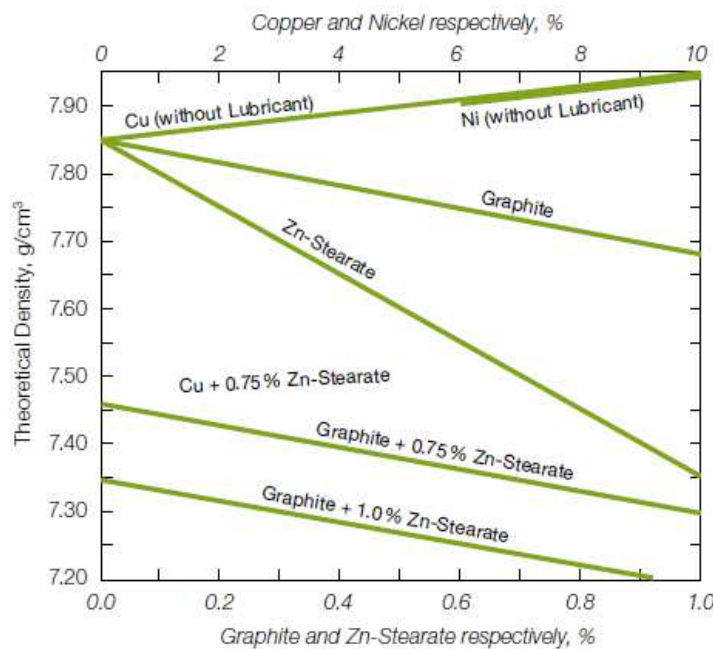


Figura 1.18 Influencia de la adición de elementos de aleación y lubricante (ZnSt) sobre la densidad teórica (libre de poros) de mezclas de polvos de hierro con base ASC100.29 [48].

Hay dos variantes de la compresión uniaxial: a) cuando el punzón inferior está fijo durante la compresión, y sólo se mueve el punzón superior y se denomina compresión uniaxial de acción simple y b) cuando ambos punzones se desplazan durante la compresión, y que se denomina compresión uniaxial de doble acción.

La compactación de polvos metálicos no sigue el principio o ley de Pascal la cual explica que toda presión ejercida sobre un fluido incompresible y en equilibrio dentro de un recipiente de paredes indeformables se transmite de igual intensidad por toda la sustancia de manera uniforme [58]. En la compactación uniaxial de polvos la transmisión de la presión no es uniforme debido a la fricción ocasionada durante el proceso. La fricción entre el polvo y las paredes de la matriz (*wall friction*) es el principal problema en la compactación uniaxial. Estas fuerzas de rozamiento en las paredes de la matriz de compactación, generadas en respuesta a la presión aplicada, frenan la densificación de los polvos, porque actúan contra la presión exterior aplicada por el punzón de compactación. Para contrarrestar las fuerzas de fricción ocasionadas durante el prensado de polvos metálicos se adicionan partículas de lubricante orgánico en la mezcla. Esta fuerza de fricción causa un fuerte gradiente de presiones en el volumen de la masa de polvos, dando lugar a un compacto con una distribución de densidades no uniforme. Muchas características intrínsecas del polvo afectan esta relación, tales como su dureza, endurecimiento por deformación, coeficiente de fricción, y la unión química entre partículas. Otros factores relevantes son la forma y tamaño de las partículas, lubricación de las partes, y el modo de compactación.

1.4.2.2 Fundamentos de la fricción en la compactación uniaxial

Considerando una probeta cilíndrica de diámetro D y altura H como la ilustrada en la Figura 1.19, sometida a compresión uniaxial de acción simple en su cara superior y analizando un elemento de volumen correspondiente a un disco de espesor dH , la diferencia entre la fuerza aplicada en la cara superior y la cara inferior es igual a la fuerza de fricción ejercida (F_f) contra la pared [59].

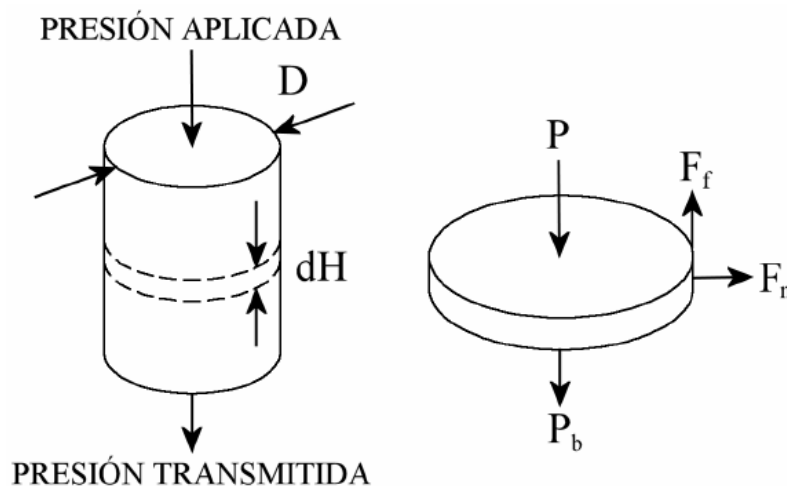


Figura 1.19 Balance de fuerzas en un elemento de volumen (pieza) del compactado. (Efecto causado por la fricción generada en la pared de la matriz).

Esto se puede expresar según la siguiente ecuación:

$$\sum F = 0 = A (P_b - P) + \mu F_n \quad (1.1)$$

Donde F_n es la fuerza normal o radial, μ es el coeficiente de fricción entre la masa del polvo y la pared de la matriz, y A es la sección transversal.

La fuerza normal puede expresarse mediante una constante de proporcionalidad z que varía con la densidad del compactado, y que representa la relación entre el esfuerzo radial y el esfuerzo axial. La constante z toma en consideración la fricción interna del polvo.

$$F_n = \pi z P D dH \quad (1.2)$$

La fuerza de fricción se calcula con la fuerza normal y el coeficiente de fricción con las paredes de la matriz (μ):

$$F_f = \pi \mu z P D dH \quad (1.3)$$

Combinando términos, se obtiene la diferencia de presión entre la cara superior y la inferior del elemento:

$$dP = P - P_b = -\frac{F_f}{A} = -4\mu z P \left(\frac{dH}{D}\right) \quad (1.4)$$

Integrando la presión respecto de la altura del compacto, se obtiene la presión en cualquier posición x medida desde la cara del punzón superior:

$$P_x = P \exp\left(\frac{-4\mu z x}{D}\right) \quad (1.5)$$

Esta última ecuación muestra que la presión decae significativamente al alejarse de la cara del punzón, y es aplicable para compresión uniaxial, tanto de acción simple como doble (en el caso de doble acción, x representa la distancia hasta el punzón más cercano). La caída de presión depende del factor $\mu z H / D$ que contiene la geometría del compacto (H/D), la relación entre la presión axial y radial (z), y la fricción con la pared de la matriz (μ), como se ilustra en la Figura 1.20.

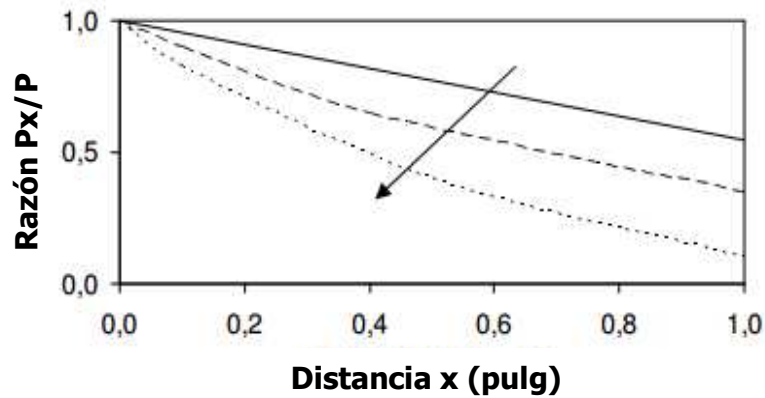


Figura 1.20 Caída de presión en función de la distancia desde el punzón. La flecha indica la dirección en la cual crece el factor $\mu z H/D$ [59].

Para una pieza de igual diámetro, mientras más alto (esbelto) sea el compacto, mayor será la diferencia de presión entre las caras superior e inferior y menor será la densificación global del compacto. En consecuencia, para lograr una compactación más homogénea, es preferible tener valores pequeños o moderados de H/D . La fricción con las paredes de la matriz también produce un compacto con una densidad no uniforme. Por ello, es importantísimo lubricar la matriz y el polvo para disminuir los coeficientes μ y z . Otros factores, como el tamaño relativo y la forma del compacto pueden influir en la distribución de densidad, pero el factor más relevante es la esbeltez, ya que los compactos cilíndricos con un valor elevado de H/D son menos favorables debido al aumento del rozamiento con la pared de la matriz.

Los lubricantes juegan un papel fundamental en los ciclos de compactación y eyección de piezas PM. La fricción generada entre las paredes de la matriz y los compactos dificulta la transmisión de la presión y provoca gradientes de densidad dentro del compacto durante el prensado. Por lo tanto el uso de lubricante puede reducir la variación de densidad promoviendo una transmisión de presión más homogénea. Además durante la compactación, el lubricante es capaz de deslizarse o migrar a la superficie radial de la pieza debido a las fuerzas de cizalla que le ocasionan la compactación entre partículas metálicas. Si el lubricante es capaz de salir a la superficie con un elevado rendimiento esto ayudará a la eyección de piezas posterior, minimizando la fricción entre el compacto en movimiento y la pared de la matriz.

1.4.2.3 Comportamiento de los lubricantes durante la compactación del polvo

Para estudiar a fondo la capacidad que presenta cada tipo de lubricante minimizando estas fuerzas de fricción, hay que tener en cuenta ambas etapas de la compactación, el prensado y la extracción de la pieza.

Debido a la dificultad y complejidad que ofrece la medida del coeficiente de fricción, μ , en el contexto de la compactación de polvo, existe un parámetro empírico, llamado coeficiente de deslizamiento, η , el cual se ha introducido con el fin de relacionar la presión aplicada con la transmitida a través del compacto así como con las dimensiones geométricas de la pieza [60], por lo que caracteriza la capacidad que presenta el polvo, que está siendo prensado, a transferir eficazmente la presión aplicada desde el punzón superior al inferior. Si se compara la misma matriz metálica este valor ofrece una idea clara del comportamiento ofrecido por distintos tipos de lubricantes. Para una pieza de geometría cilíndrica de diámetro d , el

coeficiente de deslizamiento η se determina mediante la expresión de la ecuación (1.6) extraída de la ecuación (1.5):

$$P_x = P \eta^{(x|d)} \quad (1.6)$$

El valor numérico de η varía entre 0 y 1; cuanto mayor es el coeficiente de deslizamiento, menor es la fricción en la pared de la matriz y más uniforme es la densificación del polvo.

Como el **coeficiente de deslizamiento** varía durante la compactación debido a la evolución tanto del coeficiente de fricción como la relación de tensión axial/radial, z , el valor obtenido al final de la compactación ha resultado ser un **parámetro óptimo en la comparación del comportamiento lubricativo** de mezclas de polvo similares las cuales contienen **diferentes tipos de lubricante** [60, 61].

Thomas et al. [62] compararon el coeficiente de deslizamiento observado en mezclas de polvo de Fe con dos tipos de lubricante adicionado, el estearato de Zn y un lubricante polimérico (sin especificar) a diferentes temperaturas de prensado (en un rango de temperaturas de 25°C a 150°C). En la Figura 1.21 se observa que al compactar de 25°C a 150°C no detectaron mejora en la compresibilidad de la mezcla con estearato de zinc pero sí detectaron un aumento significativo de la fricción en las paredes de la matriz (reducción del coeficiente de deslizamiento de 0,63 a 0,54) (Figura 1.21, A). Por otro lado, obtuvieron valores más elevados y constantes del coeficiente de deslizamiento entre 0,67 y 0,69 usando un lubricante polimérico resultando en una menor fricción en las paredes de la matriz además de mejorar la compresibilidad del polvo de Fe al aumentar la temperatura de compactación (Figura 1.21, B).

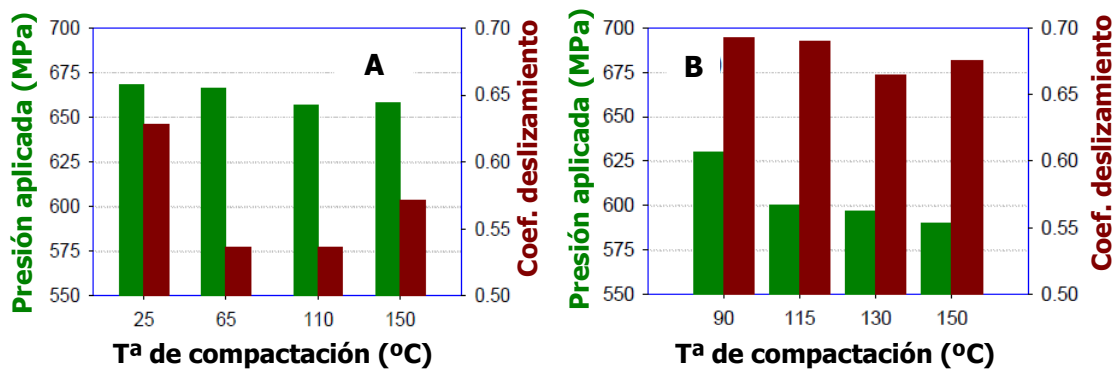


Figura 1.21 Compresibilidad y coeficiente de deslizamiento de polvo de Fe mezclado con A) estearato de Zn y B) lubricante polimérico, compactado a una densidad teórica del 97%. Dimensiones de la pieza cilíndrica: $\phi=9,53$ mm y $h=8$ mm.

Una vez se ha evaluado el coeficiente de deslizamiento el objetivo es determinar el coeficiente de fricción, μ , así como la relación de tensión axial/radial, z , con la ayuda de la ecuación (1.7) mediante la evaluación de la presión transmitida medida en el punzón inferior con las ecuaciones (1.5) y la (1.6):

$$\eta = \exp(-4\mu z) \quad (1.7)$$

Es sabido que μ y z varían con la presión aplicada. En un rango de presiones bajas existe un aumento del parámetro z pero al ir incrementando la presión llega un punto en el que la

tensión radial incrementa linealmente con la presión axial aplicada alcanzando un valor de z constante. Como la relación de tensiones existentes durante la compactación de una pieza está directamente relacionada con la interacción entre partículas, el rol del lubricante en mezcla es dominante durante la primera parte de la densificación de la pieza donde el reordenamiento de las partículas y los desplazamientos relativos son importantes. A elevadas presiones, los movimientos relativos de las partículas se convierten en insignificantes y el valor de z se espera que se aproxime a un valor constante [63].

Los diferentes tipos de lubricantes usados en PM presentan diferentes propiedades tanto mecánicas como térmicas debido a las diferencias en su naturaleza química y a su estructura y peso molecular, por lo que no todos exhiben adecuadas resistencias de cizalla así como buenas propiedades lubricativas bajo el efecto de la presión de compactación. En particular, se cree que algunos compuestos orgánicos, tales como algunos polímeros de bajo peso molecular, poseen capacidades lubricativas debido al reordenamiento regular de sus cadenas moleculares y su habilidad de deslizar unas con otras cuando son sometidos a esfuerzos de cizalla [62].

Por lo tanto, el análisis de los parámetros η , μ y z de una pieza compactada a una presión específica, será una correcta e importantísima herramienta para evaluar el comportamiento lubricativo de diferentes materiales orgánicos destinados a ser usados como lubricantes en la PM.

1.4.2.4 Comportamiento de los lubricantes durante la expulsión de las piezas

El comportamiento de los lubricantes durante el procesado de la metalurgia del polvo todavía no está completamente determinado, ya que entre otras cosas, es difícil observar la supuesta formación de la película lubricante entre la pared del compacto en verde prensado y la pared de la matriz una vez prensada la pieza. En la PM, los lubricantes están expuestos a presiones locales muy elevadas, ya sea entre las partículas o en el contacto entre las partículas y la pared de la matriz. La primera dificultad en el uso de lubricantes sólidos generalmente es su suministro entre ambas superficies en contacto. Los fluidos fluyen al área de contacto pero el sólido debe ser colocado en el lugar preciso. Por lo tanto, el primer paso en el proceso de lubricación sólido es la formación de una fina película en la superficie de contacto preferiblemente de ambas superficies. En el proceso pulvimetalúrgico ésta etapa es la más crítica. Sin embargo, si se consigue obtener dicha película entre las superficies de contacto, el deslizamiento tiene lugar entonces entre las películas o entre el sustrato y la película favoreciendo la extracción de las piezas [64].

La formación de dicha película en la superficie de la pared de la matriz y en la superficie del compacto es un proceso muy complejo. A veces se asume que el lubricante migra a la superficie de la pared de la matriz debido a la diferencia de presión y los esfuerzos de cizalla generados, y así se forma la película lubricativa. Pero esta suposición de que el lubricante puede pasar a través de la barrera de las partículas deformadas, a menos que haya una porosidad abierta, por todo el camino hacia la pared de la matriz parece poco convincente.

No obstante, algunas partículas de lubricante quedan atrapadas entre las superficies, y probablemente se forme una pequeña película, la cual no cubriría la superficie de contacto completamente. Así pues, la lubricación de las piezas eyectadas lo más probable es que se deba a partículas de lubricante que se encuentran en contacto directo con la pared de la matriz o localizadas muy cerca de ella, lo que se denomina una **lubricación por puntos o**

límites. Estas partículas untan la superficie de la pared, debido a su deformación plástica por el efecto de la presión, y forman un tipo de película lubricante, la cual no es ni uniforme ni continua. Así que además de la importancia de la efectividad en la lubricidad del tipo de lubricante empleado también entra en juego la casuística, es decir, la probabilidad de que haya varias partículas de lubricante cerca de la pared de la matriz durante el prensado. Por lo tanto, la naturaleza de la lubricación del polvo en contacto con la pared de la matriz es un tipo de lubricación mixta, donde los contactos sólidos entre superficies metálicas no protegidas, podrían generar un ciclo de adhesión, formación de partículas de desgaste o incluso llegar a gripar.

Con el fin de determinar las propiedades tribológicas que presentan algunos lubricantes sólidos orgánicos empleados en PM, Mallander et al. [65] evaluaron los coeficientes de fricción que ofrecían cuatro estearatos metálicos (de aluminio, de litio, de calcio y de zinc) una vez depositados en la superficie de un compacto de hierro mediante el uso del equipo tribológico pin-on-disc. Observaron que a elevadas presiones aplicadas el coeficiente de fricción ofrecido por las capas de ZnSt depositadas era mayor que en el caso de los otros tres estearatos metálicos. Sin embargo, no es del todo conveniente utilizar los métodos comunes de evaluación tribológica para este tipo de materiales debido a su dificultad para formar una buena y definida capa de lubricante en la superficie del instrumento. Por lo tanto hay que recurrir a los parámetros de prensado y extracción de piezas para comparar la eficacia y capacidad de los distintos tipos de lubricantes orgánicos sólidos.

Como se ha mencionado, los lubricantes deben superar o al menos minimizar las fuerzas de fricción que aparecen durante la expulsión de la pieza en verde de la matriz, las cuales generalmente se ven incrementadas con la presión usada para compactar la pieza. Para determinar estas fuerzas de fricción ocasionadas durante la expulsión de la pieza en verde compactada se suelen medir la resistencia o la presión de extracción estática (*stripping pressure*) y la resistencia o presión de extracción dinámica (*sliding pressure*). En la Figura 1.22 se halla representada una curva típica de expulsión de una pieza recién compactada.

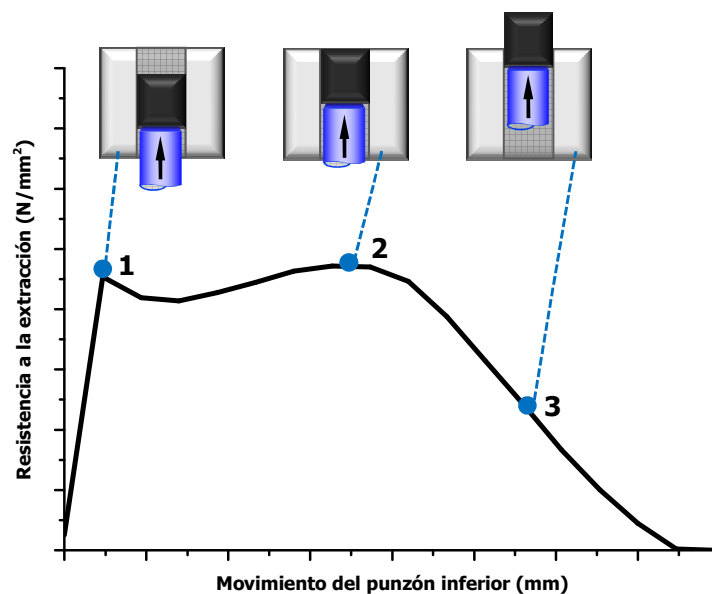


Figura 1.22 Representación de una curva típica de eyección y los datos que se extraen de ella para describir el comportamiento a eyección. 1) resistencia a la extracción estática, 2) resistencia a la extracción dinámica y 3) la resistencia para extraer definitivamente la pieza de la matriz.

De este perfil de extracción se pueden extraer los siguientes datos; la presión estática definida como la presión requerida para superar la fricción estática adhesiva entre la pieza y la pared de la matriz (punto 1), la presión dinámica que se trata de la presión necesaria para expulsar la pieza definitivamente de la matriz una vez ha sido desanclada de su posición inicial (punto 2) [41] y finalmente evaluando el área bajo la curva del perfil de extracción se obtiene la energía de eyección global de cada una de las piezas y nos da una idea del trabajo necesario que ha de desempeñar el punzón inferior para la extracción completa de la pieza, así como la eficacia y eficiencia de diferentes tipos de lubricantes.

Si la pared de la matriz de compactación no está suficientemente lubricada, se pueden llegar a dar efectos de soldadura en frío entre las partículas que forman el compacto y la pared de la matriz, reconocible por un brusco aumento de las presiones de eyección y por la aparición del típico comportamiento adhesión-deslizamiento precedido por un crujido. Este fenómeno se puede observar en el gráfico de la Figura 1.23 en el perfil de la muestra A, ya que B muestra un perfil de extracción óptimo [48]. Por ejemplo se ha investigado que las ceras de polietileno (PE) presentan mala lubricación en la eyección de las piezas y además generan este tipo de comportamiento de adhesión-deslizamiento durante la expulsión de la pieza [66].

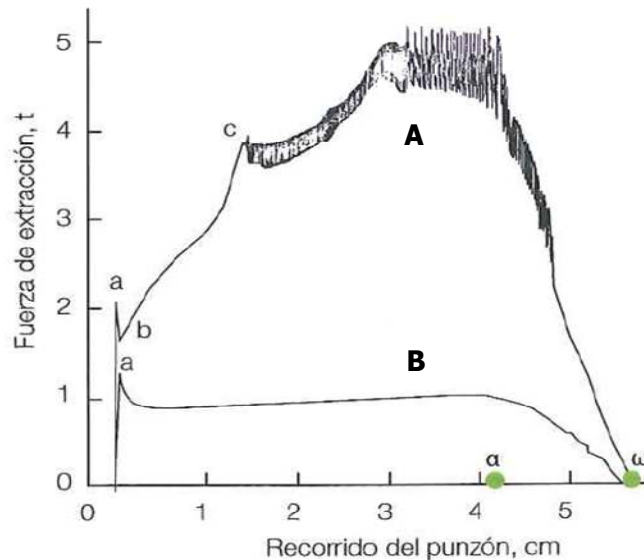


Figura 1.23 Influencia del tipo de lubricante añadido en la variación de las propiedades de eyección durante la expulsión de piezas base Fe. A) 0,75% Metallub y B) 0,75% ZnSt. En el gráfico a) representa el pico de fricción adhesiva, b) la fricción de deslizamiento (fricción dinámica) y c) efectos de soldadura en frío severos entre la pieza y la matriz [48].

La medida de estos parámetros de eyección de las piezas metálicas en la etapa final del proceso de compactación es una gran premisa para comparar la eficacia de distintos lubricantes.

a) Influencia de las propiedades de los lubricantes y ligantes en la eyección de las piezas

Las propiedades de extracción dependen tanto de la presión de compactación como de las distintas características que presente el lubricante seleccionado. Estas características son el tipo o la naturaleza del lubricante, la cantidad usada, la distribución de tamaños de partícula y su morfología además de la temperatura de compactación empleada para eyectar las piezas de la matriz dónde se hallan embebidas. Para conseguir obtener las propiedades óptimas frente a la eyección de piezas hay que lograr alcanzar un equilibrio entre dichas propiedades.

b) Influencia del tamaño de partícula del lubricante en la eyección de piezas

Se han realizado algunos estudios sobre el efecto que tiene la distribución de tamaños de partícula del lubricante y su morfología en el proceso de la extracción de piezas PM. Thomas et al. [67] evaluaron el efecto que ofrecía el uso de diferentes tamaños de partícula de la cera sintética EBS (2,5 μm , 5 μm , 15 μm y 25 μm) en las propiedades de extracción de las piezas a temperatura ambiente (A) y a 60°C (B). La composición química de la mezcla que usaron fue 1,8% Cu 0,7% grafito y el resto% Fe, y añadieron un 0,7% de los diferentes tamaños de partícula de la cera EBS estudiados. Tal y como se muestra en la Figura 1.24 se observa que a ambas temperaturas de compactación el lubricante EBS con mayor tamaño de partícula (25 μm) presentó los valores más bajos de presión de eyección estática y de energía global de eyección de las piezas, por lo tanto el lubricante con mayor tamaño de partícula ofreció las propiedades de eyección óptimas. Pero en cambio la compresibilidad del polvo se veía reducida entre un 4 y un 8%.

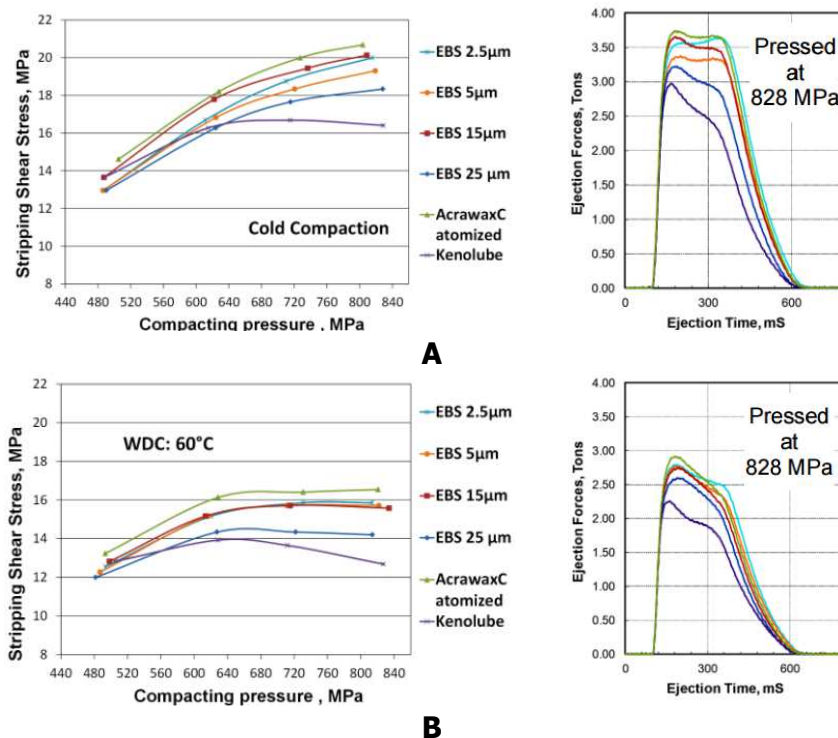


Figura 1.24 Representación del comportamiento de la presión de extracción estática (izquierda) y las correspondientes curvas de eyección (derecha) de anillos prensados A) a temperatura ambiente y B) a 60°C [67].

Se ha demostrado en varias ocasiones que el uso de partículas gruesas de lubricante muestra un mejor comportamiento frente a la eyección, ya que la acumulación de un mayor número de moléculas facilita el deslizamiento entre sus cadenas al ser sometidas a un esfuerzo de cizalla, además de presentar mayor resistencia en verde [62, 68].

Si las partículas de lubricante son demasiado grandes además de deteriorar la compresibilidad de los polvos metálicos también pueden afectar disminuyendo las propiedades de la pieza sinterizada. Esto es causado por los grandes poros que dejan las partículas de lubricante una vez eliminadas del interior de la pieza durante la etapa de sinterización. Por consiguiente, con el fin de conseguir el compromiso de alcanzar tanto buen comportamiento frente a la eyección como el mantenimiento de las propiedades de resistencia de las piezas sinterizadas, se puede

usar la distribución bimodal de tamaños de partícula del lubricante, compuesta por partículas finas y gruesas [69, 70].

c) Influencia del tipo de lubricante usado en la eyección de piezas

Durante la compactación y eyección de la pieza en verde el lubricante se expone a elevadas presiones y a elevados esfuerzos de cizalla dentro de la pieza en verde. Según la naturaleza del lubricante éste tendrá más o menos capacidad para salir o migrar a la superficie del compacto para ayudar en los procesos de extracción de piezas.

Con el objetivo de comparar las propiedades extractivas, en este caso la energía de eyección, que presentan los diferentes lubricantes convencionales, Solimanjad et al. en [64] realizaron un estudio del comportamiento a eyección de los lubricantes EBS, ZnSt y Kenolube™ en una mezcla metálica de Fe-0,5%C con una adición del 0,8% de lubricante (Figura 1.25). El Kenolube™ mostró la menor energía de eyección y el ZnSt la mayor. Además de que la diferencia de energías de eyección entre los tres lubricantes era mayor en aumentar la presión de compactación.

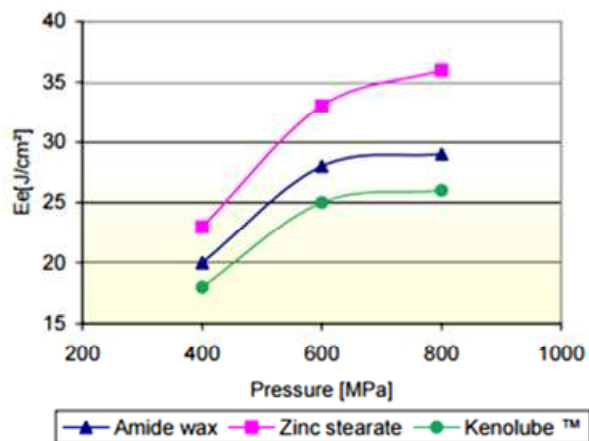


Figura 1.25 Energía de eyección (Ee) en función de la presión de compactación y del tipo de lubricante usado [64].

d) Influencia de la temperatura de compactado en la eyección de piezas

La temperatura es un factor a tener en cuenta durante la compactación de polvo metálico sobre todo en función de las propiedades y el comportamiento que muestren los lubricantes usados. Por este motivo hay que estudiar cuál es la temperatura óptima de trabajo de cada tipo de material lubricante. Si el lubricante muestra una excesiva sensibilidad a la temperatura y se incrementa la temperatura durante el proceso de compactación esto puede causar problemas en la compresibilidad del polvo metálico, así como en el comportamiento del lubricante imposibilitando la reducción de la fricción generada durante el prensado. Tal y como demostraron las investigaciones de Turenne et al. [60] dónde el lubricante estearato de litio usado a elevadas temperaturas de compactación generaba un aumento de la presión estática de eyección y generaba el fenómeno de adhesión-deslizamiento del compacto en verde con la matriz de prensado aumentando rápidamente la energía de eyección de la pieza. Además, estos autores demostraron que la función principal del lubricante sólido deja de ser efectiva en la compactación del polvo cuando la temperatura de trabajo es cercana al punto de fusión del lubricante. De esta manera la película sólida formada en la intercara entre la pieza y la pared de la matriz pierde su funcionalidad al fundirse el lubricante.

La necesidad de conseguir alcanzar elevadas densidades en piezas base Fe sinterizadas (alrededor de $7,3 \text{ g/cm}^3$) con el objetivo de lograr elevada resistencia mecánica ha hecho que se desarrolle la compactación en caliente (*warm compaction*) en el procesado PM mediante un proceso de compactación simple [71]. Este proceso se basa en el pre-calentamiento del utillaje de prensado y de los polvos durante la etapa de compactación. El rango de temperaturas comúnmente alcanzadas es de entre 130 y 150°C ofreciendo mayor densidad en verde comparado con la compactación de las piezas a temperatura ambiente [72]. Una mejora entre el 50-100% en la resistencia en verde de las piezas reportado por Ngai et al. [73] ofrece la posibilidad de mecanizar las piezas PM en verde. A pesar de las muchas ventajas que aporta el proceso de compactado en caliente se han de tener en cuenta algunas consideraciones ya que las propiedades y el comportamiento de la mezcla de polvo tales como la fluidez, el llenado de la matriz, la aglomeración y la adhesión de partículas en la superficie de la pared de la matriz, se ven afectadas.

El aumento de la temperatura en el proceso de compactación disminuye la fricción causada entre las partículas de polvo y la pared de la matriz debido al eficaz comportamiento del lubricante así como la reducción de la resistencia de las partículas metálicas a ser deformadas plásticamente lo que contribuye a que la fricción interna entre partículas se minimice y deslicen unas con otras [74].

La selección del lubricante y del ligante en este proceso también es indispensable ya que han de tener un elevado punto de fusión y asegurar una buena fluidez y compresibilidad y una baja energía de eyección. Con dichas premisas los mayores productores mundiales de polvo metálicos (Höganäs AB y Hoeganaes Corporation) han desarrollado productos usando tecnología de mezclado así como lubricantes específicos propios dirigidos a la compactación en caliente (Densmix™ [36] y ANCORDENSE®) con metodología propia de compactado en caliente.

La mayoría de los lubricantes que son adecuados para la compactación en frío (o a temperatura ambiente) no lo son para la compactación en caliente por lo que el uso de los mismos lubricantes puede causar un aumento en el desgaste del utillaje de prensado así como piezas con un acabado superficial de baja calidad. El lubricante destinado a la compactación en caliente ha de presentar resistencia a las temperaturas de trabajo por lo tanto alto punto de fusión y elevado peso molecular y asegurar una buena lubricación sin deteriorar la capacidad de fluir del polvo base. Thomas et al. [75] patentaron un polietileno de alta densidad (Acumist A-12®) como lubricante para compactación en caliente ofreciendo elevada densidad y resistencia en verde así como una adecuada superficie final de las piezas prensadas. Existen dos vertientes de la compactación en caliente, la mencionada hasta el momento que se basa en calentar la matriz y el polvo que va a ser prensado y la opción de calentar sólo la matriz en un rango de entre 80 y 120°C. Tal y como se detalla en la Tabla 1.9 se observa los diferentes productos especializados para cada una de las opciones de prensado en caliente suministrados y patentados por Hoeganaes Corporation [29].

Tabla 1.9 Comparación de varios productos para compactación en caliente, tanto la compactación en caliente de calentamiento de matriz como la de matriz y polvo [29].

Compactación en caliente	Calentamiento matriz		Calentamiento matriz-polvo	
	AncorMax® 200	AncorMax® 225	ANCORDENSE®	ANCORDENSE® 450
Introducción en el mercado	2006	2012	1994	2006
% lubricante típicamente usado	0,4	0,2-0,3	0,6	0,3-0,6
Calentamiento del polvo	No	No	Si	Si
Temperatura del polvo	-	-	120-145 °C	135-160 °C
Calentamiento de la matriz	Si	Si	Si	Si
Temperatura de la pieza	80-105 °C	95-115 °C	130-150 °C	140-175 °C

Por consiguiente, es importante conocer las condiciones de prensado así como las propiedades finales requeridas en las piezas PM para poder hacer una buena selección y adecuación del lubricante a usar.

1.4.2.5 Compresibilidad de las piezas en verde influenciadas por el ligante y el lubricante

La compresibilidad es la capacidad que muestra una mezcla de polvo a ser densificada. Una vez se compacta la mezcla a una determinada presión se obtiene una pieza en verde cuya densidad de compactación es el peso del compacto de polvo dividido entre su volumen. Esta densidad en verde varía directamente con la presión de compactación pero no linealmente. En términos de compresibilidad se dice que una mezcla es más compresible que otra, si a una presión de compactación dada, puede compactarse a una densidad en verde más elevada, o alternativamente, requiere menor presión de compactación para alcanzar una densidad en verde específica.

La compresibilidad de un polvo se ve afectada por diversos factores relacionados principalmente con las características del polvo metálico prensado como su capacidad de endurecimiento por deformación en frío, la morfología y distribución de tamaños de partícula, la porosidad interna, la adición de otros elementos como grafito, óxidos o azufres, entre otros [76]. Además, la compresibilidad también se ve afectada por el tipo y la cantidad de lubricante añadido al polvo causado principalmente por su baja densidad y el elevado volumen que ocupan sus partículas. Este efecto provoca que al aumentar la cantidad de lubricante se reduzca la densidad libre de poros, que es lo mismo que la densidad máxima teórica a la que puede llegar la mezcla si se eliminan todos los poros. Este efecto se ilustra en la Figura 1.26 que claramente muestra que el aumento en el contenido de lubricante en el polvo base Fe (ATOMET 1001HP) reduce la densidad en verde a elevadas presiones de compactación.

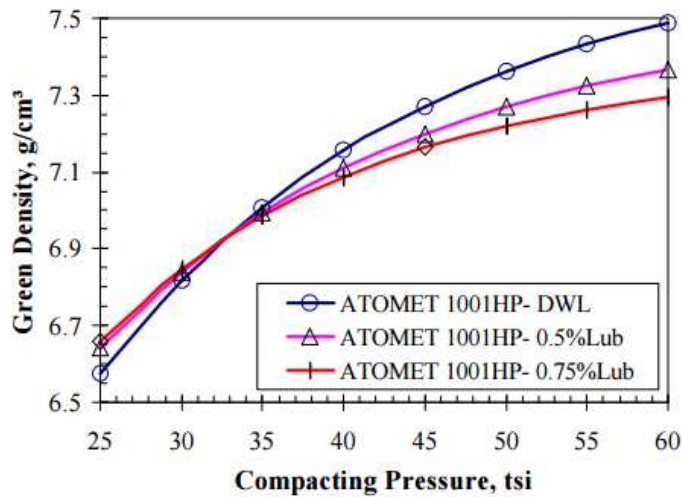


Figura 1.26 Efecto de la cantidad de lubricante en la compresibilidad de un polvo base Fe (ATOMET 1001HP). DWL=lubricación de las paredes de la matriz [77].

Normalmente, cada vez que se adiciona un 0,1% de lubricante (o ligante) provoca una disminución de la densidad libre de poro y con ello también la máxima densidad en verde alcanzable, sobre $0,05 \text{ g/cm}^3$. No obstante, a presiones de compactación relativamente bajas, el aumento del porcentaje de lubricante es beneficioso. De hecho, a menores densidades relativas, el lubricante facilita el reordenamiento de las partículas y ayuda a transferir la presión de compactación a través del compacto [77].

El tipo de lubricante añadido en mezcla influye en menor grado la compresibilidad global del polvo, de manera que la variación en las densidades en verde logradas con cada tipo de lubricante a las mismas presiones de compactación no se verá muy modificada. En la Figura 1.27 se muestra el efecto que tienen diferentes lubricantes comerciales (0,75% en peso añadido a un polvo de Fe atomizado-0,45% Fe_3P) en la densidad en verde alcanzada después de compactar el polvo a diferentes presiones de compactación. Los lubricantes EBS 1 y 2, sin especificar la diferencia entre ambos, se refieren a dos ceras etilen bis-estearamidas, según autores; HSt es ácido esteárico y los Compuestos 1, 2 y 3 se basan en lubricantes compuestos con la misma base EBS. En los compuestos 1 y 2 se adicionaron diferente porcentaje de estearato de zinc (ZnSt) y en el Compuesto 3 se añadió estearato de litio (LiSt) [78]. No hay diferencias significativas en los valores de densidad en verde de los diferentes lubricantes estudiados a las distintas presiones. Aunque la EBS proporciona el valor de la densidad en verde menor y el ácido esteárico el mayor, la variación con el resto de lubricantes es inferior a $0,1 \text{ g/cm}^3$.

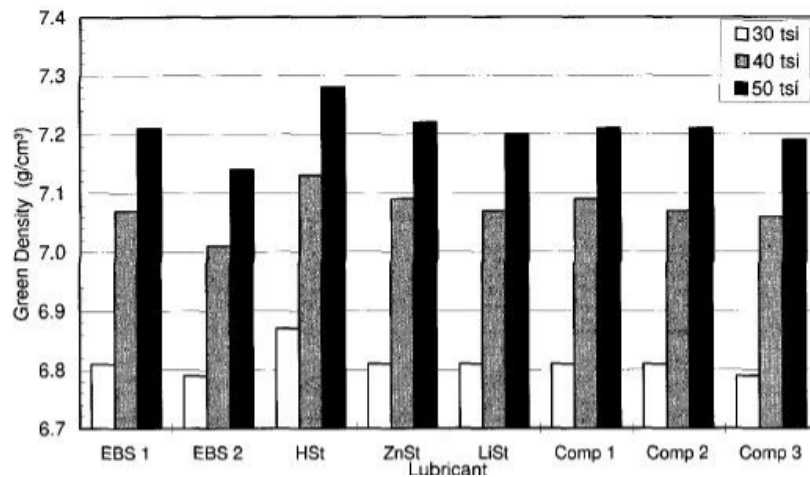


Figura 1.27 Densidad en verde de diferentes lubricantes comerciales prensados a distintas presiones de compactación (30tsi=415MPa, 40tsi=550MPa y 50tsi=690MPa) [78].

1.4.2.6 Resistencia en verde de las piezas influenciadas por el ligante y el lubricante

La resistencia en verde es la resistencia mecánica precisada para que el polvo compactado en verde, pero aún no sinterizado, pueda manipularse sin deterioro durante las operaciones mecánicas que van del prensado al sinterizado, es decir durante la expulsión de la matriz y el traslado a la etapa de sinterización. De esta manera se reduce el rechazo de piezas en verde y permite una mayor automatización en la línea de producción.

Cuanto más compleja y delicada es la forma de un compacto, mayor debe ser su resistencia en verde. Si su resistencia en verde es lo suficientemente alta, incluso puede ser mecanizada antes de sinterizarse (por ejemplo pueden hacerse muescas, ranuras y agujeros) [48].

La fuente primaria de la resistencia en verde de un compacto es la unión mecánica por puntos de las partículas metálicas que lo componen. El polvo de hierro que difiere en forma y tamaño de sus partículas, en el área superficial y en el grado de elementos de aleación que contiene desarrolla niveles variables en cuanto a la resistencia en verde. Por ejemplo el polvo de Fe atomizado debido a su forma menos irregular en comparación con el polvo de Fe esponja, proporciona una resistencia en verde inferior [79]. Pero si se dispone de la misma matriz metálica es el tipo de lubricante y la cantidad de éste el que hace variar la resistencia en verde de la mezcla.

Se han realizado diferentes estudios de la influencia que tiene el contenido de lubricante, en una mezcla específica, en la resistencia en verde. Uno de ellos se detalla en la Figura 1.28 dónde se muestra la resistencia en verde de mezclas de polvo (Fe-2%Cu-0,5%C) con diferentes contenidos de lubricante (EBS). Al aumentar la presión de compactación la resistencia en verde de todas las mezclas aumenta. Como era de esperar la mezcla sin lubricante mostró las mayores resistencias en verde en todas las presiones de compactación evaluadas. En cambio al añadir lubricante la resistencia en verde disminuye [80]. A medida que aumenta la cantidad de lubricante en mezcla la resistencia en verde decrece [79, 81, 82].

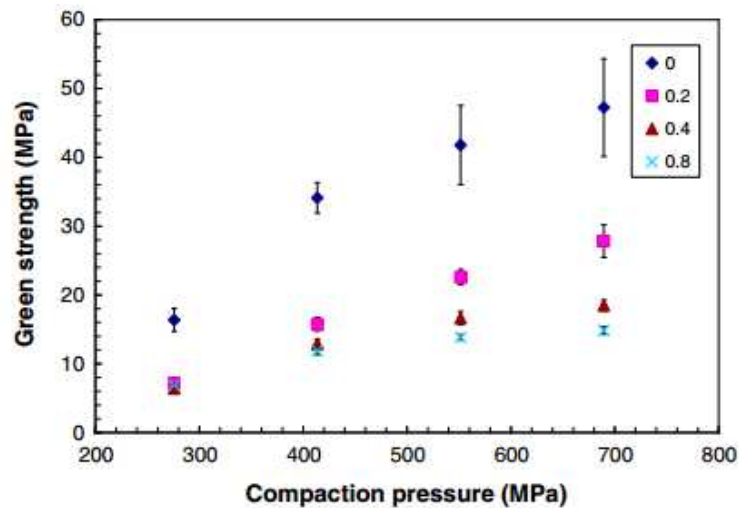


Figura 1.28 Variación de la resistencia en verde con la presión de compactación en mezclas de polvo base (Fe-2%Cu-0,5%C) adicionando diferentes cantidades de EBS (0, 0,2, 0,4 y 0,8 % en peso) [80].

Es ampliamente conocido, que el estearato de Zn aporta menores resistencias en verde que el uso de la cera EBS. Por ejemplo en una mezcla de Fe-2%Cu-0,6%C si se le añade por un lado el 0,75% de lubricante ZnSt y por otro la misma cantidad de lubricante pero en este caso EBS, se obtiene una resistencia en verde (a una densidad de $6,8 \text{ g/cm}^3$) de 8,14 y 10,62 MPa, respectivamente [79]. Aunque la EBS presente mayores resistencias en verde en la producción de piezas geoméricamente muy complejas dicho valor es insuficiente.

Las investigaciones que se llevan a cabo siguiendo las actuales tendencias de desarrollar sistemas lubricantes, en mucho de los casos de naturaleza polimérica, han permitido tomar en consideración el hecho de que se tratan de potenciales candidatos para mejorar la resistencia en verde del compacto. Esto es debido a sus superiores propiedades mecánicas intrínsecas comparadas con los lubricantes convencionales. Como estos compuestos se basan en cadenas macromoleculares pueden formar enlaces más fuertes entre las partículas metálicas. Hay que ir con cierta precaución ya que ciertos materiales poliméricos con elevado peso molecular pueden deteriorar otras propiedades, como la eyección y la compresibilidad de las piezas por su elevada resistencia a cizalla [83].

El estudio de dos polímeros de estructura molecular parecida pero que contenían grupos funcionales con distinta polaridad y diferentes afinidades por las superficies del hierro permitió determinar su influencia en las propiedades en verde de una mezcla de Fe-0,8%C [83]. Ambos tenían un peso molecular alrededor de los 5000 g/mol y los nombraron P-1 (menor carácter polar) y P-2 (mayor carácter polar). Observaron que la resistencia en verde se veía incrementada con el polímero que presentaba mayor carácter polar (P-2), además de que la presión aplicada para alcanzar la densidad en verde deseada se veía significativamente reducida (Figura 1.29). Además, el polímero P-2 reducía bruscamente la resistencia de extracción estática y la energía necesaria para eyectar la pieza de la matriz.

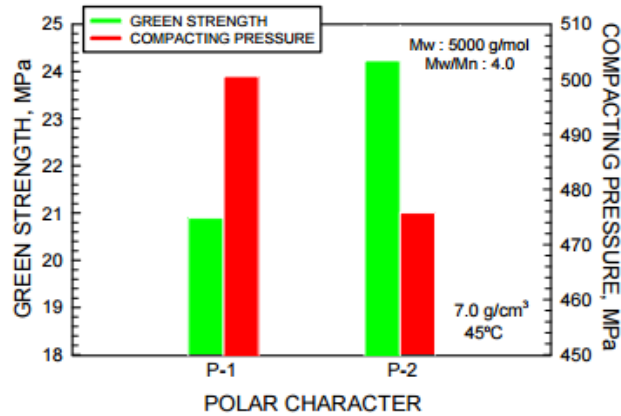


Figura 1.29 Efecto del carácter polar de los grupos funcionales de un polímero destinado a actuar como lubricante en la resistencia en verde (P1>P2) [83].

Los autores de la patente de la referencia 47 [47], desarrollaron un nuevo lubricante cuya formulación era una combinación de un óxido de polietileno (PEO) y un oligómero de amida (Orgasol[®], poliamida comercial) con el objetivo de mejorar las propiedades de la mezcla de base Fe e intentar reducir la cantidad de lubricante a añadir en mezcla. Realizaron dos mezclas, con la siguiente base metálica: Fe esponja y 2% Cu y le añadieron 0,75% de lubricante. En una de ellas añadieron ZnSt y en la otra 80% de Orgasol[®] y 20% de PEO, resultando en una resistencia en verde muy diferentes, de 5,88 MPa y 14,6 MPa, respectivamente. Una vez más los sistemas poliméricos ofrecieron mejores resistencias en verde que los lubricantes convencionales.

1.4.3 Delubricación: etapa previa a la sinterización

Una vez tanto el ligante como el lubricante han cumplido su función principal durante las etapas de mezclado y compactado, lo último que se les pide antes de que las piezas entren en la fase de sinterización es su pronta, fácil y limpia eliminación durante la etapa de delubricación.

La etapa de delubricación se basa en el proceso de descomposición del material orgánico presente en las piezas en verde, mediante el calentamiento de las piezas hasta una temperatura de entre 400-600°C a una velocidad de calentamiento y unas condiciones atmosféricas controladas. Se trata de la etapa previa a la sinterización de las piezas PM (1120-1300°C). El material orgánico ha de ser eficazmente eliminado de la pieza en verde con el fin de ayudar y optimizar la mojabilidad y la difusión atómica de los elementos de aleación en la matriz del polvo base para aportar las propiedades mecánicas deseadas a la pieza final. Desde hace años uno de los desafíos perseguidos por la industria PM ha sido el de reducir la cantidad de lubricante a añadir en mezcla manteniendo intactas las propiedades aportadas al sistema de procesamiento de piezas principalmente para facilitar y favorecer la etapa de delubricación de las mismas [27].

En la Figura 1.30 se detalla un esquema de las secciones y etapas térmicas en los hornos de sinterización de piezas PM. El perfil térmico óptimo de la etapa de delubricación se basa en el calentamiento rápido hasta los 400-500°C y posteriormente un calentamiento lento hasta los 700°C con el fin de ofrecer suficiente tiempo para que el material orgánico ocluido en las piezas metálicas en verde pueda descomponerse paulatinamente. En la realidad, en los

hornos de sinterización de producción, este perfil térmico es inviable ya que no se puede controlar perfectamente el incremento de la temperatura en toda la carga del horno así como tampoco es fácil controlar y modificar la velocidad de calentamiento al inicio de la etapa de pre-calentamiento, además de que la productividad no permite alargar la zona de delubricación.

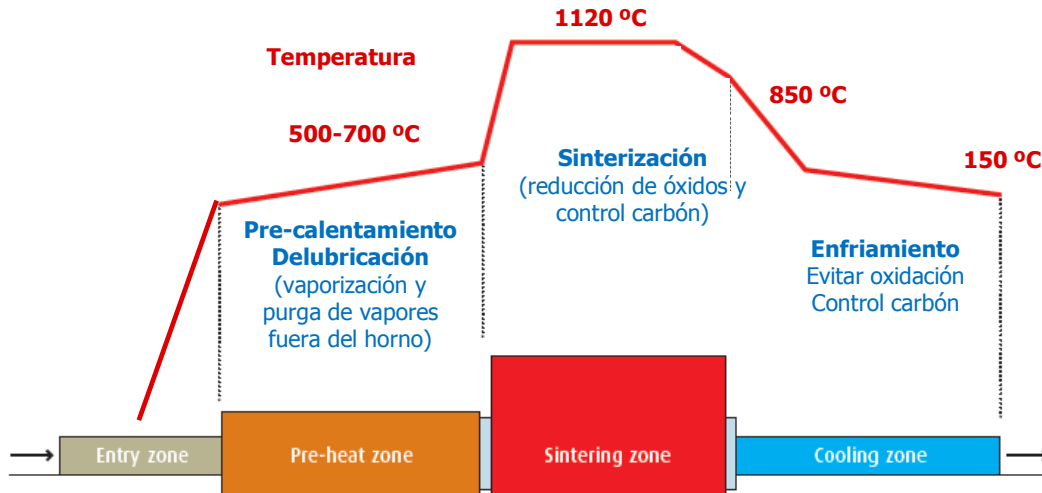


Figura 1.30 Esquema de las etapas en los hornos de sinterización de piezas PM

La clave para asegurar la calidad del proceso de delubricación de una pieza en verde antes de proceder a la etapa de sinterización es identificar o predecir el tiempo requerido para la completa eliminación del lubricante, así como el tipo de productos volátiles emitidos por la descomposición de cada material para evitar tanto problemas medioambientales como problemas en las piezas finales. Por esta razón el diseño óptimo de la etapa de delubricación resultaría en un aumento en la calidad final de las piezas así como una reducción de costes en el mantenimiento de los hornos.

1.4.3.1 Parámetros que afectan la descomposición de un material orgánico en PM

Existen diversos parámetros que afectan la descomposición de los materiales orgánicos, tales como lubricantes y ligantes, y es difícil llegar a la adecuación de todos ellos para obtener un perfil de delubricación perfecto. Estos parámetros son [84]:

- La **velocidad de calentamiento**: afecta la cinética de descomposición de los lubricantes. La descomposición varía de un compuesto orgánico a otro, en función de su enlace químico y la estructura molecular del material (grupos funcionales, radicales, etc.).
- Las **condiciones de la atmósfera** (humedad, contenido en H₂ y agentes oxidantes) y el **flujo de gas**: si ambas condiciones son inadecuadas son los factores que más afectan y que causan la formación de hollín durante la eliminación del compuesto orgánico. El hollín es la deposición de material carbonoso producto de la descomposición del material orgánico en la superficie de la pieza y por el interior de los hornos, como las cintas. La formación de hollín está asociada a la migración o arrastre de los compuestos de degradación del lubricante a la zona caliente del horno, la zona de sinterización (temperaturas de 1120°C a 1300°C).

- El **tipo de lubricante** usado: es ampliamente conocido que los compuestos orgánicos que presentan carga metálica, como los jabones metálicos, son difíciles de descomponer y dejan mayor residuo carbonoso así como óxidos metálicos.
- El **tamaño y forma** de la pieza PM: las piezas PM cuanto más complejas sean y con mayor tamaño pueden provocar un déficit en la conductividad térmica en la delubricación provocando su ralentización o incluso una delubricación incompleta.
- La **densidad en verde**: es un indicador de la porosidad interna de la pieza en verde, si se incrementa la presión para densificar la pieza, los poros sufren una dramática reducción, y como se ha mencionado el canal de evacuación de eliminación del lubricante son los poros, esto provoca un retraso en la iniciación de la descomposición y por lo tanto en la descomposición completa del lubricante.
- La descomposición del material orgánico embebido en las piezas en verde en la etapa previa a la sinterización también dependerá de: la carga (la cantidad de piezas en una placa), la geometría de las piezas, la velocidad de la cinta de sinterización así como del tipo de lubricante y la cantidad de este.

La descomposición de los materiales orgánicos suele seguir una determinada secuencia desde el interior de la pieza en verde. Este proceso sigue los siguientes pasos:

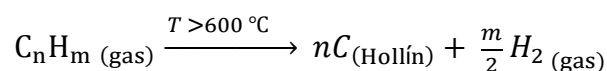
- Fusión del material, que por capilaridad entre los canales de poro puede exudar a la superficie de la pieza formando gotas.
- Formación de vapores por la descomposición del material.
- Si el vapor se ha formado dentro de la pieza, transporte o difusión de éste a través de los poros al exterior de la pieza.
- Los vapores formados de la descomposición del lubricante son barridos por el flujo de gas del horno.

1.4.3.2 Temperatura de descomposición de los materiales orgánicos

Los productos volátiles procedentes de la descomposición del compuesto orgánico que contienen carbono son estables sobre los 600°C. Por encima de esta temperatura los vapores descomponen en carbón y puede depositarse en forma de hollín en las piezas y en las superficies del interior de los hornos. Por lo que es imprescindible que la velocidad de calentamiento sea moderada por tal de completar la vaporización del material orgánico antes de alcanzar la temperatura de formación de hollín y además que el material orgánico presente una descomposición temprana antes o cercana a los 500°C.

Si la velocidad de calentamiento aumenta el análisis de la concentración de vapores durante el calentamiento muestra que la concentración de los picos de los diferentes sub-productos volátiles tiende a moverse a temperaturas más elevadas.

Los compuestos volátiles de la descomposición del material orgánico a una temperatura por encima de los 550°C suelen romperse o descomponer en moléculas de hidrocarburo más pequeñas, y en ausencia de un gas oxidante, estos hidrocarburos son los que forman hollín e H_2 , según la siguiente reacción [85]:



Además, cuando las piezas están expuestas a un alto contenido de monóxido de carbono (CO), alrededor de 18%, el CO gas se transforma en carbón (hollín) y CO_2 según la reacción de Boudouard: $2CO \leftrightarrow C + CO_2$. La velocidad de esta reacción se ve favorecida a

temperaturas entre 500°C y 700 °C y por la catálisis de metales como Fe, Ni o Co e incluso por óxido de zinc, ZnO [86]. Por lo que se convierte en la fuente de carbono principal no deseada en los hornos de sinterización.

El hollín es un polvo fino negro que se forma debido a una incompleta combustión de los hidrocarburos volátiles formados en la descomposición del material orgánico. La formación de hollín superficial (cuando la formación de hollín tiene lugar fuera de la pieza) no afecta a las propiedades mecánicas de las piezas pero genera una decoloración y la aparición de manchas superficiales en la pieza final sinterizada difíciles de eliminar ocasionando un problema estético además de necesitar otra etapa de limpieza al finalizar la sinterización. También fuerza la limpieza general de los hornos de sinterización con mayor asiduidad.

Por otro lado, la contaminación de hollín en el interior de las piezas PM es crítica ya que inhibe el movimiento atómico alrededor de la superficie de las partículas de hierro e impide la formación de cuellos entre partículas durante la sinterización, y este problema sí resulta en un empeoramiento de las propiedades mecánicas de las piezas.

1.4.3.3 Atmosferas de descomposición de los materiales orgánicos

La elección de la atmosfera de sinterización tiene una gran influencia en la delubricación del material orgánico. Se ha de escoger una composición de la atmósfera que sea capaz de reaccionar con los sub-productos volátiles de la descomposición del material orgánico en especies más volátiles y ligeras para facilitar su purga fuera del horno.

No está perfectamente validado cuál es la mejor atmosfera de delubricación: atmosferas oxidantes o humidificadas, atmosferas reductoras o atmosferas secas de hidrógeno.

En la Figura 1.31 se muestra un análisis termogravimétrico (TGA) de la delubricación de una pieza de acero inoxidable en verde con el mismo contenido de lubricante orgánico en diferentes atmósferas [87]. Se muestra que la delubricación en aire es efectiva hasta los 500°C, cuando aumenta la temperatura se produce un incremento de peso causado por la oxidación de la pieza PM. El uso de N₂, parece menos efectivo que el uso de aire hasta los 500°C en cambio más efectivo a partir de dicha temperatura ya que parece inhibirse el incremento de peso causado por la oxidación hasta los 900°C (nitruración del acero inoxidable).

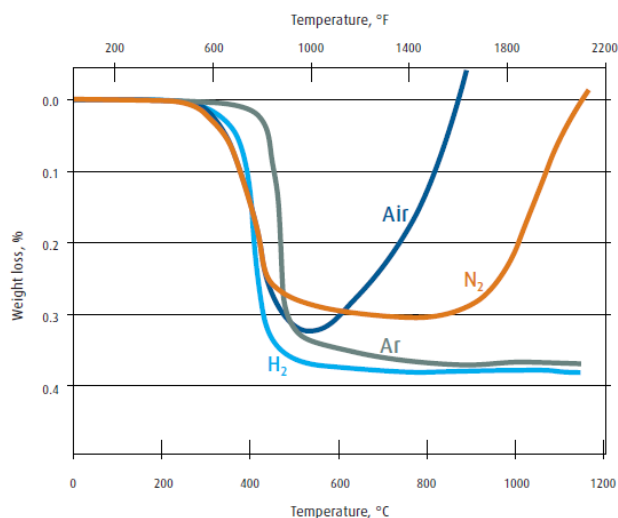


Figura 1.31 Descomposición (% pérdida de peso) durante el calentamiento de una pieza de acero inoxidable con un lubricante orgánico a diferentes atmósferas [87].

La delubricación en Ar (argón) parece ser menos efectiva que el N₂, ya que comienza a temperaturas más tardías, la única diferencia es que no afecta a la pieza en verde por lo que no aumenta el % en peso como en el caso del N₂. Según el análisis de TGA el uso de una atmósfera de H₂ puro promueve una delubricación más adecuada, por lo que las atmósferas reductoras de hidrógeno parecen ofrecer la mejor delubricación de una pieza PM en verde [88].

Phillips [87] investigó que era necesario menos cantidad de H₂ en la atmósfera de delubricación para descomponer la cera EBS (Acrawax[®]) (~15% H₂) que en la delubricación del estearato de Zn (~50% H₂).

Se cree que el efecto positivo del hidrogeno en la delubricación se debe a que se trata de una molécula pequeña capaz de meterse en la porosidad de la pieza en verde e hidrogenar los enlaces C-H de las moléculas de material orgánico; de este modo mejora la volatilización y la eliminación del material orgánico. Además, el H₂, presenta la mayor conductividad térmica entre los diferentes gases favoreciendo la rápida transferencia calorífica en la interfase atmósfera-superficie mejorando la conductividad térmica dentro de la pieza en verde.

Existe mayor controversia en el beneficio que aporta el uso de vapor de agua o humedad en la atmósfera de delubricación (N₂/H₂). Phillips [87] reportó que el uso de humedad en la atmosfera causaba un efecto negativo. Investigó que para un 1% de vapor de agua en la atmósfera de delubricación de una pieza PM con EBS como lubricante, era necesaria la adición de un 30% de H₂ en la atmósfera para completar la delubricación y en cambio en una atmósfera seca se necesitaba la mitad de H₂ alrededor de un 15%. Contrariamente Baum et al. [89] investigaron la delubricación tanto en atmósfera de 95%N₂/5%H₂ húmeda como en seca, y encontraron resultados distintos a los de Phillips, dónde no se apreciaba distinción en la delubricación con ambas atmosferas.

En la industria PM es común utilizar unidades de Burn-off (endogas) con el fin de obtener una atmosfera endotérmica (oxidante) capaz de descomponer los compuestos volátiles formados durante la delubricación. Este tipo de atmosferas se basan en la combustión o quema de hidrocarburos como gas natural (CH₄) o propano (C₃H₈) en una relación aire/gas. Los productos de combustión de dicha reacción suelen ser el 40%vol. N₂ 40%vol. H₂ y el 20%vol. CO. Si se añaden moléculas oxidantes en la atmosfera de delubricación, tales como H₂O (gas) o CO (gas) los productos de la reacción serán gaseosos y se evitará la formación de hollín. El inconveniente de estas atmosferas es que pueden llegar a oxidar la pieza metálica.

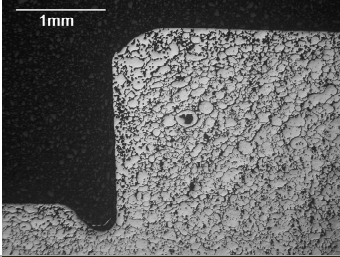


1.4.3.4 Defectos o imperfecciones en la delubricación

Existen un gran número de defectos en las piezas PM sinterizadas causados por una ineficaz y mala delubricación del material orgánico. Se ha mencionado alguno de ellos con anterioridad como la formación de hollín o de residuos formados por óxidos metálicos, pero existen más defectos. Por ejemplo, si la descomposición del material orgánico se realiza a una velocidad de calentamiento muy elevada, la emisión de vapores en el interior de la pieza aumenta rápidamente generando un colapso y una presión interna en los poros de la pieza. Este fenómeno puede provocar grietas, *blisters* o deformaciones en la pieza. Además este riesgo aumenta con el aumento de la densidad en verde, ya que la fracción de poros llenos de material orgánico será mayor. También si la formación de material carbonoso está favorecida (según la reacción de Boudouard), este carbón localizado en el interior de los poros de la

pieza PM puede causar una expansión localizada e incluso causar *blistering*. Contrariamente, un sistema con porosidad abierta favorecerá la delubricación del material orgánico.

En la Tabla 1.10 se muestran algunas imágenes de piezas PM las cuales han sufrido algún defecto causado por una delubricación inapropiada.

Tabla 1.10 Defectos tipo causados por una delubricación inapropiada.

Tipo de defecto	Visualización del defecto
<i>Blistering</i> [90]	
Hollín	
Manchas permanentes	

1.4.3.5 Descomposición térmica de los lubricantes PM convencionales

La descomposición térmica de los lubricantes más usados en la tecnología PM, la cera EBS y el estearato de Zinc (ZnSt), ha sido ampliamente estudiada. Es conocido que el ZnSt tiene una descomposición peor que el lubricante EBS, ya que éste último se trata de un compuesto completamente orgánico y no contiene metales en su estructura que impidan y ralenticen la descomposición de la cadena hidrocarbonada, en cambio los compuestos orgánicos tipo jabones metálicos dejan un residuo normalmente compuesto por óxidos metálicos. Kim et al. [91] observaron que la descomposición de la cera Acrawax era completa a los 360°C en cambio el ZnSt dejaba un residuo del 14% en peso principalmente compuesto por óxido de zinc, ZnO, detectado mediante difracción de rayos X. El ZnO empieza a evaporarse alrededor de los 600°C y al llegar a los 1200°C en atmósfera de $7H_2+93N_2$ desaparece completamente. La sublimación del Zn en zonas de los hornos más frías provoca su condensación y oxidación generando residuos no deseados.

Kawano et al. [92] visualizaron la descomposición de ambos lubricantes (EBS y ZnSt), añadidos en un 1% en peso a una matriz metálica de composición química 97,2% Fe 2% Cu 0,8%grafito y prensadas a 7,0 g/cm³, mediante el uso de una ventana de cuarzo instalada en el horno tubular en atmosfera de N₂, a una velocidad de calentamiento de 25°C/min (sin isoterma para dar más tiempo a la delubricación) hasta los 1130°C. Lo que observaron (Figura 1.32) es que aunque el ZnSt tiene un punto de fusión menor (~20°C) que la EBS no sale a la superficie del compacto en verde hasta alcanzar los 300°C. El ZnSt fundido sale a la superficie de la pieza en forma de gotas. Una vez se llega a los 350°C las gotas incrementan su tamaño. A partir de los 400°C estas gotas de lubricante fundido comienzan a burbujear intensamente hasta que comienza lentamente a volatilizarse y gradualmente desaparecen las enormes gotas formadas por el lubricante fundido (esto sucede a partir de los 450°C). A 800°C queda el residuo del óxido de zinc en la superficie del compacto. En cambio, en el caso de la EBS sale a la superficie en estado fundido ya a los 250°C y una vez en la superficie de la pieza forma pequeñas gotas pero que rápidamente volatilizan generando un humo denso y blanquecino. A partir de 450°C no queda rastro de la EBS en la superficie de la pieza.

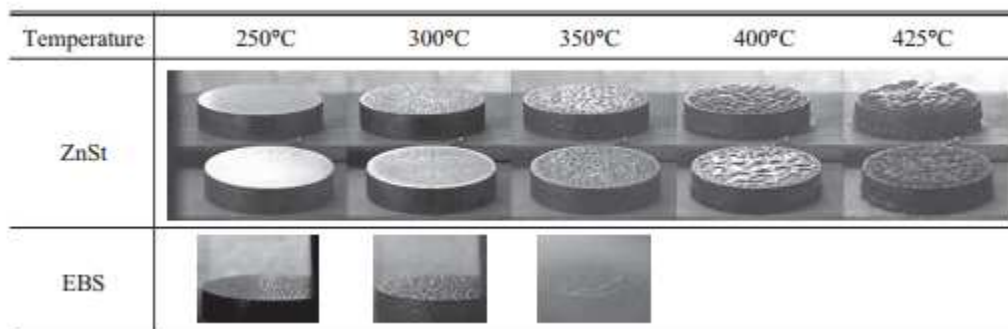


Figura 1.32 Comportamiento de delubricación directamente observado de piezas PM que contienen ZnSt y EBS [92].

Deepak Saha et al. [93] estudiaron los sub-productos emitidos durante la descomposición de la cera EBS (Acrawax[®]) mediante las técnicas FTIR (Infrarrojos con transformada de Fourier) y DUV (ultravioleta profundo). Identificaron que los productos volátiles de descomposición mayoritarios eran el CO₂ e hidrocarburos tales como CH₃, CH₂, así como de mayor peso molecular, siendo C₁₇H₃₆ el mayoritario, y como minoritarios CO, NH₃ y CH₄.

La inapropiada eliminación y descomposición así como la contaminación tanto de las piezas PM como de los hornos de sinterización de los materiales orgánicos compuestos con materiales metálicos han hecho que la actual tendencia en el desarrollo de nuevos materiales orgánicos, tanto lubricantes como ligantes, sea la búsqueda y desarrollo de materiales libres de metales, es decir que su composición sea completamente orgánica y además que tengan un moderado peso molecular para facilitar su descomposición.

1.5 REFERENCIAS

1. EPMA, *Vision 2025 - Future Developments for the European PM Industry*. European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, 2015.
2. J. Capus, *Conference Report: POWDERMET 2016 in Boston, Mass.* Metal Powder Report, 2016. vol. 71 (4): pp. 239-244.
3. S. Berg, L. Alzati, G. Pozzi and S. Fontana. *Powder Manufacturing (1): Benefits from Bonded Mixes for Complex Powder Metallurgy Parts Production*. in *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings 2007*. Toulouse, France.
4. A. Kagawa, K. Fujisawa, H. Suzuki, M. Murakami, K. Yoshioka and H. Hanaoka, *Powder metallurgical binder and powder metallurgical mixed powder*, Patente 5,525,293, Kabushiki Kaisha Kobe Seiko Sho, Kobe, Japan, 1996.
5. C. Schade, M. Marucci and F. Hanejko, *Improved powder performance through binder treatment of premixes*. Fenmo Yejin Jishu (Powder Metallurgy Technology), 2011. vol. 29 (6): pp. 468-473.
6. K. Fujisawa and H. Suzuki, *Binder for powder metallurgy, mixed powder for powder metallurgy and method for producing same*, Patente 7,074,254, Kobe Steel Ltd., Kobe, Japan, 2006.
7. H. Rumpf, *The strength of granules and agglomerates*. Agglomeration, ed. Interscience. 1962, New York.
8. W. Pietsch. *Pressure agglomeration-state of the art*. in *Proc. 2nd Int. Symp. on Agglomeration 77* 1977. New York.
9. S.-J. Park and M.-K. Seo, *Interface science and composites*. 1st ed. Vol. 18. 2011: Academic Press. 852.
10. W.B. Pietsch, *Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment*. 2008: John Wiley & Sons.
11. P. Somasundaran, *Encyclopedia of surface and colloid science*. Vol. 2. 2006: CRC press.
12. U.F. Engstrom, *Homogeneous iron based powder mixtures free of segregation*, Patente 4,483,905, Höganäs AB, 1984.
13. S. Luk and A. Lawrence, *Powder metallurgy lubricant composition and methods for using same*, Patente 5,518,639, Hoeganaes Corporation, 1996.
14. F.J. Semel, *Iron-based powder mixtures*, Patente 4,834,800, Hoeganaes Corporation, 1989.
15. D.L. Hammond, *Composition for powder metallurgy*, Patente 7,192,464, Apex Advanced Technologies, LLC, 2007.
16. P. Knutsson, P.-O. Larsson and H. Vidarsson, *Metallurgical powder composition*, Patente 7,682,558, Höganäs AB, 2010.

17. Mats Larsson, Åsa AHLIN, Maria Ramstedt and H. Vidarsson, *Iron-based powder composition comprising a combination of binder-lubricants and preparation of the powder composition* Patente WO 2005/061157 A1, Höganäs AB, 2005.
18. M. Larsson, K. Olsson and H. Vidarsson, *Metal powder composition*, Patente 8,992,659, Höganäs AB, 2015.
19. M. Ramstedt and P. Knutsson, *Metal powder composition including a bonding binder/lubricant*, Patente 7,247,187, Höganäs AB, 2007.
20. M. Rosen and L.K. Hall, *Glyceryl monostearate plastic lubricants*, Patente 4,363,891, Glyco Inc., 1982.
21. F.J. Semel and S. Luk, *Iron-based powder mixtures containing binder-lubricant*, Patente 5,298,055, Hoeganaes Corporation, 1994.
22. H.G. Rutz and S. Luk, *Method of making a sintered metal component*, Patente 5,154,881, Hoeganaes Corporation, 1992.
23. S. Luk, *Iron-based powder compositions containing green strength enhancing lubricants*, Patente 5,498,267, Hoeganaes Corporation, 1996.
24. Z. Tan, S. Li, X. Xu, O. Litström, L. Chen, P. Skoglund and X. Zhang. *Improve the consistency of components by using an improved bonded mix*. in *World Congress PM2014* 2014. Orlando, USA.
25. S. Nishida and S. Furutab. *Property of New SEGLESS that is Segregation-free Steel Powder Mixture for Warm Compaction*. in *Powder Metallurgy World Congress 2006*. Busan, Korea.
26. F.J. Clauss, *Solid lubricants and self-lubricating solids*. 2012: Academic Press Inc.
27. A. Simchi, *Effects of lubrication procedure on the consolidation, sintering and microstructural features of powder compacts*. *Materials & design*, 2003. vol. 24 (8): pp. 585-594.
28. H. Vidarsson, *Lubricant combination and process for the preparation thereof*, Patente 6,413,919, Höganäs AB, 2002.
29. W. James, K. Narasimhan and F. Han. *Warm compaction and warm-die compaction of ferrous PM materials*. in *PM-13 International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy for Automotive and Engineering Industries, Precision and Additive Manufacturing in Pune, India* 2013.
30. T. Pieczonka, J. Kazior, M. Nykiel and M. Hebda. *Lubrication and delubrication of Alumix 431 Grade Powder*. in *Euro PM2011 Congress and Exhibition* 2011. Barcelona.
31. A. Kao and M. Koczak, *Mixing and compacting behavior of ferrous powders*. *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, 1980. vol. 16 (2): pp. 105-121.
32. Y. C. Lin, Y.Q. Lin and K.X. Huang, *Effect of Lubricant on Powder Properties and Compacting Performance of Iron and Stainless Steel Powders*. *Journal of materials science and engineering*, 2001. vol. 33: pp. 223-232.

33. G. Poszmik and S.H. Luk, *Binder treated products for higher densities and better precision*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2003 (3): pp. 3-33.
34. C. Schade, P. Sokolowski and K. McQuaig. *Improved Lubricant System for Enhanced Premix Performance*. in *EuroPM 2013 Congress and Exhibition 2013*. Göteborg.
35. A. Ahlin, A. Ahlqvist and O. Litström. *Newly Developed Lubricants for High Performance Metal Powder Mixes*. in *EuroPM2008 congress and Exhibition 2008*. Mannheim, Alemania.
36. M. Larsson, S. Allroth, M. Dahlberg and P. Knutsson, *Selection of Lubricants and Mixes for Efficient Production of High Performance PM Components*. Proceedings of Euro PM2013, Gothenburg, Sweden, 2013.
37. R.T. Warzel III, *Stainless Steel Mixes with Improved Performance*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials compiled by RA Chernakoff and WB James, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2014: pp. 49-61.
38. K. McQuaig, C. Schade and P. Sokolowski. *Development of a Lubricant System for Improved Performance of Premixes*. in *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials 2013*. Chicago, USA.
39. <http://blachfordcs.com/products-services/powdered-metal-lubricants/>. Blachford – Chemical Specialties. 03/04/2017].
40. D.L. Hammond, *Lubricant system for use in powdered metals*, Patente US 6,679,935 B2, APEX Advanced Technologies, LLC 2004.
41. V. Paris, S. St-Laurent, R.T.M. Powders and Y. Thomas. *Key Advantages of High Performance Lubricants for the Manufacturing of Powder Metallurgy Parts*. in *Proceedings of the 2014 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Orlando, USA.
42. H. Suzuki, S. Nishida and T. Fujiura, *Newly developed Iron-based Powder Mixture, high-density SEGLESS, for high density compaction*. Kobelco Technology Review, 2011: pp. 24-29.
43. A. Ahlin, A. Ahlqvist, P.-O. Larsson and N. Solimnjad, *Lubricant for powder metallurgical compositions*, 7,993,429, Höganäs AB, 2011.
44. G. Poszmik and K.S. Narasimhan, *Segregation-free premixes for increased productivity and improved performance*. Materials science forum, 2007. vol. 534-536: pp. 313-316.
45. *National Institute for Occupational Safety NIOSH: pocket guide to chemical hazards*. 2000: DIANE Publishing.
46. R.H.G. Perry, D.W. MALONEY, O. James and D.W.G. ED Robert H Perry, *Sistemas sólido-sólido y líquido-líquido*, in *Manual del ingeniero químico*. 2001, McGraw-Hill. p. 3-21.
47. M. Ramstedt, *Lubricant powder for powder metallurgy*, Patente US 6,511,945 B1, Höganäs AB, 2003.
48. *Höganäs Handbook of Sintered Components*. Properties of materials and powders. Vol. 2. 2013: Höganäs AB.
49. J.W. Carson and B.H. Pittenger, *Bulk properties of powders*, in *Powder metal technologies and applications*. 1998, ASM Handbook. p. 287-301.

50. S. Luk, *Iron-based metallurgical compositions containing flow agents and methods for using same*, Patente 5,782,954, Hoeganaes Corporation, 1998.
51. A. Johan and V. Hilmar, *Powder composition comprising aggregates of iron powder and additives and a flow agent and a process for its preparation* Patente WO 01/17716 A1, Höganäs AB, 2001.
52. Y. Thomas, V. Paris and S. St-Laurent, *Lubricant for powder metallurgy and metal powder compositions containing said lubricant*, Patente US 2015/0068361 A1, 2015.
53. N. Solimnjad, *Powder metallurgical composition comprising carbon black as flow enhancing agent* Patente WO 2006/004530, Höganäs AB, 2006.
54. Y. Ozaki, S. Uenosono and K. Ogura, *Method of making iron-based powder composition for powder metallurgy excellent in flow ability and compactibility*, Kawasaki Steel Corporation, Kobe, Japan, 2000.
55. F.J. Semel and S. Luk, *Method for preparing binder-treated metallurgical powders containing an organic lubricant*, Patente US 5,256,185 A, Hoeganaes Corporation, 1993.
56. A. Bergkvist, *Stainless Steel powders for high density metallurgy and particulate technology*. MPIF, Princeton NJ, 2001. vol. 3: pp. 3-251 a 253-262.
57. Erhard Klar and C.B. Thompson, *Powder Treatments and Lubrication*, in *Powder metal technologies and applications*. 1998, ASM Handbook. p. 752.
58. H.N. Trejo, *Física II. Un Enfoque Constructivista*. 2007: Pearson Educación.
59. R.M. German, *Powder Metallurgy Science*. 1997, Princeton New Jersey, USA: Metal Powder Industries Federation, MPIF.
60. S. Turenne, C. Godere and Y. Thomas, *Effect of temperature on the behaviour of lubricants during powder compaction*. Powder metallurgy, 2000. vol. 43 (2): pp. 139-142.
61. Y. Thomas, S. Pelletier and J.M. McCall, *Advances in powder metallurgy and particulate materials*, ed. J.J.O.a.J. H.Reinshagen. Vol. 2. 1998: Princeton, NJ, MPIF.
62. Y. Thomas, S. St-Laurent and V. Paris. *Behavior of conventional and new PM lubricants as a function of processing parameters*. in *Proceedings of Euro PM2011 Conference, Barcelona, Spain, October 9-12, 2011* 2011.
63. S. Turenne, C. Godère and Y. Thomas, *Evaluation of friction conditions in powder compaction for admixed and die wall lubrication*. Powder metallurgy, 1999. vol. 42 (3): pp. 263-268.
64. N. Solimanjad, M. Larsson and A. Höganäs. *Tribological properties of lubricants used in PM process*. in *EuroPM 2005*. Praga.
65. R. Mallender, C. Dangerfield and D. Coleman, *The variation of coefficient of friction with temperature and compaction variables for iron powder stearate-lubricated systems*. Powder metallurgy, 1974. vol. 17 (34): pp. 288-301.

66. U. Klemm, D. Sobek and E. Forster, *Evaluation of New Types of Lubricants by an Instrumented Compacting Tool*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993. vol. 2: pp. 51-61.
67. Y. Thomas, F. Bernier, S. St Laurent and V. Paris. *Effect of Lubricant Particle Size Distribution on the Processing and Properties of P/M Ferrous Parts*. in *EuroPM 2013 Congress and Exhibition 2013*. Gothenburg, Suecia.
68. V. Paris, Y. Thomas and S. St-Laurent. *High Performance Lubricants for Conventional Medium Density Compaction*. in *2012 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition 2012*. Yokohama, Japón.
69. A. Griffo, A. Marszalek and R. German, *Statistical analysis of lubricant particle size effect on ferrous P/M alloys*. International journal of powder metallurgy, 1998. vol. 34 (5): pp. 55-65.
70. H. Suzuki and M. Lutheran. *Study of various lubricants for P/M ferrous materials*. in *1998 International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials 1999*. Las Vegas, NV.
71. A. Simichi and A.A. Nojoomi, *Warm compaction of metallic powders*, in *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*, I. Chang and Y. Zhao, Editors. 2013, Elsevier. p. 86-108.
72. M. Rahman, A. Ariffin, S. Nor and H. Rahman, *Powder material parameters establishment through warm forming route*. Materials & design, 2011. vol. 32 (1): pp. 264-271.
73. T.L. Ngai, Y.-h. Kuang and Y.-y. Li, *Warm Compaction Forming of a Binder-Treated Fe-Base Material*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007. vol. 14 (5): pp. 77-81.
74. Y.Y. Li, T. L. Ngai and W.S. Lin, *Effects of lubricant's friction coefficient on warm compaction powder metallurgy*. Transactions Metallurgy Society, 2005. vol. 19 (1): pp. 14-17.
75. Y. Thomas, S. Pelletier, S. St-Laurent and L. Tremblay, *Lubricated ferrous powder compositions for cold and warm pressing applications*, Patente 6,140,278, National Research Council of Canada, 2000.
76. P. Angelo and R. Subramanian, *Powder metallurgy: science, technology and applications*. 2008: PHI Learning Pvt. Ltd.
77. S. St-Laurent and F. Chagnon, *Influence of powder mix formulation on green and sintered properties of warm pressed specimens*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2001 (3): pp. 3-64.
78. A.I. Lawrence, S.H. Luk and J.A. Hamill. *A performance comparison of current P/M lubricants and routes to improvement*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials--1997*. 1997. Chicago, IL, USA.
79. A.B. Backensto. *Effect of lubricants on the properties of copper-tin powders and compacts*. in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 2* 1990. Pittsburgh, Pensilvania.
80. R.K. Enneti, A. Lusin, S. Kumar, R.M. German and S.V. Atre, *Effects of lubricant on green strength, compressibility and ejection of parts in die compaction process*. Powder technology, 2013. vol. 233: pp. 22-29.

81. W.V. Knoop. *Effect of the type of lubricant on green strength*. in 1993 *International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials*; 1993. Nashville.
82. S. Nor, M. Rahman, F. Tarlochan, B. Shahida and A. Ariffin, *The effect of lubrication in reducing net friction in warm powder compaction process*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. vol. 207 (1): pp. 118-124.
83. L. Tremblay, F. Chagnon and Y. Thomas, *Enhancing green strength of P/M materials*. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2001 (3): pp. 3-129.
84. D. Saha and D. Apelian, *Control strategy for de-lubrication of P/M compacts*. *International journal of powder metallurgy*, 2002. vol. 38 (3): pp. 71-79.
85. Z.Z. Fang, *Sintering of advanced materials*. *Fundamentals and processes*, ed. W.p.i. materials. 2010: Elsevier.
86. A. Höganäs, *Höganäs Iron Powder Handbook*. Höganäs (Sweden), 1957. vol. 1962.
87. M. Phillips, *Understanding parameters for removal of lubricants from P/M tool steels and stainless steels to improve quality*. *Industrial Heating(USA)*, 1993. vol. 60 (5): pp. 37-40.
88. M. Phillips and P. Pourtalet, *Optimizing N₂/H₂ atmospheres for PM lubricant removal*. *Industrial Heating*, 1992: pp. 35-38.
89. M. Baum, R. Becker, A. Lappas, J. Moss, D. Apelian, D. Saha and V. Kapinus, *Lubricant pyrolysis during sintering of powder metallurgy compacts*. *Metallurgical and materials transactions B*, 2004. vol. 35 (2): pp. 381-392.
90. S. Yousefli, *Analyzing the causes of blistering in sintered iron parts: a case study in the Iran powder metallurgy complex*. *Powder Metallurgy Progress*, 2011. vol. 11 (1-2): pp. 149-152.
91. H. Kim, J. CY, S. Kim, Y. Lee and S. DS, *Effects of the decomposition residue of compound additive on resintering behavior*. *Nuclear Engineering and Technology*, 2002. vol. 34 (4): pp. 323-330.
92. T. KAWANO, T. ONO and Y. OZAKI, *Analysis of Dewaxing Behavior of Iron Powder Compacts Based on a Direct Observation of Decomposing Lubricant During Sintering in a Furnace*. 2011, JFE Technical Report.
93. D. Saha, M.M. Baum and D. Apelian, *Mechanism of de-lubrication during sintering: Reaction kinetics and decomposition stages*. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2001 (5): pp. 5-82.

Capítulo 2

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 MOTIVACIÓN.....	71
2.2 OBJETIVOS.....	72

2.1 MOTIVACIÓN

Hasta hace pocos años el estudio de los materiales orgánicos usados en el procesado de piezas sinterizadas ha gozado de interés, principalmente porque es el único componente de la mezcla que no forma parte de la pieza final, es decir que no aporta propiedades al componente sinterizado, sin embargo, es esencial para la etapa de compactación. La única estrategia llevada a cabo de forma generalizada ha sido la reducción de la cantidad de material orgánico en mezcla, de tal manera que ofrezca la lubricación necesaria durante la compactación y una rápida eliminación (sin residuos asociados) durante la primera etapa de la sinterización.

Esta falta de especialización y adecuación de los materiales orgánicos para ser usados en pulvimetalurgia (PM), ha hecho que el sector dependiese de productos diseñados para industrias del sector agroalimentario, farmacéutico, plástico o incluso cosmético. Esta realidad representa una enorme desventaja por la falta de especialización e investigación de los productos óptimos para el sector de las empresas productoras de piezas sinterizadas. Esta situación ha sido parcialmente solventada por parte de los productores de polvo de acero con la salida al mercado de premezclas (*premixes*). Se trata de mezclas metálicas de polvo base y elementos de aleación "ready to press" que contienen aditivos orgánicos en su composición. Estos aditivos han sido específicamente diseñados y patentados, por lo que son parte del *know-how* de estas empresas. Dicha situación provoca que los fabricantes de piezas sinterizadas tengan una mayor dependencia de los proveedores de polvo además de estar supeditados a los costes que aplican a cada producto propio.

Los materiales orgánicos usados en PM se basan en aditivos fungibles dentro del proceso pulvimetalúrgico por lo que su uso es de vital importancia pero es necesario que se eliminen adecuadamente en la etapa térmica previa a la sinterización con el fin de evitar interacciones adversas en las propiedades de la pieza durante la formación de los cuellos de sinterización. No obstante, estos materiales presentan dos funciones diferenciadas en el proceso PM. Por un lado su aplicación como **ligante** que se usa básicamente para mantener unidos los componentes de la mezcla que tienen densidades y tamaños de partícula diferentes y evitar así su segregación y volatilización tras el mezclado. Y por otro lado su uso como **lubricante**, cuya función principal es la de facilitar la eyección de la matriz de prensado las piezas en verde que han sido prensadas. Ambos materiales orgánicos, aún teniendo funciones muy específicas dentro del proceso PM, se les exige que presenten un alto rendimiento, es decir que ligen y lubriquen eficientemente y que además no modifiquen y mejoren en la medida de lo posible las propiedades y características de la mezcla metálica de la que forman parte, tales como la densidad aparente o la fluidez de la mezcla. Esta compleja y prolongada interacción establecida por ambos materiales orgánicos a lo largo de todo el proceso, desde la etapa de mezclado hasta la sinterización, dificulta la implementación de nuevos materiales orgánicos en la línea de producción ya que previamente hay que estudiar en profundidad el comportamiento que ofrecen no solo en mezcla sino en la vida útil de la matricería, en la etapa de eliminación, etc. Son tantos los requisitos que han de cumplir dichos materiales orgánicos en relación con la cantidad usada que su cambio o modificación en producción no es obvio y requiere de estudios detallados y seguimientos estrictos.

Dada la muy inferior densidad de estos productos orgánicos comparada con el polvo metálico es importante y necesario reducir al máximo el contenido de estos materiales orgánicos en el proceso con el fin de maximizar la densidad del compacto y con ello las propiedades de la

pieza sinterizada. El problema surge de la falta de metodología de ensayo para caracterizar y evaluar estos materiales además del limitado conocimiento sobre los criterios y características que ha de ofrecer tanto el lubricante como el ligante. Por este motivo, una optimización de estos productos así como de las cantidades adicionadas puede resultar beneficiosa en el incremento de la homogeneidad y reproducibilidad del procesado de piezas. Asimismo se podría obtener una reducción de la fuerza de eyección de las piezas prensadas lo que conllevaría a una mejora en la productividad de las piezas PM finales. En consecuencia, se conseguirían procesos de producción más robustos, con una reducción del coste global y una mayor competitividad del producto dentro del mercado del sinterizado, además de una mayor desvinculación de los proveedores de polvo debido a la actual necesidad de recurrir a la compra de premezclas específicas.

2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral se ha basado en **la determinación de las características y las propiedades de diferentes materiales orgánicos necesarias para su implementación eficazmente como lubricantes y ligantes en la producción de aceros sinterizados**. Ambos materiales han de presentar propiedades específicas y adecuadas para cada una de las funciones que han de desempeñar, además de favorecer y no obstaculizar el conjunto de propiedades de la mezcla PM junto con las etapas del proceso global de fabricación de la pieza final.

Para poder alcanzar este objetivo se han establecido unos hitos que constituirán las etapas necesarias de avance que denominamos objetivos intermedios cuya importancia es clave para el éxito global de la presente investigación, y se dividen de la siguiente manera:

- **Selección, síntesis y caracterización de un ligante propio diseñado especialmente para su posterior adecuación en el proceso PM global a escala laboratorio.** La síntesis propia del ligante constituirá un **proceso clave** en la optimización y eficiencia para la obtención de resultados competitivos y diferenciadores en la comparación con otras empresas del sector. Para ello se deberá realizar una evaluación exhaustiva de las propiedades ofrecidas por diferentes materiales orgánicos comúnmente usados en mezclas PM, además del estudio de estrategias de su incorporación en mezcla, su efecto principal en las propiedades fundamentales de la mezcla durante el proceso PM y su interacción con otros aditivos adicionados en la misma.
- **Establecer un protocolo de caracterización de los lubricantes usados en PM** mediante el estudio comparativo de la capacidad lubricativa que muestran los lubricantes convencionales, tales como el estearato de zinc o la cera (N,N'-etilen bisestearamida), frente a lubricantes específicamente seleccionados y novedosos principalmente en la etapa de compactación, además de la evaluación de la influencia en su incorporación en las distintas etapas del proceso pulvimetalúrgico.

Capítulo 3

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	75
3.2 MATERIALES.....	76
3.2.1 POLVOS BASE FE	76
3.2.2 ELEMENTOS DE ALEACIÓN	77
3.2.3 ADITIVOS INORGÁNICOS	78
3.2.4 ADITIVOS ORGÁNICOS	78
3.3 SÍNTESIS DEL LIGANTE.....	80
3.3.1 MATERIALES	80
3.3.2 MONTAJE DEL REACTOR	80
3.3.3 CONDICIONES DE REACCIÓN.....	82
3.3.3.1 Metodología usada en la síntesis del ligante.....	82
3.3.3.2 Evaluación de la progresión de la reacción.....	83
3.3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL LIGANTE.....	83
3.3.4.1 Acidez final	83
3.3.4.2 Índice de Saponificación.....	83
3.3.4.3 Contenido teórico de mono- y di-glicérido.....	84
3.3.4.4 Riqueza del producto	85
3.3.4.5 Punto de fusión	85
3.3.4.6 Contenido de humedad y materia volátil.....	86
3.3.4.7 Viscosidad.....	86
3.3.5 PROCESADO Y TRANSFORMACIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO	87
3.3.5.1 Escamado	87
3.3.5.2 Micronizado.....	88
3.4 OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE.....	88
3.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO.....	89
3.5.1 ANÁLISIS TÉRMICO	89
3.5.2 ENSAYO A COMPRESIÓN	89

3.5.2.1 Ensayo del comportamiento reológico de la erucamida y del sistema lubricante-ligante.....	91
3.5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS LUBRICANTES PRENSADOS MEDIANTE AFM	91
3.5.4 ANÁLISIS TÉRMICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO.....	93
3.6 OBTENCIÓN DEL COMPACTO EN VERDE	94
3.6.1 MEZCLADO DE LOS COMPONENTES	94
3.6.1.1 Caracterización de la mezcla por SEM.....	96
3.6.1.2 Caracterización de las propiedades de la mezcla.....	96
3.6.2 ETAPA DE COMPACTACIÓN.....	100
3.6.2.1 Compactación uniaxial de acción simple	101
3.6.2.2 Compactación uniaxial con doble efecto	101
3.6.2.3 Caracterización de las piezas en verde	102
3.7 OBTENCIÓN DE COMPACTOS SINTERIZADOS CON MNS.....	106
3.8 REFERENCIAS.....	107

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la consecución de los objetivos planteados, se ha llevado a cabo el proceso experimental esquematizado en el diagrama de flujo de la Figura 3.1. En él, se distinguen tres partes de trabajo cuyo desarrollo ha sido posible a través del empleo de diferentes técnicas de caracterización.

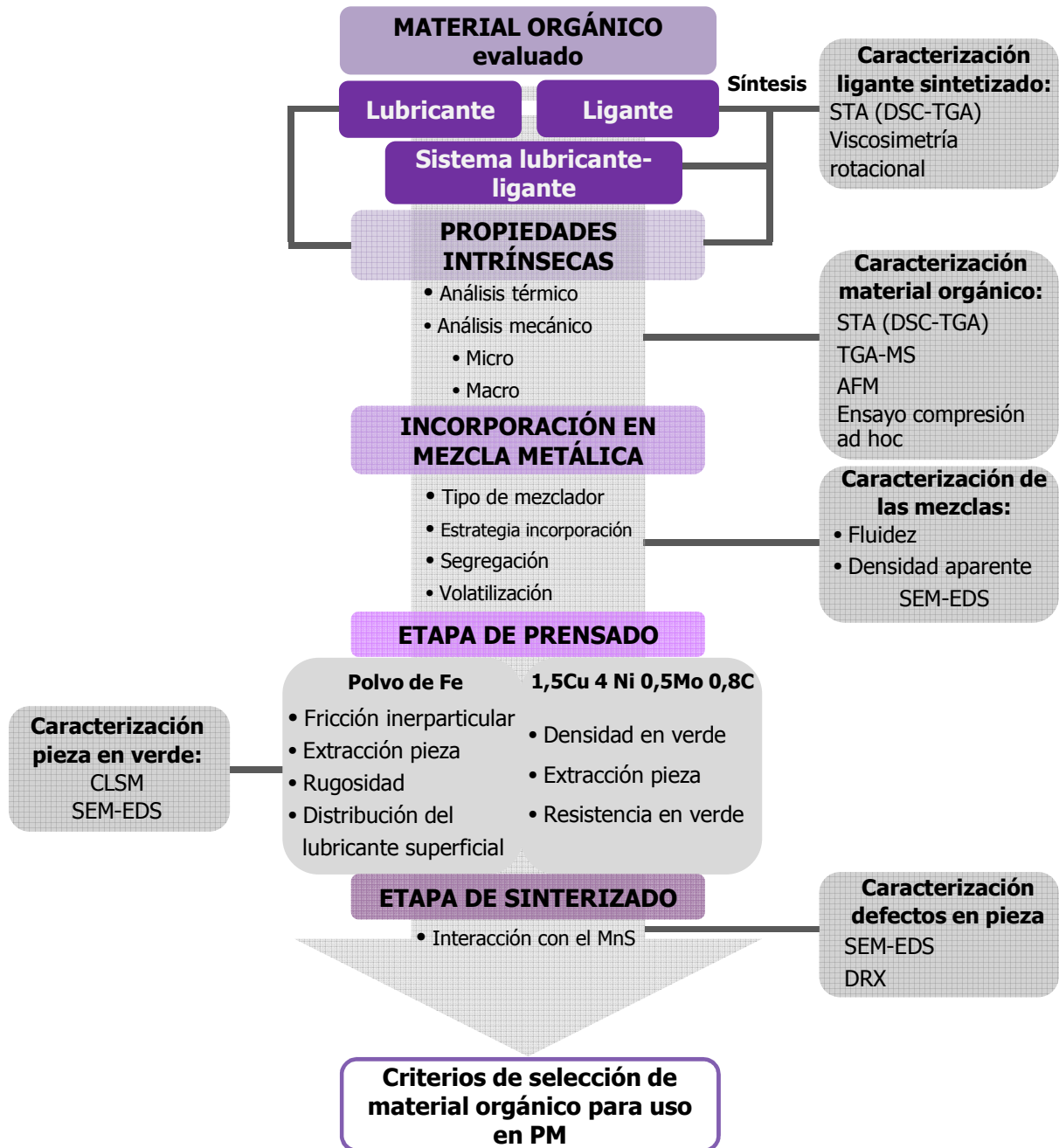


Figura 3.1 Esquema general del procedimiento experimental seguido.

En la **primera parte** se basa en la evaluación y caracterización de distintos tipos de los materiales orgánicos que van a ser estudiados en la presente tesis. En el caso del ligante una vez escogido el compuesto orgánico ideal para desempeñar las funciones principales del ligante, se procede a su síntesis a escala de laboratorio y se caracterizan detalladamente sus propiedades fisicoquímicas, así como su interacción con el MnS en la etapa previa a la sinterización.

En la **segunda parte** se detalla la metodología de estudio seguida para la evaluación de los materiales orgánicos seleccionados con anterioridad, y se divide en tres fases:

- La primera fase concierne al estudio directo de las propiedades intrínsecas de la distinta tipología de materiales orgánicos seleccionados así como la caracterización de las propiedades tanto térmicas, tales como los puntos de fusión y la descomposición térmica de los materiales, como mecánicas a nivel micro y macroscópico).
- La segunda fase describe la optimización de la etapa de mezclado con dichos materiales así como la caracterización de la homogeneidad y de las propiedades de las mezclas aportadas por los materiales orgánicos estudiados.
- Finalmente, la tercera fase se basa en el estudio de la interacción de los diferentes materiales orgánicos en la etapa de prensado cuando son mezclados con polvo de Fe para evaluar el efecto y el comportamiento de dichos materiales en la reducción tanto de las fuerzas de fricción ocasionadas durante el prensado como de las propiedades de expulsión de las piezas en verde. Además se evaluaron el conjunto de propiedades que ofrecen al ser mezclados en una mezcla convencional en el proceso pulvimetalúrgico.

En la **tercera parte** se establecen los criterios de selección de material orgánico para uso en PM gracias a los estudios anteriores. Este hecho permite formular una composición específica mezclando los diferentes materiales orgánicos previamente optimizados para obtener un sistema lubricante-ligante propio. Una vez diseñado y obtenido se lleva a cabo la misma metodología de trabajo anteriormente descrita.

3.2 MATERIALES

A continuación se detallan todos los materiales utilizados en la presente tesis, clasificándolos en polvos base Fe, elementos de aleación (EA), aditivos inorgánicos y orgánicos (lubricantes y ligantes).

La composición química seleccionada para usar en el conjunto de las mezclas desarrolladas de la presente tesis ha sido la siguiente: **1,5 %Cu 0,5% Mo 4% Ni 0,8% grafito el resto Fe**. Dentro del contexto de aceros sinterizados de baja aleación esta composición se engloba dentro de las más aleadas con un 6% en elementos de aleación

3.2.1 Polvos base Fe

Las mezclas base Fe de este trabajo se han llevado a cabo utilizando los polvos base Fe descritos de manera generalizada en la Tabla 3.1 y en la Tabla 3.2 se detallan sus principales características.

Tabla 3.1 Descripción de los polvos base Fe usados en este trabajo.

Polvos base Fe				
Polvo	Nombre comercial	Descripción	Función	Proveedor
Fe	ATOMET 1001E	Polvos de Fe atomizados en agua	Producción de piezas de elevada ρ	QMP
Fe	ANCORSTEEL 1000			Höganäs AB
Fe-1,5Mo	ASTALOY Mo	Polvo de Fe prealeado con Mo (Fe-1,5%Mo) atomizado en agua	Producción de piezas alta templabilidad	Höganäs AB

Tabla 3.2 Propiedades de los polvos de Fe proporcionados por el fabricante.

Características	ATOMET 1001E	ANCORSTEEL 1000	ASTALOY Mo
Composición (% en peso)	Fe	Fe	Fe-1,5% Mo
Fluidez (s/50g)	24,4	25,6	25,0
Densidad aparente (g/cm ³)	2,94	2,97	2,97
Densidad en verde (600 MPa)	7,13	7,14	7,10
Resistencia en verde (N/mm ²)	18,9	18,0	-
C-O %	<0,01-0,07	<0,01-0,11	<0,01-0,08
Nomenclatura usada	Polvo base Fe	Polvo base Fe	como EA (0,5%Mo)

En la presente tesis se ha utilizado de manera indistinta ambos polvos de Fe descritos anteriormente (ATOMET 1001E y ANCORSTEEL 1000) ya que se usan como contratipos en la línea de producción.

3.2.2 Elementos de aleación

Los elementos de aleación Cu y Ni, con una pureza del 99,7% y 99,9% respectivamente, se adicionan en forma elemental. En la siguiente tabla (Tabla 3.3) se recogen algunas de sus propiedades proporcionadas por sus proveedores.

Tabla 3.3 Descripción de los elementos de aleación y sus propiedades usados en este trabajo.

Polvos elementos de aleación		
Características	Cu	Ni
Nombre comercial	W-100 M/A	Ni powder T123
Proveedor	Pometon	Ampere System Iber
Granulometría (%)	>106 μm --- (1,8) >45 μm --- (32,7) <45 μm ---(65,5)	4,20 μm (100)
Pureza (%)	99,7	99,9
C-O %	x-0,11	0,03-0,06
Densidad aparente (g/cm³)	2,30	2,08

3.2.3 Aditivos inorgánicos

Los dos principales aditivos inorgánicos, grafito (C) y sulfuro de manganeso (MnS) presentan las siguientes características que se recopilan en la siguiente tabla (Tabla 3.4):

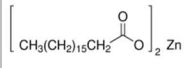
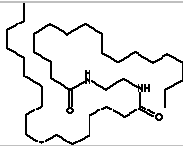
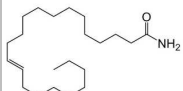
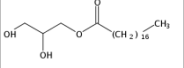
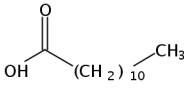
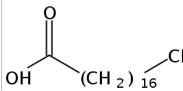
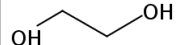
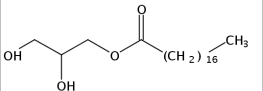
Tabla 3.4 Descripción de los aditivos inorgánicos y sus propiedades usados en este trabajo.

Aditivos inorgánicos		
Características	Grafito	Sulfuro de manganeso
Nombre comercial	TIRMEZ PG44 Natural graphite	KayaAma Magnis 250
Proveedor	IMERYS Graphite&Carbon	Pometon
Granulometría	d ₁₀ = 6,0 μm d ₅₀ = 16,6 μm d ₉₀ = 38,9 μm	d ₅₀ = 6,3 μm d ₉₀ = 24,1 μm
Composición y Pureza (%)	Cenizas (800°C)=3,69% Humedad=0,06%	64,5 %Mn 35,3 %S
C-O %	97-x	x-0,1
Nomenclatura usada	Grafito o C	MnS

3.2.4 Aditivos orgánicos

En este trabajo se han utilizado una variedad de compuestos orgánicos, algunos de los cuales se utilizan en producción habitualmente y otros se han incorporado en el transcurso de esta investigación. Todos ellos se recogen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Descripción de los aditivos orgánicos y sus propiedades usados en este trabajo.

Aditivos orgánicos					
Lubricantes	Estearato de Zinc	Cera N,N-etilen bis-esteramida	Lubricante específico para PM	Erucamida	Mono-estearato de glicerol
Proveedor	Hebron S.A.	Münzing microtech	-	TCI Co., Ltd	AMES S.A.
Estructura molecular			Mezcla base amida (libre de metales)		
Familia orgánica	Jabón metálico	Cera sintética (bis-amida)	Mezcla productos orgánicos	Amida grasa	Mono-Glicérido
Pureza	Ácido libre= < 1% Humedad= < 1%	Ácido libre= < 5 mg KOH/g	Mezcla productos orgánicos	>85%	Descripción en capítulo 5
Tamaño de partícula	< 75 µm	d ₁₀ = 1,52 µm d ₅₀ = 8,86 µm d ₉₀ = 25,4 µm	d ₅₀ < 40 µm	Cribado < 100 µm	Cribado < 100 µm
Punto de fusión °C	118-122	143-150	>100	79-85	Descripción en capítulo 5
Nombre usado	ZnSt	Cera o EBS	Lube PM	Erucamida	GMS
Ligantes	Ácido láurico	Ácido esteárico	Etilenglicol	Mono-estearato de glicerol	
Proveedor	Panreac Química S.L.U	Hebron S.A.	Panreac Química S.L.U	AMES S.A.	
Estructura molecular					
Familia orgánica	Ácido graso	Ácido graso	Diol	Mono-Glicérido	
Composición o Pureza (%)	99	65%esteárico 35%palmítico	99	Descripción en capítulo 5	
Tamaño de partícula	gránulos	escamas	líquido	Escamas o Cribado < 100 µm	
Punto de fusión (°C)	43-45	67-70	-	Descripción en capítulo 5	
Nomenclatura usada	Ac.Lau	AcSt+Pal	EG	GMS	

3.3 SÍNTESIS DEL LIGANTE

3.3.1 Materiales

Para la síntesis realizada a escala laboratorio con el fin de obtener el compuesto ligante seleccionado, en este caso el mono-estearato de glicerol (GMS), se han necesitado los materiales que se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Materiales usados en la síntesis del ligante (GMS).

Función	Producto	Nº CAS	Proveedor	Pureza	Relación de adición
Reactivos: ácido / base	Ácido esteárico Mezcla (Ac.St+Pal)	57-11-4	Hebron S.A.	65%esteárico 35%palmítico	1:1,05
	Ácido esteárico puro (AcSt) (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)		Panreac Química S.L.U	98% PS	
	Glicerina (C ₃ H ₈ O ₃)	56-81-5	Panreac Química S.L.U	99%	
Catalizador ácido	Ácido acético glacial (CH ₃ COOH)	64-19-7	Panreac Química S.L.U	99,5%	0,2% en peso vs reactivo ácido
Reductor / acidificante	Boro hidruro de sodio (NaBH ₄)	16940-66-2	Lanxess	-	200 ppm
	Ácido hipofosforoso (H ₃ PO ₂)	6303-21-5	Ricardo Molina S.A.U	-	50% en agua

3.3.2 Montaje del reactor

Una vez conocida la reacción de síntesis del ligante que se quiere estudiar, y sabiendo cuáles son las condiciones de reacción más importantes; el diseño del sistema de reacción debe asegurar el control de dichas condiciones y el correcto desarrollo de la reacción. A tal efecto se ha diseñado un sistema de reacción dotado de agitación, sonda de control de temperatura, entrada de gas inerte (nitrógeno), sistema de destilación y sistema de calefacción del sistema de reacción. En la Figura 3.2 se muestra el esquema del montaje de reacción usado y en la Tabla 3.7 se detalla cada uno de los elementos numerados en el esquema del montaje de reacción.

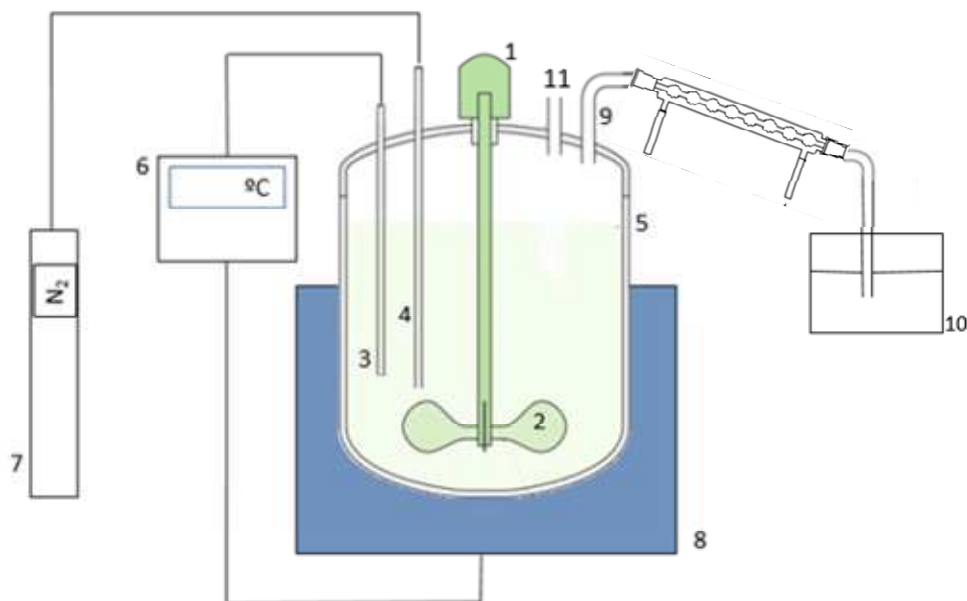


Figura 3.2 Esquema del montaje de reacción usado en la síntesis del ligante GMS.

Tabla 3.7 Cada uno de los elementos numerados en el montaje de reacción (la Figura 3.2).

Elemento numerado en el montaje	Descripción del elemento
1	Motor de agitación
2	Pala de agitación
3	Sensor de temperatura
4	Borboteador de nitrógeno
5	Reactor de vidrio de 5 bocas
6	Controlador de temperatura
7	Bombona de nitrógeno seco (Abelló Linde S.A.)
8	Manta calefactora
9	Refrigerante
10	Colector de H ₂ O destilada de la reacción
11	Toma de muestras

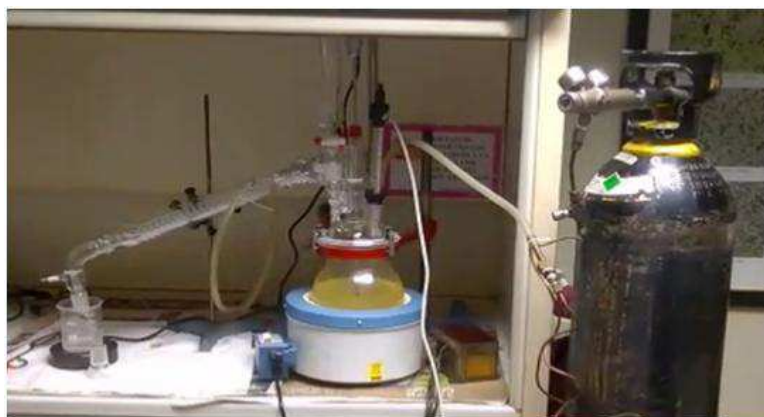


Figura 3.3 Imagen del equipo de reacción usado en este trabajo.

3.3.3 Condiciones de reacción

El tipo de reacción requerida para obtener el ligante seleccionado se basa en una reacción de esterificación. La reacción tiene lugar entre un ácido orgánico carboxílico (en este caso un ácido graso) y un alcohol (la glicerina) para obtener el éster deseado (mono-estearato de glicerol) y agua, tal y como se detalla en el esquema de la Figura 3.4.

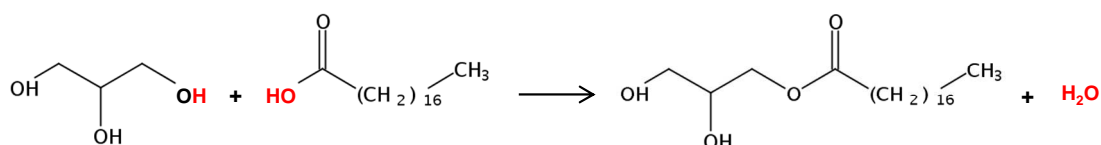


Figura 3.4 Esquema de la reacción de esterificación para la obtención del ligante.

3.3.3.1 Metodología usada en la síntesis del ligante

En este apartado se detalla el procedimiento seguido para llevar a cabo la síntesis del ligante, GMS, mediante una reacción de esterificación. A continuación se detallan cada uno de los pasos seguidos:

- Adición al balón de reacción el ácido graso reaccionante, y se aumenta la temperatura hasta fundir el reactivo.
- Una vez fundido se agita a 100 rpm (agitador de varilla Heidolph RZR-1) y se hace pasar una corriente de N_2 (1,2 bares) dentro del medio de reacción. Es necesario el borboteo de N_2 en la reacción con el fin de desplazar las moléculas de O_2 presentes en el medio para evitar una posible oxidación del producto.
- Se añaden 200 ppm de borohidruro de sodio (NaBH_4) al sistema. Este producto actúa como agente reductor evitando así la oxidación del producto y por tanto blanqueándolo.
- Se adiciona el catalizador ácido, que se trata de un 0,2% en peso de ácido acético glacial respecto al ácido reaccionante.
- Incremento de la temperatura a 90-100°C.
- Adición de un 0,4% en peso de ácido hipofosforoso (H_3PO_2) al 50% en agua, respecto al reactivo ácido. Se usa para acidificar más el medio.
- Mantenemos la mezcla de reacción durante 60 minutos, para su homogeneización.
- Adición de la glicerina mediante un embudo de adición, a un flujo de 0,9-1 ml/min.

- Una vez ha sido añadida la glicerina al medio, se incrementa la temperatura a 160°C.
- Una vez comienza la reacción de esterificación, se destila el agua generada en la reacción.
- La reacción finaliza cuando llegamos a obtener la acidez residual deseada.

3.3.3.2 Evaluación de la progresión de la reacción.

Durante la reacción de esterificación se van realizando tomas de muestra del sistema a cada tiempo especificado, en este caso cada hora, para evaluar el avance de ésta mediante la determinación del índice de acidez. Se realiza la toma de muestra del medio de reacción mediante el uso de una pipeta Pasteur y se añade rápidamente en un erlenmeyer antes de que solidifique en la pipeta. Se pesa la cantidad de muestra que va a ser evaluada, se añade una pequeña cantidad de IPA (isopropanol) y se calienta en una placa calefactora. Esto se realiza para conseguir disolver el producto de reacción para poder valorar la acidez mediante una valoración ácido-base usando una disolución de NaOH al 0,1M y fenolftaleína al 0,1% en etanol como indicador. En cada muestreo el producto se valora 3 veces. De esta manera se caracteriza la progresión o el avance de la reacción conociendo la cantidad de reactivo ácido que ha reaccionado, sabiendo la acidez inicial de éste (mg KOH/g muestra), a cada tiempo evaluado. En la ecuación 3.1 se detalla el cálculo del índice de acidez:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{ml NaOH} \times N \times 56,1}{\text{peso muestra}} \quad (3.1)$$

donde ml de NaOH corresponde al volumen de solución NaOH gastado en la valoración, N es la normalidad de la solución de NaOH y 56,1 es el peso molecular del hidróxido potásico (KOH).

3.3.4 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas del ligante

El análisis de algunas de las características físicas y químicas de las grasas o los glicéridos tales como el índice de acidez residual y el de saponificación o el punto de fusión es necesario ya que de ellas derivan sus propiedades.

3.3.4.1 Acidez final

La evaluación de la acidez final del producto se realiza de la misma manera descrita con anterioridad en la evaluación de la progresión de la reacción. Pero para el cálculo de la acidez final de cada uno de los productos se ha de tener en cuenta las sustancias ácidas añadidas en el sistema de reacción, cómo el catalizador ácido (ácido acético) y el ácido hipofosforoso (al 50% en agua), para determinar el ácido esteárico no reaccionado.

3.3.4.2 Índice de Saponificación

La Saponificación es la reacción de una grasa que reacciona con un álcali (NaOH o KOH) para obtener jabón y glicerina.

El índice de saponificación es la cantidad en mg de un álcali (NaOH o KOH) que se necesita para saponificar 1 gramo de grasa. Las unidades usadas son mg KOH/g muestra. Este parámetro es una medida para calcular el peso molecular promedio de todos los ácidos grasos presentes en el producto. No es una medida exacta del peso molecular ya que pueden

reaccionar tanto los glicéridos presentes en el producto como los ácidos grasos no reaccionados, por lo que es necesario restar el valor de índice de acidez obtenido previamente.

Procedimiento para determinar el índice de saponificación [1]:

Para el correcto desarrollo de la analítica es necesaria la realización de una prueba en blanco que servirá de referencia. Dicha prueba consiste en realizar el procedimiento descrito a continuación sin la adición de muestra problema:

- Pesarse en un matraz de 50 ml entre 1 y 2 g de producto sintetizado y añadir 25 ml de la solución alcohólica de KOH 0,5N, previamente preparada y con el factor analizado, con pipeta aforada.
- La mezcla de reacción se lleva a reflujo sobre los 100°C con agitación magnética durante 1 hora.
- Posteriormente, se realiza una valoración ácido-base para determinar la cantidad de KOH que resta sin reaccionar, mediante la titración con HCl 0,5N para la correcta determinación del punto final de la valoración se requiere la adición de fenolftaleína como indicador. La desaparición del color rosado indica el punto final.

Este procedimiento se realiza por triplicado.

A continuación, en la ecuación 3.2 se muestra el cálculo del índice de saponificación expresado en mgKOH/g de muestra.

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{(V_b - V) \times N \times 56,1}{\text{peso muestra}} - \text{índice de acidez} \quad (3.2)$$

Siendo V_b volumen de HCl 0,5N gastado en la valoración del blanco, V volumen de HCl 0,5N gastado en la valoración de la muestra, 56,1 (g/mol) el peso molecular de la KOH y N la normalidad de la solución de NaOH.

3.3.4.3 Contenido teórico de mono- y di-glicérido

Para la determinación del contenido teórico de la proporción de mono- (GMS) y di- (GDS) glicérido en el producto de reacción final en todos los lotes sintetizados se ha de tener en cuenta el tipo de reactivo ácido usado, su peso molecular y el índice de saponificación teóricos que darían en cada caso (si el contenido fuese 100% GMS o GDS) (Tabla 3.8).

Tabla 3.8 Peso molecular de los reactivos ácidos usados en la síntesis del ligante y el índice de saponificación teórico de ambos si el producto fuese GMS o GDS.

		Reactivos usados en la reacción del ligante	
		Ac.St+Pal (Lote 1-4)	Ac.St (Lote 5)
Peso molecular teórico (g/mol)		274,2	284,4
Índice de saponificación teórico (mgKOH/gmuestra)	GMS (mono-)	161,1	156,5
	GDS (di-)	185,6	179,6

Procedimiento seguido en el cálculo de la proporción mono-/di- en el producto:

- A partir de la acidez libre final determinada en cada uno de los productos sintetizados (restando la acidez aportada por los catalizadores de la reacción) y los gramos finales de producto obtenido en el reactor se calculan los gramos de ácido esteárico (reactivo) que han reaccionado con la glicerina en cada uno de los lotes.

Suponiendo que el compuesto tri- (GTS) no se forma en el medio de reacción, hay que determinar qué proporción del total de ácido esteárico reaccionado corresponde a mono- (GMS) y cuánto a di- (GDS).

- Para ello y teniendo en cuenta el índice de saponificación experimental de cada uno de los lotes, se realiza una iteración mediante una hipótesis inicial sabiendo que ha reaccionado un mayor número de moléculas de ácido en forma de GMS, por lo que se inicia la iteración suponiendo una proporción 90/10 de GMS/GDS.
- Se itera la concentración inicial hipotetizada de GMS teniendo en cuenta que la concentración de GDS es de (100-[GMS]), hasta que el valor de la suma de los correspondientes índices de saponificación de GMS y GDS (calculados a partir de sus concentraciones iteradas) sea el valor del índice de saponificación experimental determinado.

3.3.4.4 Riqueza del producto

A partir de los resultados obtenidos de la proporción de GMS/GDS en cada uno de los productos sintetizados mediante el cálculo iterativo anterior, se determinan los gramos totales de ambos (GMS y GDS) en cada uno de los productos y la suma de ambas cantidades dividido por los gramos totales de producto envasado da como resultado la riqueza o el rendimiento de cada una de las reacciones, tal y como se detalla en la ecuación 3.3.

$$\% \text{ riqueza} = \frac{g \text{ GMS} + g \text{ GDS}}{g \text{ producto final}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.3.4.5 Punto de fusión

La evaluación de los puntos de fusión de todos y cada uno de los productos sintetizados se realizó mediante análisis térmico utilizando un equipo de Análisis Térmico Simultáneo (STA) modelo 409 PC Netzsch. Los ligantes sintetizados se sometieron a un ciclo de calentamiento-enfriamiento con el fin de hallar diferencias entre los picos endotérmicos de fusión y los picos exotérmicos de solidificación. En la Tabla 3.9 se detallan las condiciones del análisis térmico.

Tabla 3.9 Condiciones y parámetros usados en el análisis térmico (ciclo calentamiento-enfriamiento) de cada uno de los ligantes sintetizados.

Parámetros del análisis térmico	Ciclo térmico calentamiento-enfriamiento	
	Calentamiento	Enfriamiento
Rango de temperaturas (°C)	25-100	100-40
Velocidad de calentamiento y enfriamiento (°C/min)	5	2,3
Atmósfera del ensayo	N ₂	
Caudal de la atmósfera (ml/min)	60	
Masa ensayada (mg)	5,0-5,2	
Tipo de crisoles usados	Al (40 µl)	

3.3.4.6 Contenido de humedad y materia volátil

Para la determinación del contenido de humedad y volátiles, es decir, materiales considerados impurezas en el ligante sintetizado ya que proceden de una ineficaz eliminación del medio de reacción y del agua producida en la reacción de esterificación, se ha utilizado el procedimiento descrito en la orden del BOE nº167 aprobada el 14 de julio de 1977 dónde se establecen los Métodos Oficiales de Análisis de Aceites y Grasas [1]. El procedimiento se basa en desecar previamente una cápsula en estufa a 105 °C y enfriada en un desecador. A continuación se pesa, con una exactitud mínima de 1 mg, una cantidad aproximada de 2 a 5 g de muestra y se coloca en la estufa previamente regulada a 105°C durante 30 min. Finalmente, se extrae y se enfría en desecador y a continuación se pesa. Este tratamiento se repite en operaciones sucesivas hasta que la diferencia entre la pesada inicial y la posterior al ensayo no exceda del 0,05%. En la ecuación (3.4) se detalla el cálculo del contenido en humedad y volátiles en el producto sintetizado.

$$\% \text{ de humedad y materia volátil} = \frac{P_a - P_f}{P_m} \times 100 \quad (3.4)$$

donde P_a es el peso, en gramos, de la cápsula con el material orgánico, P_f es el peso, en gramos, de la cápsula y el material orgánico al dar por terminada la desecación y P_m el peso, en gramos, de la muestra.

3.3.4.7 Viscosidad

Con el fin de determinar la viscosidad del ligante se utilizó un viscosímetro rotacional de cono-placa, llamado RST-CSP Rheometer de Brookfield cuyo funcionamiento se basa en la generación de cizalla en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo (α) entre ambos muy pequeño. Los husillos tipo cónico, (en la Figura 3.5 se muestra un esquema) se usan preferiblemente ya que generan una velocidad de cizalla uniforme en toda la muestra.

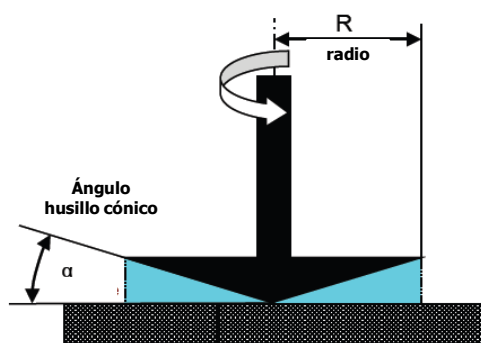


Figura 3.5 Esquema de un husillo cónico.

Previamente al inicio del ensayo se ha de fundir el material orgánico (ligante) que va a ser evaluado, se pre-calienta el plato del reómetro y se adiciona la cantidad de material que va a ser evaluada preestablecida por el tipo de husillo usado. En la Tabla 3.10 se detallan las condiciones y variables del ensayo. Se realizan dos ensayos variando el rango de temperaturas y fijando la velocidad de cizalla del husillo, a dos velocidades distintas, para obtener la viscosidad en mPa·s.

Tabla 3.10 Condiciones y variables usadas en la determinación de la viscosidad del ligante.

Parámetros y condiciones del ensayo de viscosidad	
Rango de temperaturas (°C)	75-95
Velocidad del husillo (rpm)	500 y 1000
Volumen de material (ml)	0,5
Referencia del husillo usado	cone RCT-50-1 $\alpha = 1^\circ$ $R = 25,0 \text{ mm}$

3.3.5 Procesado y transformación del material orgánico

3.3.5.1 Escamado

Una vez el producto ha sido sintetizado completamente es necesario procesarlo para obtener un tamaño de partícula manipulable por lo que se procede a descargar el producto del reactor en estado líquido poco a poco sobre una plancha de aluminio y se deja secar para su posterior escamado. Este proceso se lleva a cabo con el objetivo de obtener una morfología y un tamaño de partícula, lo suficientemente correcta para su posterior utilización. En la Figura 3.6 se muestra el proceso de escamado que se realiza después de cada síntesis del ligante.

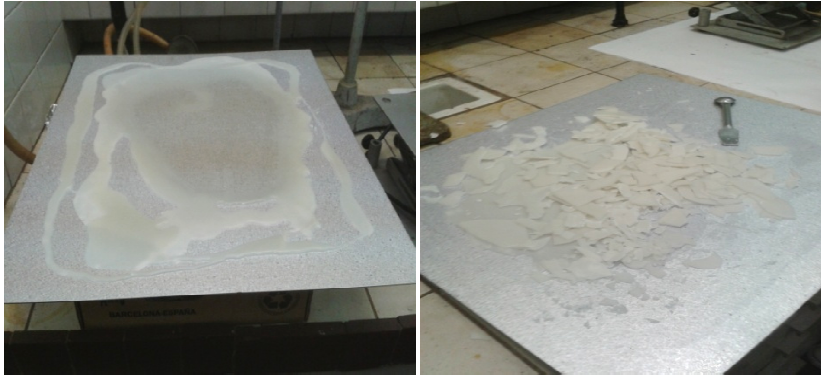


Figura 3.6 Escamado de los ligantes sintetizados.

3.3.5.2 Micronizado

Como ya se ha mencionado anteriormente es muy importante la manera de adicionar el material orgánico, tanto el ligante como el lubricante, en la mezcla metálica. Por esta razón, se llevó a cabo una micronización del producto sintetizado mediante un molino ultracentrífugo (modelo ZM200 de RETSCH), a 100.000 rpm y en N_2 líquido como refrigerante, para conseguir reducir y esferificar el tamaño de partícula. Este procesado se realizó en el Centro Tecnológico LEITAT. En la Figura 3.7 se muestra una imagen del GMS escamado (izquierda) y del mismo micronizado (derecha).



Figura 3.7 GMS escamado (izquierda) y GMS micronizado (derecha).

La micronización del producto orgánico no resultó ofrecer una distribución granulométrica homogénea, probablemente causado por el tipo de material procesado ya que se tratan de materiales muy blandos y con bajo punto de fusión. El uso de tanta energía para moler el material, provoca un aumento repentino de la temperatura en el núcleo del equipo, así como una insuficiente refrigeración, reblandeciendo y aglomerando el producto. Y como se puede ver en la Figura 3.7 (imagen derecha) el GMS micronizado, contenía grumos de material aglomerado superiores a 1 mm, por lo que se necesitó a posteriori una etapa de cribaje para conseguir tamaños de partícula inferiores a las 100 micras.

Este procedimiento se realizó para la reducción del tamaño de partícula tanto del ligante sintetizado (GMS), el lubricante erucamida y el sistema lubricante-ligante.

3.4 OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE

Con el objetivo de obtener una mezcla íntima y homogénea de los componentes y la cantidad de los mismos seleccionados para formar parte del Sistema lubricante-ligante (**60EBS-30Eruc-10GMS**) desarrollado en la presente tesis se llevó a cabo un mezclado de alta

intensidad. Para ello se usó el reactor orgánico de 2 L usado para la síntesis del GMS y se adicionaron las proporciones de cada uno de los componentes del sistema lubricante-ligante optimizado y se aumentó la temperatura entre 150-155°C, por encima de la temperatura de fusión del componente con el punto de fusión más elevado que en este caso es la cera, EBS (140-145°C). Durante el proceso de mezclado se usó la agitación mecánica (agitador de varilla Heidolph RZR-1) a 550 rpm y se añadió un flujo de N₂ en la mezcla para evitar posibles oxidaciones del producto.

Una vez se funden los componentes del sistema en el reactor se mezclan durante 15 min. Después se para el flujo de N₂ y la agitación y se procede a la escamación del producto y a su micronización (mismo procedimiento que el descrito con anterioridad) para obtener un tamaño de partícula más idóneo y poder usarse como lubricante en una mezcla para PM. El sistema lubricante-ligante micronizado se criba por debajo de las 100 µm antes de ser incorporado a la mezcla.

3.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO

3.5.1 Análisis térmico

Para la evaluación de los puntos de fusión de todos y cada uno de los componentes puros que forman parte del sistema lubricante-ligante y también del mismo se llevó a cabo un análisis térmico de cada uno de ellos usando un equipo de Análisis Térmico Simultaneo (STA) modelo 409 PC Netzsch. En la Tabla 3.11 se detallan las condiciones usadas en dicho análisis térmico.

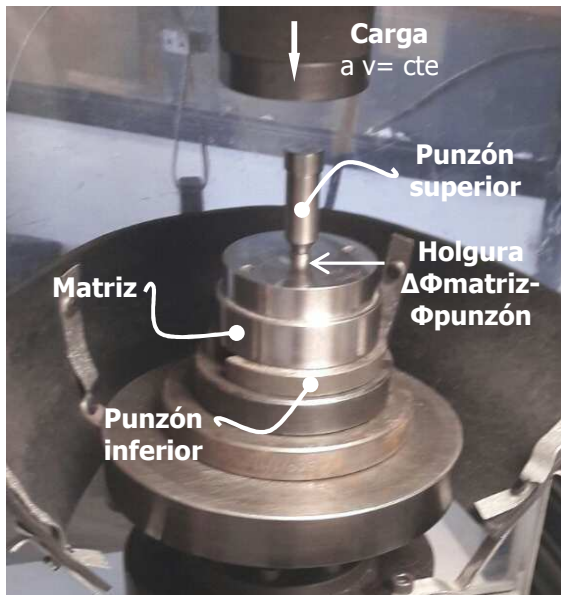
Tabla 3.11 Parámetros usados en el análisis térmico del sistema lubricante-ligante y sus componentes puros.

Parámetros del análisis térmico	
Rango de temperaturas (°C)	30-180
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5
Atmósfera del ensayo	N ₂
Masa ensayada (mg)	5,0
Tipo de crisoles usados	Al (40 µl)

3.5.2 Ensayo a compresión

Para el estudio del comportamiento de los lubricantes estudiados bajo la acción de una fuerza a compresión se utilizó el montaje mostrado en la Figura 3.8 (izquierda) y en la tabla de la Figura 3.8 (derecha) se especifican las características dimensionales del utillaje empleado. Las medidas de los diámetros de los punzones y de la matriz usada en el ensayo se realizaron mediante el uso de una máquina de tres coordenadas (Mitutoyo STRATO-APEX7106) con el fin de determinar las dimensiones de manera precisa. En la Tabla 3.12 se detallan los parámetros fijados en el estudio. Los ensayos de compresión se llevaron a cabo en un tensómetro (AG-IS SHIMADZU) equipado con una célula de carga de 100 kN en la parte superior (con una

precisión de medición de la fuerza a compresión de +/- 0,5% del valor obtenido). Una vez colocada la cantidad de material lubricante que va a ser evaluado se inicia el ensayo con la velocidad de aplicación de la carga a compresión preestablecida inicialmente y se van registrando los valores de fuerza surgidos en el material en función del desplazamiento del punzón. Finalmente, el ensayo cesa cuando la célula de carga alcanza los 90 kN de fuerza. De este modo podemos extraer una curva carga-desplazamiento del punzón superior característica del comportamiento ofrecido por cada lubricante estudiado a las condiciones de presión y temperatura ensayadas mediante el software TRAPEZIUM2. Para alcanzar la temperatura deseada en la matriz, ésta se equipó con una camisa calefactora (resistencia eléctrica) con controlador de temperatura.



Características del utillaje	
Φ punzón superior 1 (mm)	11,982
Φ punzón inferior (mm)	11,982
Φ matriz (mm)	12,001
Holgura $\Delta \Phi_{\text{punzón sup 1}} - \Phi_{\text{matriz}}$ (mm)	0,019
Sección anular 1 (mm ²)	0,358
Φ punzón superior 2 (mm)	11,500
Holgura $\Delta \Phi_{\text{punzón sup 2}} - \Phi_{\text{matriz}}$ (mm)	0,50
Sección anular 2 (mm ²)	9,25

Figura 3.8 Esquema del montaje del útil usado en el ensayo a compresión de los lubricantes (izquierda) y tabla de las características dimensionales del utillaje usado en dicho ensayo (derecha).

Tabla 3.12 Parámetros y condiciones usados en la compactación de los lubricantes

Parámetros y condiciones del ensayo a compresión de los lubricantes			
Masa de lubricante ensayado (g)	0,4		
Cámara de la matriz (mm)	7,10 mm		
Límite de carga aplicada en el ensayo (kN / MPa)	90 / 825		
Temperatura ensayada (°C)	T ^a ambiente	40	60
Velocidad de aplicación de la carga (mm/min)	1 y 10		

3.5.2.1 Ensayo del comportamiento reológico de la erucamida y del sistema lubricante-ligante

Debido a las propiedades deslizantes y de desplazamiento observadas por alguno de los lubricantes estudiados bajo las condiciones del ensayo a compresión anteriormente descrito, además de la dificultad de conseguir un equipo que permita analizar el comportamiento de los lubricantes sólidos usados en PM, se realiza un ensayo adhoc para determinar la capacidad de fluir y por tanto la resistencia a cizalla que presentan dichos lubricantes basándose en el cálculo teórico de la viscosidad aparente de dichos materiales mediante los fundamentos teóricos de la reometría capilar. Para la realización del ensayo se utiliza el mismo útil a compresión mostrado en la Figura 3.8 y se determina el comportamiento reológico de los lubricantes que hayan mostrado "fluidez", entendiéndola como la capacidad que presenta el material a desplazarse migrando desde su posición inicial (en la cavidad de la matriz) hasta la salida de la matriz al aplicar una fuerza específica. En la Tabla 3.13 se detallan los parámetros usados en el ensayo para determinar la reología de los lubricantes.

Tabla 3.13 Variables y parámetros usados en el estudio del comportamiento reológico de los lubricantes que ofrecieron un comportamiento deslizante en el ensayo anterior.

Parámetros y condiciones del ensayo a compresión de los lubricantes	
Masa de lubricante ensayado (g)	0,4
Cámara de la matriz (mm)	7,10 mm
Límite de carga aplicada en el ensayo (kN / MPa)	90 / 825
Temperatura ensayada (°C)	T ^a ambiente
Sección anular o holgura usada (mm ²)	0,358 y 9,25
Velocidad de aplicación de la carga (mm/min)	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10 - 15

A partir de las curvas carga-desplazamiento obtenidas en cada una de las velocidades de aplicación de carga a compresión sobre los lubricantes estudiados y usando las ecuaciones de dinámica de fluidos (Hagen-Poiseuille) se consigue calcular la "viscosidad aparente" (poise) o fluidez del lubricante estudiado en función de la velocidad de corte aplicada (s^{-1}). Llegados a este punto es factible la extrapolación del comportamiento migratorio esperado (a la superficie del compacto en verde) que muestren dichos lubricantes durante la compactación en el proceso PM.

3.5.3 Caracterización de las propiedades viscoelásticas de los lubricantes prensados mediante AFM

La determinación de las propiedades nanomecánicas intrínsecas de los distintos lubricantes evaluados se llevó a cabo mediante el uso de la técnica de microscopia de fuerzas atómicas

(AFM) con el equipo Veeco Dimension 3100 AFM head con un controlador Nanoscope IVa (Bruker).

La preparación de las muestras para la caracterización por AFM de cada uno de los lubricantes evaluados formados por partículas orgánicas sólidas se efectuó conformando una probeta en forma de disco mediante el prensado de cada material a una presión de 30 kN en una matriz de 12 mm de diámetro alcanzando un espesor de las probetas de 1 mm (Figura 3.9).



Figura 3.9 Tipo de probeta conformada para el análisis por AFM de las propiedades nanomecánicas de cada lubricante evaluado.

El análisis de las propiedades nanomecánicas realizado a los diferentes lubricantes mediante AFM se basa en la medida directa de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra en función de la distancia entre ellas (el resultado son las llamadas curvas de fuerza-distancia como la mostrada en la Figura 3.10). Para ello se acerca la punta a la muestra y se va separando poco a poco midiendo la fuerza mediante la deflexión de la micropalanca. Obteniendo el perfil de cada una de las curvas fuerza-distancia de los lubricantes evaluados se obtienen las propiedades nanomecánicas de cada uno de ellos.

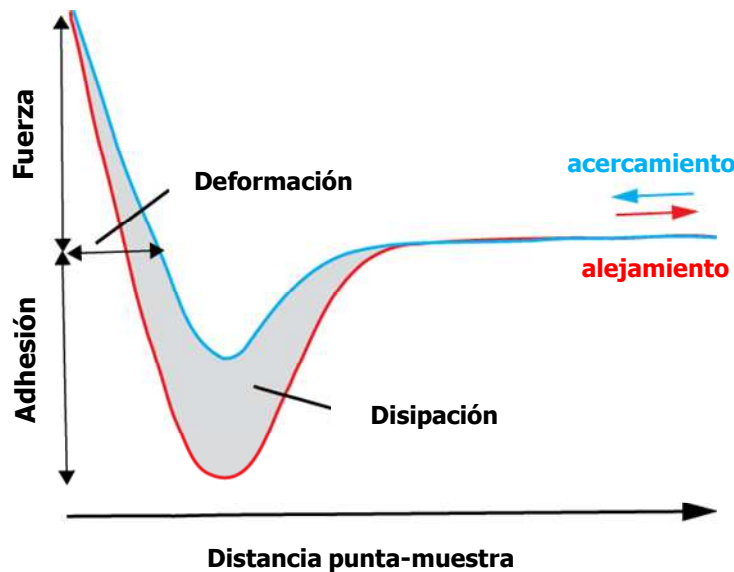


Figura 3.10 Curva tipo de fuerza-distancia entre la punta de AFM y la muestra [2].

Una vez conformadas las muestras se evaluaron las propiedades nanomecánicas mediante el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) usando el modo Peak-Force tapping mode TM (PFT) el cual permite la captura simultánea de la topografía de la muestra y mapas de las propiedades nanomecánicas como el módulo de Young E (MPa), la adhesión (nN) o la disipación (eV) de cada material evaluado así como el cálculo a nivel cuantitativo de dichas propiedades. En la Tabla 3.14 se detallan los parámetros y las condiciones empleadas en el ensayo mediante AFM realizados en condiciones atmosféricas.

Tabla 3.14 Condiciones y parámetros usados en el ensayo de las propiedades nanomecánicas de los lubricantes mediante AFM.

Parámetros del análisis AFM de las propiedades nanomecánicas de los lubricantes	
Dispositivo micropalanca-punta	Si
Radio de curvatura de la punta (nm)	10
Constante de la sonda, k, (N/m)	40
Fuerza de resonancia (Hz)	2
Velocidad de barrido (Hz)	1
Número de puntos por imagen	512x512

3.5.4 Análisis térmico de la descomposición de material orgánico

El estudio de la descomposición térmica de todos los lubricantes evaluados es ideal puesto que se ha caracterizado la pirolisis del material sin estar embebido en una pieza metálica y bajo condiciones de temperatura y atmósfera muy controladas, cosa que en los hornos de producción es muy difícil conseguir, pero ayudan a comparar la descomposición de cada uno de los lubricantes estudiados (ZnSt, EBS, GMS y el sistema lubricante-ligante) tomando como referencia la cera EBS ya que se trata del lubricante más limpio por excelencia.

Para el análisis térmico de la descomposición de los lubricantes se utilizó un equipo de Análisis Térmico Simultáneo (STA) modelo 409 PC Netzsch con el fin de obtener el termograma DSC (calorimetría de barrido diferencial)-TGA (análisis termogravimétrico) correspondiente a cada material orgánico. En la Tabla 3.15 se detallan las condiciones usadas en el análisis de descomposición de los lubricantes evaluados.

Tabla 3.15 Parámetros usados en el análisis térmico de descomposición de los lubricantes evaluados.

Parámetros del análisis térmico de descomposición	
Rango de temperaturas (°C)	30-800
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Atmósfera del ensayo	N ₂ -7%H ₂
Caudal de la atmósfera (ml/min)	60
Masa ensayada (mg)	5,0
Tipo de crisoles usados	Al ₂ O ₃ (40 µl)

Además, con el fin de determinar la descomposición térmica de cada uno de los lubricantes estudiados durante la etapa de delubricación en los hornos de sinterización, y además registrar las especies volátiles mayoritarias en cada uno de los casos se llevó a cabo un

análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas (TGA-MS). Para el análisis termogravimétrico se utilizó un equipo fabricado por METTLER TOLEDO (modelo TGA/DSC1) y las medidas de espectroscopia de masas acoplada se realizaron con un equipo fabricado por MKS (Model MicroVision Plus), con un límite de detección de $m/z=12$ (C), disponible en los Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona (STR). Las condiciones empleadas en los distintos ensayos se muestran en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16 Condiciones experimentales de los análisis de descomposición de los lubricantes mediante TGA-MS.

Parámetros del análisis térmico de descomposición por TGA-MS	
Rango de temperaturas (°C)	30-800
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5
Atmósfera del ensayo	Ar-5%H ₂
Masa ensayada (mg)	5,0
Tipo de crisoles usados	Al ₂ O ₃ (70 µl)

Durante el calentamiento vía TGA, los compuestos orgánicos descomponen de tal manera que al detector del espectrómetro de masas únicamente le llegan fragmentos ionizados gaseosos de bajo peso molecular en función de su relación masa-carga (m/z). Un espectrómetro de masas contiene tres unidades fundamentales: una fuente de iones, un selector y un detector. En la fuente de iones los gases se bombardean con partículas cargadas para ionizarlos y posteriormente separarlos en el selector en función de su relación masa/carga. Por último en el detector se mide la cantidad de iones detectados para cada relación carga/masa en función de la temperatura de calentamiento usada en el análisis termogravimétrico de cada material evaluado. Si el proceso de ionización tiene lugar en condiciones estándar, la distribución relativa de los iones que se forman al ionizar un determinado compuesto es característica de este compuesto y lo identifica inequívocamente. Cada pico detectado por el análisis MS correspondiente a una relación masa-carga (m/z) del compuesto volátil registrado se le asigna mediante la base de datos del NIST [3] a qué especie o especies volátiles pertenecen.

Una vez se identifican cada una de las señales detectadas en el espectro y se le atribuye el compuesto volátil al que corresponde, se obtiene el perfil de fragmentación de cada uno de los lubricantes evaluados en función de la temperatura de descomposición de los mismos.

3.6 OBTENCIÓN DEL COMPACTO EN VERDE

3.6.1 Mezclado de los componentes



Para la realización de las mezclas de polvo metálico y los correspondientes aditivos en este estudio se han usado dos tipos de mezcladores; un mezclador convencional bicónico y un mezclador horizontal turbulento, ambos de escala laboratorio. Para la obtención de las mezclas usando el mezclador de tipo bicono se estableció que para conseguir una mezcla

adecuada la cantidad óptima total a mezclar tenía que ser de 2,5 kg y en el caso del mezclador turbulento de entre 5-7 kg.

Las mezclas de base Fe con los distintos lubricantes en estudio con objeto de estudiar su comportamiento frente a la fricción en la etapa de compactación, la rugosidad superficial y las propiedades de extracción de las piezas se mezclan adicionando ambos componentes en el mezclador bicónico durante 20 min a temperatura ambiente.

En cambio las mezclas con la composición metálica seleccionada en el estudio (1,5%Cu 4%Ni 0,5%Mo y 0,8% grafito) a las que se le ha añadido ligante se han mezclado bajo diferentes condiciones de mezclado y diferente tipo de mezclador detalladas en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17 Especificaciones y propiedades del tipo de mezclador usado en la presente tesis y las variables de mezclado empleadas.

Tipo de mezclador		
	Mezclador bicónico	Mezclador turbulento Ploughshare® de Lödige
Propiedades mezclador		
Carcasa	Bicónico móvil	Fija
Dispositivos de mezclado	Sin dispositivos cizallantes	Palas y cuchilla
Capacidad del tambor	5 kg	5 L
Capacidad de trabajo	2/3	(1,5 - 3,5 L)
Sistemas de calefacción	Camisa con resistencia eléctrica	Camisa de calentamiento/refrigeración (agua de red)
Variables de mezclado usadas		
Estrategias de incorporación de los componentes a la mezcla	a) al mismo tiempo b) 1º- lubricante + Fe 2º- Ligante + EA c) 1º- Fe + EA + ligante 2º- lubricante	c) 1º- Fe + EA + ligante (escamas o micronizado) 2º- lubricante (en frío)
Tiempo (min)	a) 20 b) 10 / 10 c) 10 / 10	1º- Fe+EA+ligante (2) ↑ T ^a (6) = T ^a cte (2) Enfriamiento (~6) 2º- lubricante en frío (2)
Temperatura	~ a la temperatura de fusión del ligante (sólidos) EG (líquido) a 80°C	
Velocidad rotación	Del tambor : 25 rpm	Palas: 300 rpm Cuchillas: 3000 rpm
Refrigeración	sin	Recirculación de agua de red (cuchillas desactivadas)

3.6.1.1 Caracterización de la mezcla por SEM

Para la determinación de la homogeneidad así como de la distribución de los elementos de aleación en las mezclas realizadas y el efecto de la aplicación de un ligante en las mismas se ha evaluado mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) modelo EVO MA25 de la casa Zeiss usando un potencial acelerador de 20 kV y a una distancia de trabajo de 11 mm. Este equipo está provisto de un detector de espectroscopia de energía dispersada de rayos-X modelo X-Flash 5010 de Bruker, que permite el análisis semi-cuantitativo de la composición química de la mezcla analizada, así como la realización de mapas de distribución de los diferentes elementos químicos presentes en ella.

3.6.1.2 Caracterización de las propiedades de la mezcla

a) Determinación de la segregación de las mezclas

El ensayo de la determinación de la segregación se basa en el criterio que se sigue para determinar la granulometría de los polvos bajo una vibración conocida [4]. Se coloca una cantidad conocida de muestra sobre unos tamices seleccionados en función de la distribución del tamaño de partícula de cada polvo usado. La vibración provoca que la mezcla se separe por tamaños de partícula. El criterio de evaluación para determinar el poder antisegregante de cada mezcla ha sido la capacidad demostrada por cada mezcla de retener las partículas de elementos de aleación (como Ni, Cu o grafito) calificados como los elementos finos, en las cribas de mayor tamaño (>45 µm). El ensayo se realiza 3 veces por mezcla. En la Tabla 3.18 se detallan las condiciones usadas en el ensayo.

Tabla 3.18 Condiciones de cribado en el ensayo de segregación de las mezclas con los EA elementalmente adicionados.

Parámetros del ensayo de segregación de mezclas	
Apilamiento de cribas	150 µm 75 µm 45 µm Plato (<45 µm)
Cantidad de mezcla ensayada (g)	100
Tiempo del ensayo (min)	20
Amplitud vibración (Hz)	50
Intervalo de tamizado	1min tamizado / 1min de pausa

Cada fracción cribada se prensa a 800MPa (para densificar la pieza al máximo) en una matriz de 25,4 mm de diámetro mediante una prensa manual de 60 t, posteriormente se sinterizan a 1120°C, en una atmósfera de 95% N₂ + 5% H₂ + 0,5% gas natural (a una velocidad de cinta de 10 m/h) y finalmente se analiza la composición química de cada fracción cribada.

Análisis químico

El análisis químico de cada una de las fracciones cribadas permite evaluar el contenido de elementos de aleación y carbono después del ensayo de segregación por vibración realizado en cada mezcla evaluada.

El contenido en elementos de aleación (Mo, Ni, Cu...) en cada fracción cribada se mide con un espectrómetro de emisión óptico (OES) por chispa (Spectro Spark Analyzer de Spectro Analytical Instruments) de cada fracción prensada y sinterizada. Esta técnica se basa en la aplicación de energía eléctrica en forma de chispa generada entre un electrodo (de tungsteno) y la muestra metálica que va a ser analizada, por lo que los átomos vaporizados se llevan a un estado de alta energía dentro del llamado "plasma de descarga". El material volatilizado de la superficie de la muestra da como resultado la emisión de luz. Esta luz es dispersada en sus longitudes de onda componentes dentro del espectrómetro. Los detectores fijos miden simultáneamente la intensidad de la luz en las longitudes de onda características de cada elemento. El rango de longitudes de onda usado en el espectrómetro OES es de 150-800 nm. Durante el análisis químico se emplea argón de alta pureza como atmósfera de descarga para evitar cualquier interacción entre la atmósfera y la superficie de la muestra.

Dicha técnica requiere la calibración del espectrómetro con estándares certificados mediante colada en frío, que deben tener la misma matriz metálica o parecida que la muestra que va a ser analizada. En el presente trabajo, como la matriz metálica seleccionada tiene la siguiente composición química: 1,5% Cu 4% Ni 0,5% Mo y 0,8% grafito, se ha utilizado el patrón de calibración estandarizado B.S. 185A material de referencia de acero inoxidable tipo 15-SPH certificado por la casa Brammer Standard Company, Inc.

Se realizó el análisis químico de cada una de las piezas, pertenecientes a una de las fracciones cribadas en el ensayo de segregación, prensadas y sinterizadas y se determinó la composición química de los elementos de aleación en cada una de ellas.

El carbono contenido en cada fracción cribada se analiza en un LECO-CS 200 que detecta el carbono y el azufre por gasometría. El funcionamiento de este equipo se basa en el calentamiento de la muestra en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno purificado que transporta los gases producidos a varias trampas; una de polvos, una de sulfuros y un convertidor catalítico (para convertir el CO detectado en la muestra a CO₂). Posteriormente los gases entran en el analizador de CO₂, donde desplazan un volumen de H₂SO₄ diluido. Cuando la combustión termina, los gases pasan a un recipiente de KOH en solución que absorbe el CO₂. La diferencia de volumen de H₂SO₄ obtenida es usada como medida del CO₂ producido desde la muestra. El procedimiento experimental para el análisis del contenido en carbono se basa en pesar una masa conocida de la muestra en un crisol cerámico al que se le añaden dos aceleradores de la combustión tungsteno + estaño en una proporción 70-30%, respectivamente (denominados Alphacell[®] (W) y tin metal accelerator 20 mesh de Alpha resources Inc.). La muestra se funde en presencia de O₂ y se desprenden los gases CO (g) y CO₂ (g), cuya concentración es analizada mediante un detector de infrarrojos.

Fundamento teórico del ensayo de segregación

A continuación se detalla el fundamento teórico del método para el cálculo de la segregación de elementos finos en las mezclas PM realizadas en el presente trabajo. En la ecuación 3.5 se determina el cálculo del % en peso de mezcla en cada una de las cribas, P_i (%):

- Primer paso: calcular el % en peso de cada fracción de mezcla tamizada en cada una de las cribas usando la ecuación 3.5:

$$P_i (\%) = \frac{P_i}{P_T} \times 100 \quad (3.5)$$

donde P_i es el peso de cada fracción de mezcla obtenida en cada tamiz y P_T es el peso total de la mezcla. El subíndice i corresponde a cada fracción cribada, que en este estudio han sido; $>150\mu\text{m}$, $150-75\mu\text{m}$, $75-45\mu\text{m}$ y $<45\mu\text{m}$.

- Cada fracción cribada se prensa, sinteriza y se determina su composición química. En la ecuación 3.6 se calcula la composición nominal de cada elemento químico en cada fracción cribada, P_i (%).

$$C_{i,ad}(\%) = \frac{C_{i,ad} \times P_i(\%)}{100} \quad (3.6)$$

donde C_{ad} (%) se refiere a la composición nominal de cada elemento químico presente en la mezcla PM evaluadas en el presente trabajo. En consecuencia, en este trabajo $ad = \text{Cu, Ni, C, Fe y Mo}$, composición química usada en cada una de las mezclas caracterizadas.

- El sumatorio de la composición nominal de cada elemento en cada criba (ecuación 3.7) dará lugar a la composición nominal total de la mezcla, $C_{T(ad)}$.

$$\sum C_{i,ad}(\%) = C_{T(ad)} \quad (3.7)$$

- Finalmente se hace el % de cada elemento químico de la mezcla distribuido en cada una de las diferentes cribas, $D_{i,ad}$ (%), calculado mediante la ecuación 3.8.

$$D_{i,ad}(\%) = \frac{C_{i,ad}(\%)}{C_{T(ad)}} \times 100 \quad (3.8)$$

Una vez se ha obtenido la distribución en tanto por ciento % de los diferentes elementos en la mezcla analizada en las diferentes fracciones cribadas, el estudio se focaliza en la fracción de los finos ($<45\mu\text{m}$), ya que se considera que las fracciones de mezcla cribadas por encima de la criba de $45\mu\text{m}$ no están segregadas ya que en general los elementos de aleación y el grafito elemental añadido tienen un tamaño de partícula inferior a $45\mu\text{m}$, y por ello se estima que los finos estarán unidos a la superficie de las partículas del polvo base Fe.

Esta metodología seguida en la determinación de la segregación de las mezclas es un buen procedimiento para comparar la capacidad ligante entre distintos materiales orgánicos en una mezcla con la misma composición química.

b) Determinación de la volatilidad de las mezclas

En general, la denominada propiedad de resistencia a la volatilización (*Dusting resistance*) de los elementos finos de una mezcla PM se caracteriza tanto para evaluar la eficacia y capacidad que muestra el ligante añadido en la mezcla, como para indicar las tendencias relativas a la segregación y la volatilización de cualquier elemento o componente de la mezcla PM de

interés. Normalmente, los elementos de baja densidad, como es el grafito, o los que presentan un tamaño de partícula muy fino, como es el caso del Ni, son los que muestran mayor tendencia a segregarse y volatilizarse de la mezcla a la que pertenecen.

Esta propiedad de la mezcla se caracteriza mediante un test de elutriación mediante el paso de un flujo de nitrógeno controlado. El instrumento empleado para determinar dicha propiedad ha sido diseñado en AMES S.A. basándose en el equipo descrito en la patente de Semel [5] y se detalla en la Figura 3.11. Este equipo consta de un tubo de cristal cilíndrico colocado verticalmente en un matraz kitasato de 250 ml equipado con un puerto de entrada por donde se introduce el flujo de nitrógeno (2 L/min). El tubo de cristal (dimensiones 19 cm de altura y 2,5 cm de diámetro) está equipado con una malla de 37 μm (400 mesh) posicionado a 1 cm de la boca del matraz. Se pesan 10 g de la mezcla que se quiere evaluar, y se depositan encima de la malla y se hace pasar el flujo de nitrógeno a través de ella durante un periodo de 15 min. Cada ensayo se realiza por triplicado.

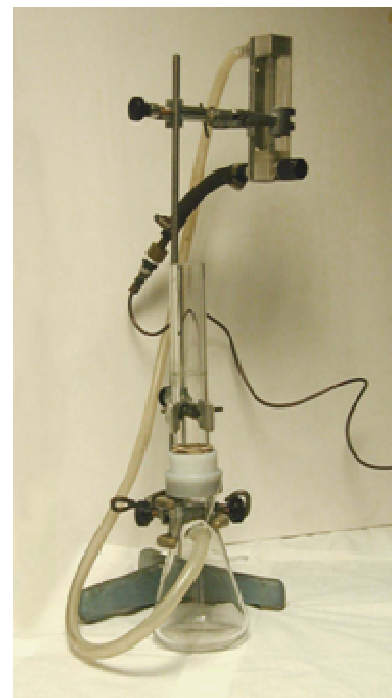
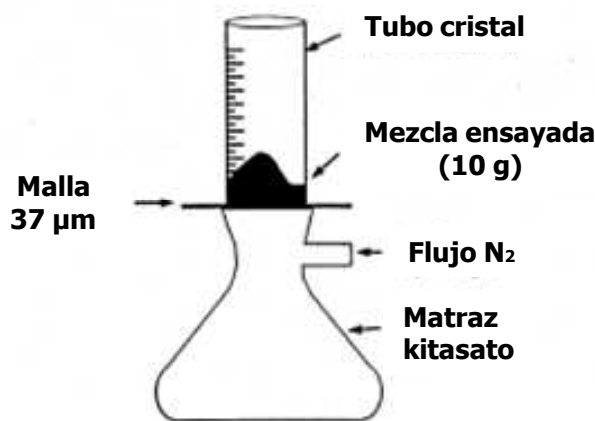


Figura 3.11 Equipo de elutriación para determinar la capacidad ligante (*dusting resistance*) de una mezcla ligada. Esquema del equipo (izquierda) [6] e imagen del equipo (derecha).

Se determina el % de carbono mediante el uso del analizador por combustión CS 200 de LECO, tanto de la mezcla inicial como de la mezcla ensayada y mediante la ecuación 3.9, se determina el % de grafito retenido en la mezcla o también el grado o la capacidad ligante del producto orgánico usado para tal fin.

$$\text{Retención de C (\%)} = \frac{\% \text{ C mezcla ensayada}}{\% \text{ C mezcla inicial}} \times 100 \quad (3.9)$$

La determinación del % de níquel retenido en la mezcla una vez ensayada no es tan directo. Primero se ensaya la mezcla y la muestra resultante se prensa en una matriz cilíndrica de 25,4 mm de diámetro aplicando una presión de 800 MPa y lo mismo se hace con una fracción similar de la mezcla sin ensayar. Las piezas se sinterizan (a 1120°C en una atmósfera de 95% N_2 + 5% H_2 + Gas natural y a una velocidad de cinta de 10 m/h). Posteriormente se

determina su composición química mediante un espectrómetro de emisión óptica (OES) por chispa (Spectro Spark Analyzer), de tal forma que se calcula el % de Ni retenido en el ensayo de elutriación comparándolo con el % de Ni inicial. La misma dinámica se emplea para determinar cualquier otro elemento metálico añadido en la mezcla.

El test de elutriación de volatilización de elementos de aleación en mezclas de base hierro desde su invención [5, 7] se ha convertido en una herramienta muy eficaz para determinar la capacidad ligante entre diferentes materiales orgánicos [8, 9], la resistencia de diferentes mezclas con alto grado de elementos de aleación a sufrir cambios o pérdidas composicionales debido a la segregación o volatilización (pérdida) de los mismos durante la manipulación de la mezcla en el proceso tecnológico PM hasta su prensado [10], así como la tendencia a la contaminación del aire por partículas en suspensión y de las zonas de trabajo de los operarios al manipular dicha mezcla.

c) Determinación de la velocidad de flujo

La velocidad de flujo o fluidez de las mezclas evaluadas en la presente tesis se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM B 213 [11] usando el dispositivo fluidímetro de Hall para las mezclas que presentan una correcta fluidez.

En cambio para aquellas mezclas que han presentado cierta dificultad en su velocidad de flujo se ha usado el dispositivo llamado fluidímetro Carney de acuerdo con la norma ASTM B 417 [12].

Ambos fluidímetros tienen las mismas dimensiones a excepción del diámetro del orificio de salida del polvo, donde el fluidímetro Hall presenta un orificio de diámetro de 2,5 mm mientras que el del fluidímetro Carney es el doble, 5 mm. Este último dispositivo se utiliza para obtener una medida relativa de la fluidez de aquellas mezclas de polvo metálico que no fluyen libremente o muestran dificultades para ello.

d) Determinación de la densidad aparente

La determinación experimental de la densidad aparente de las mezclas PM realizadas en el presente trabajo se realizó de acuerdo con la norma ASTM B 212 [13] que se evalúa llenando con polvo un pequeño recipiente a través de un embudo normalizado, enrasando seguidamente para eliminar el polvo sobrante y dividiendo el peso del polvo contenido en el recipiente entre el volumen del mismo (25 cm³).

3.6.2 Etapa de compactación

La compactación uniaxial es el proceso de conformado de polvos en el que la presión se transmite a la masa de polvos **en una única dirección**. Si se aplica presión, de forma uniaxial, a partículas confinadas en una matriz se obtiene una curva densidad-presión llamada curva de compresibilidad.

Para la compactación de las distintas mezclas realizadas en este trabajo se han usado dos tipos de prensas;

- una prensa manual de 60 t (fabricada en AMES-CMA) para determinar las propiedades en verde comunes de las mezclas (densidad en verde o resistencia en verde).
- una prensa hidráulica de 100 t (fabricada en AMES-CMA) usada para los ensayos de compactación y extracción de las mezclas con distintos lubricantes para evaluar de

manera exhaustiva las propiedades de cada una de las mezclas durante el prensado (coeficiente de deslizamiento y fricción), en la etapa de extracción y variando el tiempo y la temperatura de compactación de los ensayos.

3.6.2.1 Compactación uniaxial de acción simple

Con el objetivo de determinar la influencia de la adición de diferentes lubricantes en una base de polvo de Fe en la transmisión de la presión durante la etapa de prensado y valorar y determinar los coeficientes de deslizamiento y de fricción que se ocasionan en cada pieza prensada, se realiza un ensayo de compactación mediante la acción simple (sin doble efecto) para determinar la diferencia entre la presión aplicada por el punzón superior y la transmitida al inferior y evaluar así la fricción generada entre las partículas y la pared de la matriz y valorar qué papel juega cada lubricante estudiado en tales efectos.

El ensayo se realizó en la prensa hidráulica de 100 t, con una matriz fija de $25,402 \pm 0,006$ mm de diámetro, y la carga del polvo se realizó de manera manual (50,0 g) para evitar añadir una variable más debido a la diferencia en la velocidad de flujo de cada una de las mezclas, y se preestableció la altura que debía alcanzar durante la compactación el punzón superior con el objetivo de prensar todas las mezclas estudiadas en unas condiciones de presión similares así como asegurar que las dimensiones de cada una de las piezas fuesen parecidas (factor geométrico H/D e inferior a 1). En la Tabla 3.19 se detallan las variables evaluadas en el ensayo de compactación simple.

Tabla 3.19 Condiciones de prensado en la compactación uniaxial sin doble efecto.

Variables de compactación simple estudiadas	Rango de valores obtenidos en cada ensayo			
Fijación de la altura alcanzada por el punzón superior (mm)	147	148	149	150
Intervalo de Presión aplicada alcanzada en cada ensayo (kN)	160-170	215-225	300-312	470-482
Rango de altura de las piezas alcanzado en cada ensayo (mm)	15,17-15,22	14,38-14,44	13,73-13,80	13,38-13,45
Aproximación del factor geométrico (H/D) logado en cada ensayo	~0,6	~0,6	~0,5	~0,5

3.6.2.2 Compactación uniaxial con doble efecto

Con el objetivo de evaluar las propiedades de las distintas mezclas en función del tipo de lubricante añadido en la etapa de compactación fijando la fuerza de compresión aplicada por el punzón, se ha usado una prensa hidráulica de 100 t con cargador de polvo automático y una matriz metálica fija de $25,402 \pm 0,006$ mm de diámetro. Para evaluar dicho comportamiento en la compactación de las mezclas se han estudiado diferentes variables tales como el tiempo de prensado, la presión de compactación y la temperatura de prensado para determinar su influencia en cada una de las mezclas (Tabla 3.20).

Para conseguir alcanzar una temperatura homogénea dentro de la matriz de compactación se utiliza una matriz calefactable mediante resistencias con controlador de temperatura.

Tabla 3.20 Variables usadas en la compactación de las mezclas de estudio con diferentes tipos de lubricante añadido.

Variables de prensado estudiadas	Intervalo usado			
Tiempo de prensado (s)	1	30	60	
Presión de compactación (MPa)	137	400	800	1000
Temperatura de prensado (°C)	T ^a ambiente		40	60

3.6.2.3 Caracterización de las piezas en verde

a) Determinación de la densidad en verde

Para la determinación experimental de la densidad en verde de las piezas prensadas (de geometría cilíndrica o rectangular) es necesario conocer su masa y volumen. Para la masa se ha utilizado una balanza de precisión de 0,01 g y el volumen se calcula utilizando la expresión que relaciona las dimensiones macroscópicas del cuerpo (según su geometría), las cuales se determinan experimentalmente por medio de un calibre.

En cada una de las variables de prensado estudiadas se realizan un total de 5 probetas y se determina la densidad de cada una a partir de sus dimensiones y a posteriori se descarta el valor inferior y el superior y se realiza una media de los tres resultados para todas las mezclas evaluadas.

b) Determinación de las propiedades de extracción

Una vez se han prensado las piezas es muy importante determinar el comportamiento de eyección de las mismas desde la matriz al exterior ya que el lubricante juega un papel muy importante a la hora de reducir las fuerzas en esta última etapa del prensado.

De cada pieza expulsada de la matriz se obtiene el perfil de extracción de la misma mediante el software Microtest específicamente diseñado e instalado en la prensa hidráulica de 100 t, en la Figura 3.12 se muestra un ejemplo, dónde se muestran las siguientes propiedades de interés del ciclo de extracción de las piezas en verde:

- El punto 1: equivalente a la **presión de extracción estática** y se define como la fuerza mínima por unidad de área requerida para vencer la fricción estática entre el compacto en verde y la pared de la matriz, y se mide en N/mm².
- El punto 2: equivale a la **presión de extracción dinámica** y se define como la fuerza por unidad de área necesaria para mover el compacto en verde desde la posición estacionaria hasta el borde superior de la cavidad de matriz, también se mide en N/mm².
- El punto 3: se trata de la **energía de eyección** global de la pieza en verde y se trata de la integral de la fuerza aplicada sobre el cuerpo compactado para continuar la expulsión y expulsar el cuerpo compactado con respecto a la distancia total eyectada dividida por la superficie que está en contacto con la superficie de la matriz. La energía de eyección se indica en unidades de J/cm².

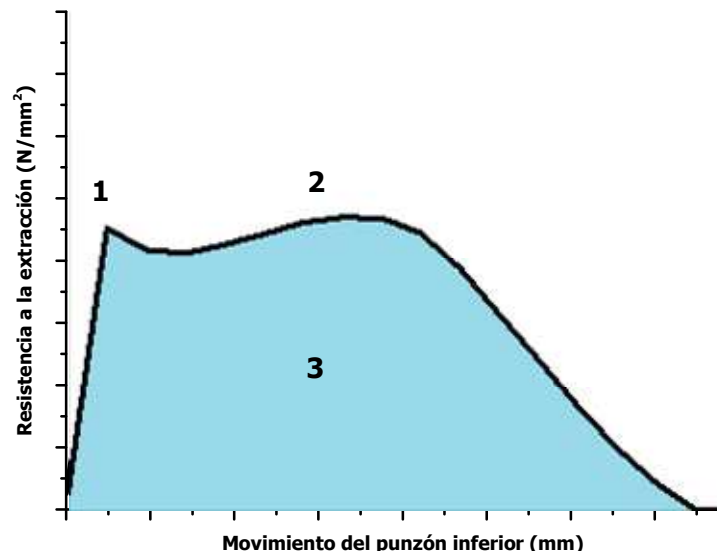


Figura 3.12 Perfil de extracción de una pieza en verde desde la matriz de compactación.

Para el cálculo de la energía de eyección de todas las piezas en verde compactadas se utiliza la regla de los trapecios para hallar aproximadamente la integral definida por la función correspondiente al perfil de extracción de cada pieza. En la Figura 3.13, se detalla el cálculo de la regla de los trapecios para obtener el área bajo la curva.

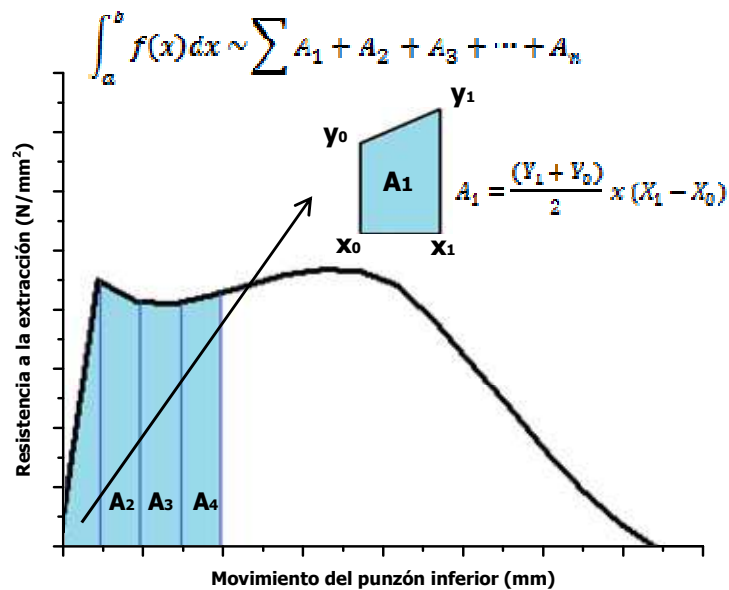


Figura 3.13 Regla de los trapecios para determinar la energía de eyección (área bajo la curva) según el perfil de extracción (función definida) de cada pieza.

Para obtener una buena aproximación del valor de energía de eyección de cada pieza es importante que el software Microtest recopile el mayor número de datos durante la eyección de las piezas (prefijado en 1 dato cada 1000 s).

Para la determinación de las propiedades de eyección de las mezclas se realizan 5 repeticiones (5 compactos en verde) para cada condición de prensado y se realiza una media aritmética de los 5 valores.

c) *determinación de la resistencia en verde*

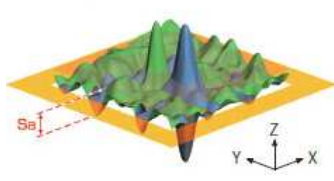
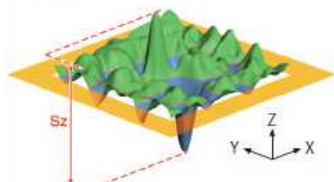

Para la evaluación de la resistencia en verde de las mezclas realizadas en el presente estudio se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM B 312 [14]. Se trata de la resistencia que una probeta rectangular (de dimensiones y densidad estandarizadas) en verde presenta a ser doblada.

d) *Determinación de la rugosidad superficial de la superficie lateral de las piezas en verde*

La rugosidad superficial de las piezas en verde, con base metálica de Fe con un 0,6% en peso de cada uno de los lubricantes evaluados prensadas y eyectadas en una matriz de 25,402±0,006 mm de diámetro, se ha identificado como un parámetro importante relacionado con la capacidad lubricativa de cada uno de los materiales orgánicos estudiados. Cada una de las piezas se prensó a 800 MPa consiguiendo una densidad en verde de 7,24-7,29 g/cm³.

El estudio de la rugosidad superficial se realizó mediante un microscopio confocal láser de barrido (CLSM) (Leica DCM 3D) con sistema dual para determinar la topografía superficial y calcular los parámetros 3D de rugosidad superficial de la superficie lateral de las piezas cilíndricas evaluadas. Las imágenes se realizaron con un objetivo confocal de aumento 20:1 y con una apertura numérica (NA) 0,50. Esta técnica permite medir los parámetros de rugosidad superficial tridimensionales los cuales se detallan en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21 Parámetros de la rugosidad superficial (3D) evaluados de la superficie lateral de las piezas cilíndricas en verde (25,4 mm de diámetro) y con el 0,6% de lubricante añadido [15, 16].

Parámetros	Descripción de los parámetros de la rugosidad superficial 3D	Diagrama
Sa (µm)	Rugosidad 3D media: Parámetro 3D ampliado del parámetro (2D) Ra. Expresa la media de los valores absolutos de Z (x, y) en el área medida. Es equivalente a la media aritmética de la región medida en el diagrama de visualización tridimensional cuando tanto valles como picos se convierten en valores absolutos [17].	$S_a = \frac{1}{A} \iint_A Z(x,y) dx dy$ 
Sz (µm)	La altura máxima superficial: Parámetro 3D ampliado del parámetro (2D) Rz. Expresa la suma del valor máximo de la altura del pico Zp y del valor máximo de profundidad de valle Zy dentro de la zona de medida en la superficie [17].	$S_z = S_p + S_v$ 
Sdar (µm²)	El área superficial desarrollada: parámetro que representa el área de superficie desarrollada de una superficie rugosa en comparación con una superficie lisa y perfectamente plana.	

e) *Determinación de la distribución del lubricante superficial*

Para la determinación de la distribución superficial de lubricante en la sección radial de las piezas en verde cilíndricas prensadas a 800 MPa se llevó a cabo la siguiente metodología de caracterización:

- Se analiza la superficie radial o lateral de 3 de las 5 piezas prensadas a 800 MPa de cada mezcla con el distinto lubricante estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis EDS.
- Una vez se detecta la presencia de acumulación de compuestos carbonosos (correspondientes únicamente a la presencia de lubricante en la superficie), se realiza un análisis EDS y un mapa de distribución de C para corroborar que pertenece al lubricante que ha salido en superficie. Las zonas oscuras que se muestran en la superficie radial de una de las piezas en la micrografía SEM de la Figura 3.14 A pertenecen a acumulaciones de lubricante que han salido a la superficie durante la etapa de compactación. Los mapas de distribución de C, Figura 3.14 B, corroboran la salida del lubricante a la superficie.

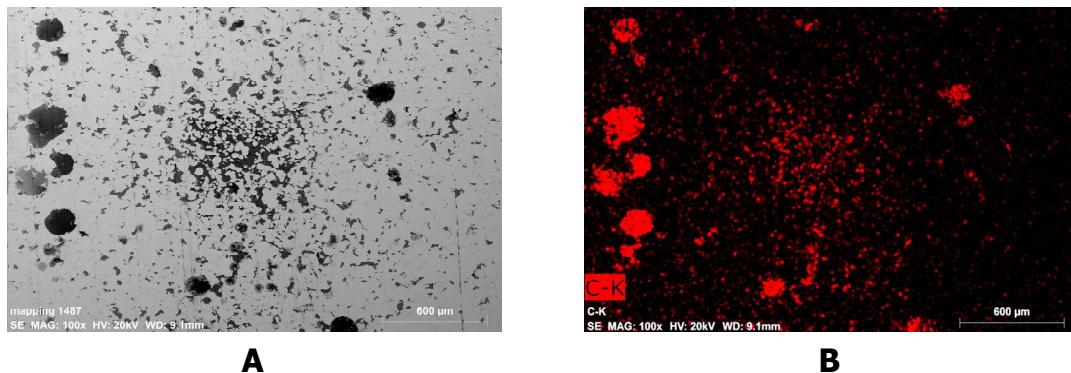


Figura 3.14 A) Micrografía SEM de la superficie radial de una pieza prensada a 800 MPa y B) Mapa de distribución de C de dicha superficie estudiada.

- A posteriori, mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) se realiza un mínimo de 10 micrografías BSE, a las mismas condiciones de trabajo del equipo y fijando los aumentos, de distintas zonas de interés de la superficie de la pieza. Debido a la diferencia de peso atómico del Fe y el C se puede tener una micrografía con intensidades de señal BSE muy diferenciada con el objetivo de discernir si hay acumulación de C o no, y por lo tanto existe en esa zona analizada presencia de lubricante dentro de los límites de resolución del detector.
- Finalmente para la determinación del área (%) de cada lubricante estudiado que ocupa en la superficie radial se utilizó el análisis de imagen asistido por ordenador. Cada una de las micrografías BSE fueron transformadas ajustando el brillo y el contraste con el fin de mejorar la identificación de las zonas dónde se encontraba el lubricante en superficie. La imagen resultante se binarizó manteniendo la matriz metálica en blanco y la distribución carbonosa correspondiente al lubricante migrado a la superficie (zonas a estudiar) en negro (Figura 3.15). Mediante el software de análisis de imagen ImageJ (Image Processing and Analysis in Java) [18] se identifica cada una de las zonas correspondiente al lubricante y se cuantifica su área y la fracción (%) que ocupa el lubricante en cada una de las micrografías BSE evaluadas.

Una vez se evalúan las 10 imágenes para cada lubricante se realiza una desviación estándar.

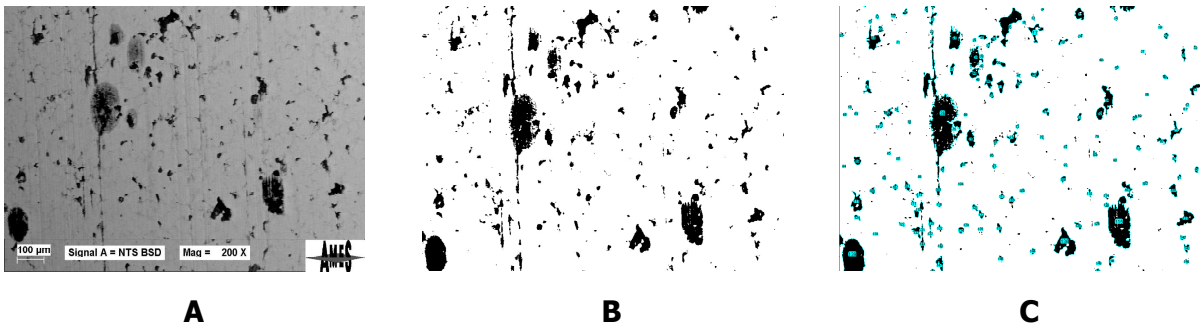


Figura 3.15 Proceso del análisis de la distribución de lubricante en la superficie de las piezas en verde con el software ImageJ: A) Imagen de la micrografía BSE superficial de la pieza en verde, B) imagen binarizada y C) Imagen resultante del cálculo.

Se asume que gran parte de la porosidad está involucrada en la salida del lubricante a la superficie por lo que no estarán involucrados en el error causado por la binarización de las imágenes BSE, además de que al ser la superficie lateral de las piezas en verde, al extraerlas de la matriz se genera mayor deformación cerrando la porosidad. En cambio habrá mayor error en aquellos análisis de las piezas con lubricantes que apenas consiguen llegar a la superficie ya que al binarizar las imágenes se pueden llegar a observar y contabilizar líneas de la deformación o incluso límites entre partículas, haciendo incrementar el área de lubricante acumulado en la superficie.

3.7 OBTENCIÓN DE COMPACTOS SINTERIZADOS CON MNS

Para el análisis y detección de la interacción que muestran algunos materiales orgánicos en su interacción con el sulfuro de manganeso embebido en una pieza metálica se llevó a cabo la sinterización de las piezas en hornos de producción usando las siguientes condiciones:

A 1120°C en una atmosfera de 95%N₂ + 5%H₂ + 0,5% gas natural, a una velocidad de cinta de 10 m/h.

Una vez sinterizadas las piezas que presentan depósitos o manchas superficiales se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de espectroscopia de energía dispersada de rayos-X (EDS) y también se analizan dichas manchas mediante difracción de Rayos X (DRX).

Detección de las fases presentes en las manchas observadas en piezas sinterizadas que contienen MnS

Para identificar las fases presentes tanto en el polvo de sulfuro de manganeso de partida, MnS, como las presentes en las manchas superficiales encontradas en las piezas una vez han sido sinterizadas se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Las medidas se han realizado en un equipo PANalytical X'Pert PRO MPD que utiliza el método de dispersión de ángulos. Se trabaja con una longitud de onda fija utilizando un haz de rayos X monocromado (Ge (111) *primary monochromator*) usando la radiación K α de Cu de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ y se miden los ángulos de difracción (θ) en concordancia con la ley de Bragg. El difractómetro tiene una configuración geométrica de Bragg-Brentano y las medidas se llevan a

cabo mientras la probeta y el detector giran con una velocidad angular θ y 2θ respectivamente, y el tubo de rayos X permanece fijo. Las medidas se realizaron en condiciones de tensión de 45 kV y de intensidad de 40 mA, barriendo un rango de 2θ entre 4-100° con un paso de 0,017° y un tiempo de paso de 150 s. La metodología de preparación de las muestras se basa en prensar manualmente el polvo de cada una de las muestras, por medio de una placa de vidrio para obtener una superficie plana usando soportes de muestra cilíndricos de 16 mm de diámetro y 2,5 mm de altura.

Para la identificación de los picos de difracción en cada uno de los difractogramas obtenidos de cada muestra se ha empleado el programa X'Pert HighScore Plus.

3.8 REFERENCIAS

1. BOE, Orden de 31 de julio de 1979 por la que se establecen métodos oficiales de análisis de aceites y grasas, productos cárnicos, cereales y derivados, fertilizantes, productos fitosanitarios, productos lácteos, piensos, aguas y productos derivados de la uva, in Boletín Oficial Estado. 1979. pp. 20221-20346.
2. H. Fischer, H. Stadler and N. Erina, Quantitative temperature depending mapping of mechanical properties of bitumen at the nanoscale using the AFM operated with PeakForce Tapping™ mode. Journal of microscopy, 2013. vol. 250 (3): pp. 210-217.
3. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. NIST Mass Spectrometry Database.
4. ISO, 4497:1983 Metallic powders -- Determination of particle size by dry sieving.
5. F.J. Semel, Iron-based powder mixtures, 4,834,800, Hoeganaes Corporation, Riverton, N.J., 1989.
6. Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products. 2012: Metal Powder Industries Federation, MPIF.
7. W. Hendrickson and S. Luk, Metallurgical compositions containing binding agent/lubricant and process for preparing same, 6,602,315 B2, Hoeganaes Corporation, Riverton, N.J. (US); Ameka, INC., Woodbury, MN (US), 2003.
8. C. Schade, M. Marucci and F. Hanejko, Improved powder performance through binder treatment of premixes. Fenmo Yejin Jishu(Powder Metallurgy Technology), 2011. vol. 29 (6): pp. 468-473.
9. F. Semel and M.J. McDermott, Recent Applications of Binder Treatment Technology. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials., 1997. vol. 1: pp. 2.

10. S. Luk, Metal powder compositions containing binding agents for elevated temperature compaction, 5,368,630, Hoeganaes Corporation, riverton, N.J., 1994.
11. ASTM, B213-97, Standard test method for flow rate of metal powders. 2003, Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA.
12. ASTM, B417-13, Standard Test Method for Apparent Density of Non-Free-Flowing Metal Powders Using the Carney Funnel. 2013, ASTM International
13. ASTM, B212-09, Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders using the Hall flowmeter funnel, in American Society for Testing, Materials: Metallic, Inorganic Coatings, Metal Powders, Metal Powder Products. 2007.
14. ASTM, B312-82, Standard test method for green strength of specimens compacted from metal powders. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA., 2003.
15. W. Kaplonek and K. Nadolny, Advanced 3D laser microscopy for measurements and analysis of vitrified bonded abrasive tools. Journal of Engineering Science & Technology, 2012. vol. 7 (6): pp. 714-732.
16. http://www.olympus-ims.com/en/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter. [cited 2017 06/05/2017].
17. ISO 25178-2: Preview geometrical product specifications (GPS) -- Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. 2012, International Organization for Standardization.
18. Image Processing and Analysis in Java. ImageJ, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.

Capítulo 4

ESTUDIOS PRELIMINARES

4.1 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO EN LAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA...	111
4.1.1 ESTRATEGIA DE INCORPORACIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO EN MEZCLA.....	112
4.1.2 INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE LIGANTE AÑADIDA EN LAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA	115
4.1.3 EFECTO DE LA NATURALEZA DEL LIGANTE USADO.....	116
4.2 INTERACCIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO CON OTROS ADITIVOS EN PM	120
4.2.1 INTERACCIÓN DEL MNS CON EL TIPO DE LUBRICANTE USADO.	126
4.2.2 INTERACCIÓN DEL MNS CON EL TIPO DE LIGANTE USADO	128
4.2.3 OTROS FACTORES QUE PUEDEN POTENCIAR LA DESCOMPOSICIÓN DEL MNS.....	129
4.3 CONCLUSIONES PARCIALES	131
4.4 REFERENCIAS	132

4.1 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO EN LAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA.

Uno de los aspectos clave en el desarrollo sistemático de piezas PM con las propiedades mecánicas deseadas es la obtención previa de una mezcla reproducible y homogénea. La homogeneidad de la mezcla se basa en la distribución perfecta de todos y cada uno de los componentes que la constituyen. Es de vital importancia la preservación de dicha homogeneidad durante el almacenaje, transporte y manipulación, desde la elaboración hasta, finalmente, el compactado de la mezcla con la finalidad de evitar posibles modificaciones en sus propiedades [1, 2]. Debido al amplio uso de las mezclas pulverulentas y a su elevada tendencia a desmezclarse y segregarse se lleva años estudiando en profundidad la necesidad de lograr estabilizarlas, hecho en el que el material orgánico añadido, ya sea el lubricante o en mayor grado el ligante, juega un papel importante además de influir en las propiedades características de cada mezcla [3, 4].

En este apartado de la tesis se ha realizado un estudio de la influencia que tiene la distinta incorporación de todos los componentes de una mezcla con el fin de obtener la mejor **estrategia de mezclado** de todos ellos. Para evaluar este efecto se ha determinado, mediante el cribado de las mezclas, la segregación de cada uno de los elementos de aleación más finos y de densidad más dispar, y por lo tanto más vulnerables a ser separados. También se ha querido indagar en la importancia que tiene el uso de ligante y su incorporación en mezcla, en la obtención de la mezcla óptima o "perfecta", ahondando en la repercusión que tiene en el comportamiento tanto en fluidez como en densidad aparente, la cantidad de ligante involucrado en la mezcla así como su naturaleza.

Para la realización de las mezclas se ha usado una composición química muy aleada para potenciar el efecto de la segregación y valorar mejor el efecto antisegregante de los ligantes usados. La composición en peso escogida ha sido 1,5% Cu + 4% Ni + 0,5% Mo + 0,8% C con polvo de Fe como elemento base, dicha composición se nombrará como aleación metálica, AM. Los elementos de aleación (EA) se han añadido de manera elemental en la mezcla, a excepción del 0,5% de Mo que se trata de un polvo prealeado (ASTALOY 85 Mo de Höganäs AB, Suecia). En todas y cada una de las mezclas se ha preestablecido que la cantidad máxima de material orgánico añadido sea de un 0,6% en peso (%lubricante+%ligante) y se ha empleado un lubricante convencional, la cera (EBS), en todas ellas. Las mezclas se han elaborado en un mezclador de tipo bicónico, fijando los parámetros de procesado detallados en la Tabla 4.1. El tiempo de mezclado, el volumen de llenado máximo y la velocidad de rotación fueron 20 min, 2,5 kg y 25 rpm, respectivamente.

Tabla 4.1 Parámetros de mezclado fijados para la elaboración de cada mezcla

t mezclado (min)	V máx. llenado (kg)	ω mezclador (rpm)
20	2,5	25

En la Tabla 4.2 se especifican todos los ligantes estudiados así como su nomenclatura, su estado de agregación a temperatura ambiente y la temperatura de trabajo a la que han sido usados.

Tabla 4.2 Materiales usados como ligantes en el estudio.

Nomenclatura	EG	Ac.Lau	Ac.St+Pal
Material	Etilenglicol	Ácido láurico	65% Ácido esteárico + 35% Ácido palmítico
Estado de agregación	Líquido	Sólido (granulado)	Sólido (escamas)
Tª de trabajo	80°C	45°C	70°C

Cabe destacar que las mezclas realizadas con ácidos grasos como ligantes, ya sea en el caso de la mezcla de ácido esteárico y palmítico, Ac.St+Pal, o en la de ácido láurico, Ac. Lau, se han incorporado en fase sólida y posteriormente la mezcla se ha calentado hasta el punto de fusión intrínseco de cada uno de los materiales con el propósito de fundirlo y recubrir homogéneamente el polvo base para unir o ligar las partículas de aleación y de lubricante. Una vez transcurridos unos 15 min de mezclado, la mezcla se enfría a temperatura ambiente para volver a solidificar el ligante.

Las condiciones de mezclado seleccionadas en el caso del uso de etilenglicol, EG, como ligante, han sido diferentes. El EG es un líquido que presenta una viscosidad (η) a 25°C, de 16,1 mPa·s; por lo que su incorporación en mezcla tiene lugar mediante pulverización, es decir usando un inyector acoplado al mezclador. Previamente se optimizó la temperatura de trabajo de este ligante en 80°C, ya que la viscosidad del EG disminuye rápidamente con la temperatura. El EG, entre los 70°C y 90°C, logra alcanzar una viscosidad más estable, de 3,5 a 2,0 mPa·s, respectivamente [5]. Por este motivo se decidió usar como temperatura de trabajo para el EG los 80°C, valor idóneo para mojar el mayor número de partículas sin aumentar excesivamente la energía calorífica durante el mezclado. Además, el tiempo de mezclado en las mezclas con EG, fue de 40 min en total debido a que una vez enfriada la mezcla se ha de volver a calentar a unos 100°C aproximadamente y someter la mezcla a una presión de vacío de -0,8 bares (en el mismo mezclador), con el fin de evaporar parcialmente moléculas de EG para "desactivar" parte del ligante y de esta manera tratar de mejorar propiedades como la fluidez de la mezcla.

4.1.1 Estrategia de incorporación del material orgánico en mezcla

Tras un primer estudio en el que se descartaron varias condiciones y estrategias de mezclado, se decidió llevar a cabo un completo y profundo estudio sobre aquellos requisitos en la incorporación del material orgánico que resultaron ser más prometedores y diferenciadores. En la Figura 4.1 se detallan las estrategias de mezclado llevadas a cabo en el estudio, teniendo en cuenta que el objetivo es encontrar el beneficio de la incorporación temprana o tardía del material orgánico en algunas propiedades de la mezcla. La estrategia 1, en la que se incorporan todos los componentes de la mezcla al mismo tiempo, se tratará como la mezcla de referencia (sin ligante en su composición). En la estrategia 2, donde se ha añadido el lubricante de manera temprana con el polvo de Fe y pasados los 10 min se ha llevado a cabo la incorporación de los elementos de aleación, en el caso de la estrategia 2.1; y en la estrategia 2.2, además se ha adicionado un ligante. Y finalmente en la última estrategia de

mezclado, la número 3, se añade el polvo base junto con los elementos de aleación y el ligante, durante 10 min de mezclado, y posteriormente se adiciona, a temperatura ambiente, el lubricante.

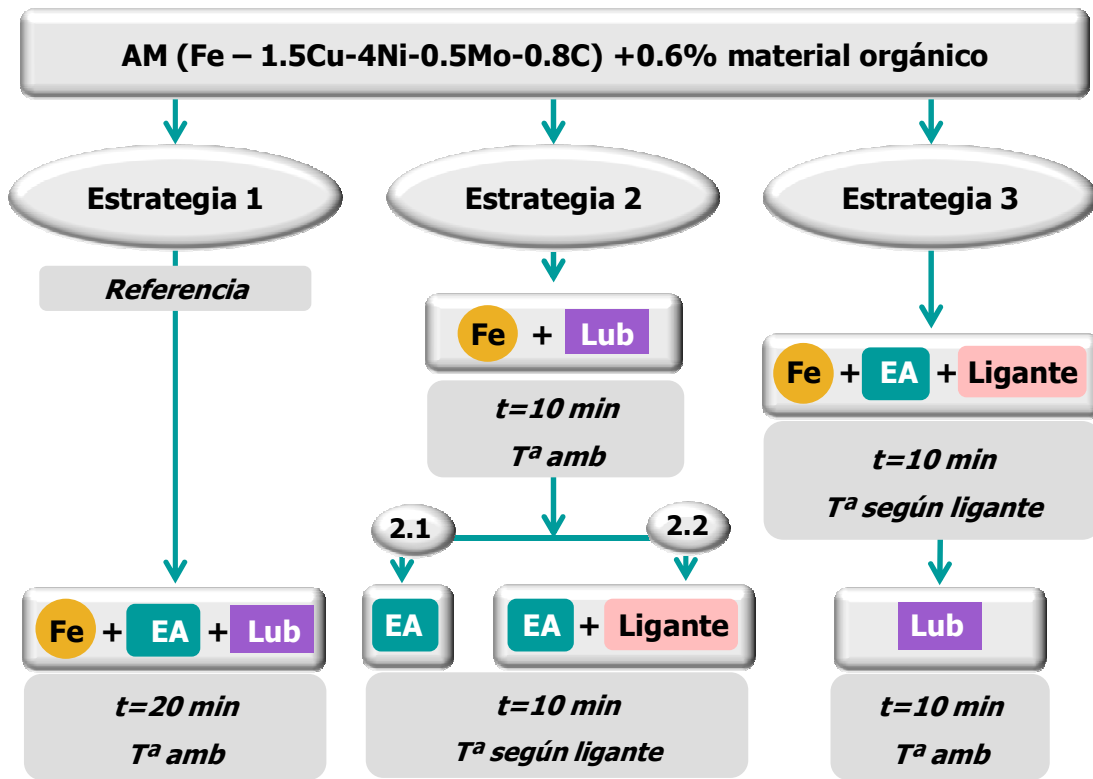


Figura 4.1 Esquema de las estrategias de mezclado llevadas a cabo, dónde EA=elementos de aleación y Lub=lubricante.

Una vez obtenidas las mezclas, se procede a evaluar la facilidad o sensibilidad de cada uno de los elementos de aleación a segregarse. La segregación se determina mediante la técnica de cribado a través de vibración, dónde el criterio de evaluación ha sido determinar la capacidad de cada una de las estrategias realizadas a retener las partículas de menor tamaño, como son los elementos de aleación y el grafito, por encima de la criba de 45 μm . Por ejemplo, la obtención de un valor de 65% en $D_{<45 \mu\text{m}}$ de Ni (se trata de la fracción de Ni que ha logrado pasar por la criba más pequeña, <45 μm) significa que el 65% en peso del Ni añadido en mezcla se ha segregado o lo que es lo mismo ha pasado por la criba más fina como elemento no combinado o retenido en la superficie de las partículas de polvo base.

En la Tabla 4.3 se resume el efecto de la segregación de los elementos de aleación hallados en la fracción cribada más fina (<45 μm) de algunas de las mezclas preparadas en función de la estrategia seguida.

Tabla 4.3 Efecto de la segregación de los finos en las mezclas realizadas en función del proceso

Nº Estrategia	% Lubricante	% ligante y tipo	D _{<45µm} Ni (%)	D _{<45µm} Cu (%)	D _{<45µm} C (%)
1	0,6	X	65	52	62
2.1	0,6	X	84	57	81
2.2	0,5	0,1 EG	42	30	43
3	0,5	0,1 EG	43	28	39
3	0,5	0,1 Ac.St+Pal	24	22	27

Cabe destacar que la pérdida (segregación) de elementos de aleación será siempre mayor en el caso del Ni y del grafito ya que presentan en su totalidad un tamaño de partícula inferior a las 4 µm y 17 µm, respectivamente; en cambio el Cu al tener una distribución de tamaño de partícula más amplia (siendo el 65% del Cu<45 µm), la probabilidad de que se separe en la fracción pequeña es menor.

Si se compara la estrategia 1 con la 2.1, donde no se han usado ligantes, se observa que se obtienen valores más elevados en cuanto a la segregación de los finos (Ni y grafito) en la estrategia 2.1. Esto puede ser debido a la débil adhesión química, entre las partículas metálicas de polvo base y las partículas de lubricante (EBS), correspondiente a su naturaleza y estructura química así como el comportamiento global apolar (debido a sus dos cadenas hidrofóbicas esteáricas) que presenta la cera que pueden impedir que su grupo funcional polar (dos amidas que actúan de espaciadores de las dos cadenas hidrocarbonadas) se adhieran a los sitios polares de la superficie de las partículas de Fe. En cambio en la estrategia 1, al mezclar todos los componentes a la vez, puede suceder que la estructura laminar de las partículas de grafito se exfolien durante el mezclado generando una posible capa lubricativa sobre la superficie del Fe ayudando débilmente el anclaje del resto de elementos de aleación así como las partículas de cera, además de que los EA se mezclan durante más tiempo (20 min) que en la estrategia 2.1, que se mezclan en la segunda etapa durante 10 min. De esta manera se obtuvieron valores de segregación del Ni del 65% y del grafito del 62%. Aunque se mejoró en la retención de ambos elementos de aleación en un 20% con respecto a la estrategia 2, aún siguen siendo valores muy elevados.

Al incorporar EG, como ligante en la estrategia 2.2, se detecta una mejora en la segregación de los finos (tanto Ni como grafito) en un 40%. Por lo tanto, queda demostrado que el ligante, inclusive usándolo mediante la estrategia 2, realiza bien su función de unión de los elementos de aleación a la superficie del polvo base [6-9], evitando así la separación y pérdida de los elementos de aleación de la mezcla y los posteriores problemas que esto puede derivar en las propiedades de las piezas finales, como variación y pérdida composicional o cambio y empeoramiento de sus propiedades mecánicas.

Existe una sutil diferencia en la segregación de los EA entre la estrategia 2.2 y 3, haciendo uso del mismo ligante (EG). No obstante, se determina que la estrategia 3 es la más idónea ya que además de ofrecer un mejor comportamiento antisegregativo en las mezclas, la incorporación tardía del lubricante en el resto de componentes mezclados ofrece fluidez a la

mezcla, cosa que con la estrategia 2 no se consigue. Este fenómeno se debe a que el ligante, en este caso las moléculas de etilenglicol, son muy polares y presentan gran atracción, debido a su elevada fuerza cohesiva, entre sus moléculas. El hecho de añadir a posteriori las partículas de cera (sustancia menos polar) hace que haya una interacción intermolecular mediante puentes de H, entre los hidroxilos de las moléculas de EG y los sitios polares de las moléculas de EBS; los cuales pertenecen a los dos grupos funcionales amida que presenta cada molécula de cera. Esta interacción entre el ligante y el lubricante proporciona una disminución de la cohesividad provocada por los alcoholes del EG entre moléculas de su misma naturaleza, como sí sucede en la estrategia 2.2, permitiendo que la mezcla fluya.

Finalmente, se procede a emplear la estrategia 3 para la obtención de una mezcla más, pero en este caso variando el tipo de ligante. Como ligante se ha usado una mezcla de ácidos grasos, cuya composición es un 65% de ácido esteárico y un 35% de ácido palmítico, Ac.St+Pal. Este ligante proporciona una mayor retención de los constituyentes finos. Comparándolo con el EG, se obtiene una retención del Ni de más del 20% y en el caso del grafito de más del 12%. En estudios posteriores, veremos la posible causa de este efecto diferenciador en el uso de diferentes tipos de ligantes.

En base a estos resultados, se define la estrategia de mezclado número 3 como la óptima para incorporar cada uno de los elementos de una mezcla base Fe; todas las mezclas en adelante se realizarán con la misma secuencia de pasos que detalla esta estrategia.

4.1.2 Influencia de la cantidad de ligante añadida en las propiedades de la mezcla

Como se ha podido ver en el apartado anterior es importante el uso de ligantes para evitar tener, en etapas posteriores al mezclado, pérdidas de tipo composicional. Además, haciendo uso de un 0,1% de ligante en mezcla, se ha observado una clara mejoría de la segregación de los elementos de aleación.

Basándose en [10], dónde se especifica la proporción en peso de ligante a usar en función de la cantidad en peso (%), la densidad (g/cm^3) y la distribución de tamaños de partícula de los elementos de aleación presentes en la mezcla, se realiza el cálculo teórico de la cantidad de ligante necesaria para la composición estudiada. Por lo tanto para la composición estudiada, considerando una densidad media de $6,29 \text{ g/cm}^3$ (sumatorio de todos los EA presentes en la composición) y una media de tamaño de partícula de entre $10\text{-}20 \mu\text{m}$ para el conjunto de EA, teóricamente sería necesario el uso de 0,3% de ligante para la totalidad de la mezcla. Pero en este cálculo teórico solamente se tiene en cuenta la cantidad de material orgánico necesario para ligar o unir todas y cada una de las partículas finas adicionadas a la superficie del material base, pasando por alto el grado de influencia que tendrá la cantidad de ligante usado en las propiedades de la mezcla, tales como fluidez y densidad aparente.

Para ello se ha realizado un estudio con objeto de evaluar la incidencia que muestra la incorporación en mezcla de diferentes cantidades de ligante en las propiedades de la misma. En la Tabla 4.4 se resumen las propiedades de las mezclas evaluadas y la segregación de los elementos de aleación obtenidos de la incorporación de diferentes cantidades de Ac.St+Pal a la mezcla (0,2%, 0,1% y 0,05%).

Tabla 4.4 Comparativa de las propiedades de las mezclas en función del % en peso de ligante (Ac.St+Pal) añadido.

AM + 0,6% Material orgánico		Segregación finos (fracción <45µm)			Propiedades mezcla	
Lubricante (%)	Ligante (%)	D<45µm Ni (%)	D<45µm Cu (%)	D<45µm C (%)	Fluidez (s)	ρ ap. (g/cm ³)
0,4 cera	0,2 Ac.St+Pal	23	20	25	No fluye	3,05
0,5 cera	0,1 Ac.St+Pal	25	22	29	38	3,13
0,55 cera	0,05 Ac.St+Pal	31	24	28	40	3,14

El hecho de añadir más cantidad de ligante a la mezcla, en este caso un 0,2%, hace que los elementos de aleación finos queden mejor retenidos en la mezcla, tal y como se preveía, ya que existe un mayor volumen de material dispuesto a anclar un mayor número de partículas finas a la superficie del Fe. Sin embargo, estas cantidades de ligante provocan un empeoramiento en las propiedades de la mezcla, contribuyendo a que la mezcla no fluya y se reduzca la densidad aparente.

Cabe destacar que en las tres cantidades de ligante evaluadas no se han detectado grandes diferencias en cuanto a la segregación de los elementos de aleación. Por consiguiente se puede determinar que el uso de una cantidad de ligante \leq a 0,1% es el más adecuado para obtener mejores propiedades en mezcla y valores de segregación estables, ya que el uso del valor teórico (0,3%) iría en detrimento de la fluidez de la mezcla y afectaría al procesado de la misma.

4.1.3 Efecto de la naturaleza del ligante usado

En el presente estudio se han abordado dos metodologías de mezclado de ligantes diferentes, las cuales se realizan con el fin de prevenir la generación de la volatilización (*dusting*) y la segregación de los elementos de aleación más finos [11]. Las dos tecnologías empleadas han sido:

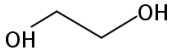
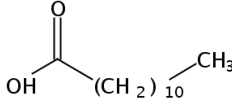
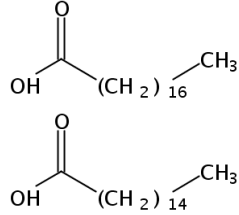
- El primer método involucra la adición de un aditivo líquido, en este caso el EG, como ligante al material de partida.
- El segundo método, se denomina proceso de fusión en caliente, en el cual un ligante sólido, en este caso ácidos grasos, se funde mientras es mezclado con el polvo de partida.

Existe una tercera tecnología de mezclado ampliamente conocida que ha demostrado grandes ventajas en la obtención de buenas propiedades en mezcla como la mejora en la fuerza adhesiva sobre todo del polvo de grafito, tratándose de la disolución del ligante en un disolvente con el fin de lograr el mojado de todas las partículas de la mezcla y la posterior evaporación del solvente. El problema de este método es el uso de disolventes inflamables como es el tolueno o la acetona, así como su extracción y recuperación posterior de la mezcla sobre todo por riesgos medioambientales [12].

En cuanto a las dos tecnologías de mezclado evaluadas hay que tener en cuenta que la gran diferencia se basa en la dispar naturaleza del ligante usado en cada una de ellas, así como sus ventajas e inconvenientes aportadas a la mezcla final.

Se puede ver detallado en la Tabla 4.5 alguna de las propiedades físicas de los ligantes usados en el estudio.

Tabla 4.5 Nomenclatura, estructura molecular y propiedades de los ligantes empleados.

	EG	Ac.Lau	Ac.St+Pal
Estructura química			
Familia orgánica	Diol	Ácido graso	Ácido graso
Polaridad química	Polar	no Polar	no Polar
Tensión superficial (Dyn/cm=mN/m)	49,8 (T ^a amb)	26,6 (70°C)	28,9 (70°C)
Viscosidad (mPa·s)	16,1 (T ^a amb) 3,5 (80°C)	8,02 (50°C)	9,38 (70°C)

El etilenglicol (IUPAC: 1,2-etanodiol) pertenece a la familia de los dioles, por los dos grupos hidroxilo (OH⁻) en cada extremo de la molécula que le confieren una elevada polaridad mostrando un valor de polaridad relativa de 0,79 (siendo de 1,00 la del agua) [13]. Como ya se ha visto, el EG presenta una elevada viscosidad a temperatura ambiente (16,1 mPa·s), la cual disminuye hasta 2,5 mPa·s al aumentar la temperatura a 80°C.

Los otros dos ligantes, tanto la mezcla de ácido esteárico y palmítico como el ácido láurico, corresponden a la familia orgánica de los ácidos grasos. Estas sustancias son de naturaleza lipídica y se clasifican como moléculas anfifílicas, es decir tienen una región apolar o hidrofóbica (la cadena final hidrocarbonada) y una región polar o hidrofílica (el grupo funcional carboxílico, COOH⁻). Debido al gran número de átomos de carbono que conforman la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos empleados (C18: ácido esteárico, C16: ácido palmítico y C12: ácido láurico), todas las sustancias presentan un carácter global tendiendo a la baja polaridad (hidrofóbica). Asimismo tienen una viscosidad moderada a sus respectivas temperaturas de fusión, siendo de 9,38 mPa·s para la mezcla de ácido esteárico y palmítico a 70°C y de 8,02 mPa·s para el ácido láurico a 50°C [14].

Los ligantes seleccionados para el presente estudio cumplen las características preestablecidas por la primera Patente 4.483.905 [15] que introdujo qué tipo de propiedades debía presentar un ligante en la PM convencional. Esta patente se limitó a describir que un agente ligante debía mostrar un comportamiento de tipo grasa o adhesivo (*a sticky or fat character*) además de ciertas propiedades que evitasen su evaporación o cambio químico con el tiempo a temperaturas moderadas. La naturaleza de esta clase de agentes ligantes había demostrado soportar las fuerzas internas que surgen cuando la mezcla de polvo es manipulada.

La adhesión de un material orgánico se conoce como la propiedad adherente o capacidad de unión que este presenta con la superficie de otro material de diferente naturaleza. No existe un consenso general en cuanto a qué factores y fuerzas están involucradas en la cohesividad. Algunos autores la atribuyen a las fuerzas adhesivas, algunos lo ven atribuible al efecto combinado de las fuerzas adhesivas y cohesivas, y otros también incluyen la viscosidad y la viscoelasticidad [16]. Probablemente sea una combinación de las tres teorías, lo que sí se sabe es que esta propiedad viene marcada por la naturaleza química del material orgánico y de la partícula a la cual se adhiere, ya que actúa en superficie y en consecuencia en interfase. La adhesión entre distintas superficies, es un concepto complejo ya que entran en juego diversas interacciones difíciles de evaluar, tales como interacciones físicas y químicas de superficies.

En la Figura 4.2 se muestra un histograma de la segregación de la fracción cribada por debajo de 45 micras de los elementos de aleación en función de la adición de 0,1% en peso de ligante y de su naturaleza.

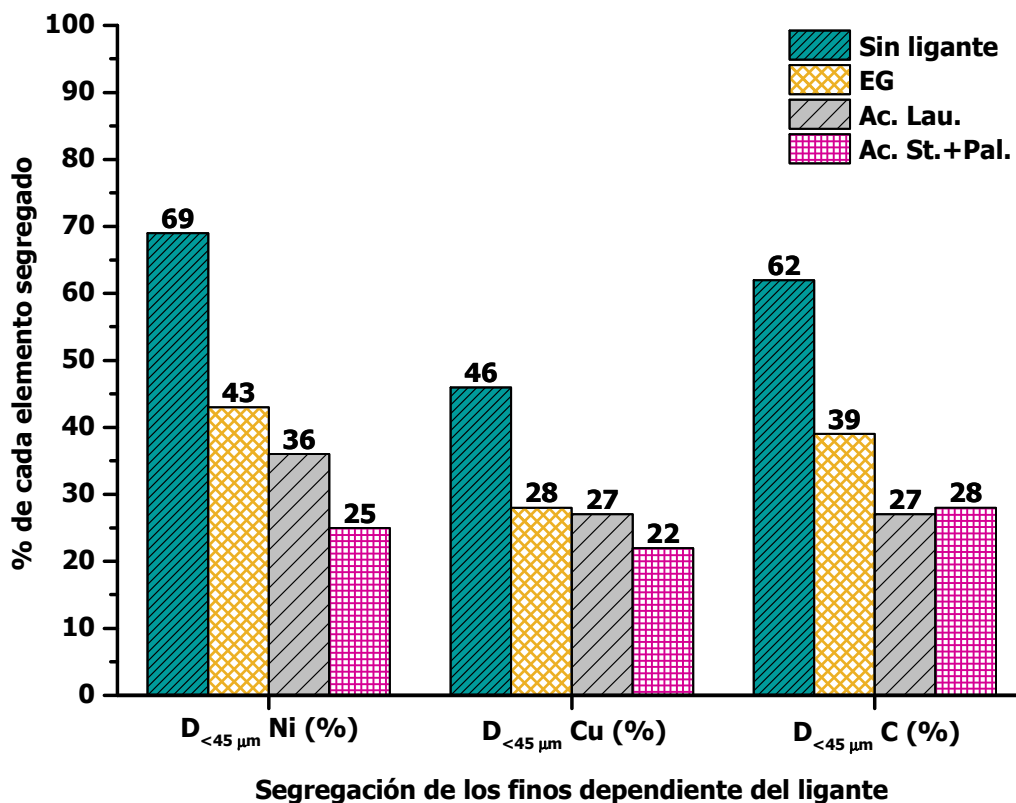


Figura 4.2 Segregación de los elementos de aleación finos (en la fracción <math>D_{<45\ \mu\text{m}}</math> cribada) en función del tipo de ligante usado.

Los resultados mostrados en la Figura 4.2 de las cuatro mezclas llevadas a cabo demuestran una vez más, la necesidad del uso de ligantes para evitar una segregación de más del 60% del Ni y grafito añadido. En el caso de los tres ligantes evaluados, han mostrado tener ligeras diferencias en cuanto a segregación de finos. El ligante que ha evidenciado ser la sustancia con menor capacidad de retención de los elementos finos ha sido el EG, con una segregación de Ni y grafito de alrededor del 40%. Esto puede ser debido a su elevada tensión superficial (49,8 dyn/cm) [17] que genera que la sustancia tenga tendencia a aglutinarse y dificulte la mojabilidad del sólido, aún y aumentando la temperatura. Esto puede llegar a provocar una mala distribución del material por la superficie del polvo base, causando heterogeneidad en la mezcla y mal anclaje de los elementos de aleación al Fe. En cambio los ácidos grasos

estudiados han resultado tener un comportamiento antisegregante muy parecido, ofreciendo buena retención del Ni y el grafito en mezcla; seguramente este efecto está causado por la tensión superficial menor que presentan los ácidos grasos (26,6 dyn/cm para el ácido láurico y de 28,9 Dyn/cm para la mezcla de ácido esteárico y palmítico a 70°C) frente al EG (49,8 dyn/cm a temperatura ambiente). Cabe señalar que también existe otro motivo por el que los tres ligantes ofrecen valores de segregación un tanto dispares y tiene que ver con la tecnología de mezclado usada. Es importante que el ligante añadido esté homogéneamente distribuido por toda la mezcla y en el presente estudio se ha empleado un mezclador bicónico, el cual distribuye el ligante por efecto de la rotación y por la caída en cascada del material. Esta metodología probablemente sea insuficiente para la distribución correcta del ligante y necesite de un "activador energético" (como el uso de cuchillas) para la correcta dispersión del ligante.

Tabla 4.6 Propiedades de las mezclas (0,1% de ligante), fluidez y densidad aparente.

	AM + Sin ligante	AM + EG	AM + Ac.Lau	AM + Ac.St+Pal
Fluidez (s)	35,2	No fluye	37,4	38,3
Densidad aparente (g/cm³)	3,25	3,23	3,06	3,05

Como se observa en la Tabla 4.6, el EG no permite que la mezcla fluya, en cambio mantiene la misma densidad aparente que la mezcla de referencia (sin ligante). El empeoramiento de la fluidez sucede conforme a la naturaleza del ligante. En este caso, al tratarse de un solvente polar, provoca la formación de elevadas fuerzas intermoleculares, más concretamente puentes de hidrogeno, que comportan a su vez, elevadas fuerzas cohesivas causantes de la atracción entre moléculas de EG. Además, como se ha especificado anteriormente, también presenta cierta resistencia en la adhesión con la superficie de los polvos base, efecto causando por su reducida mojabilidad (elevada tensión superficial). Una vez que la mezcla está a temperatura ambiente, los agregados formados por polvo base + ligante + EA, tenderán a aglutinarse debido a las fuerzas adherentes del ligante. Y por lo tanto tenderá a la formación de lo que se denomina como "fenómeno de puente" (*bridging phenomena*), que genera un aumento del ángulo de reposo de la mezcla afectando a la descarga de la misma desde una tolva [11] y disminuyendo su fluidez.

Los ácidos grasos, han demostrado ser las sustancias con mayor capacidad para actuar como ligantes, ya que han aportado valores competitivos en cuanto a la antisegregación de los elementos de aleación, como se muestra en la Tabla 4.6, y fluidez a las mezclas (37,4 s en la mezcla con ácido láurico y 38,3 s a la mezcla con Ac.St+Pal). Por consiguiente, aún tratándose de sustancias con cierta adhesión, causada por su grupo funcional, muestran un buen equilibrio en sus propiedades intrínsecas para actuar como buenos ligantes en la PM convencional. Ambos ligantes presentan una reducción en la densidad aparente de la mezcla (3,06 g/cm³ para la mezcla con Ac.Lau y 3,05 g/cm³ para la mezcla con Ac.St+Pal) con respecto a la mezcla de referencia (3,25 g/cm³). Este resultado es asumible, ya que esta propiedad de la mezcla está más relacionada con la longitud de cámara que hay que dejar a la hora de cargar el polvo en la matriz, que con el empeoramiento en cuanto a propiedades de dicha mezcla.

Mencionar, que el uso de ácido láurico como ligante en producción, presenta un hándicap debido a su bajo punto de fusión. En épocas con grandes cambios en las condiciones atmosféricas (como aumentos en la temperatura ambiental y la humedad) las mezclas realizadas con este producto pueden llegar a cambiar su comportamiento, sobretodo, en detrimento de la fluidez debido a la cohesividad adquirida del ligante dentro de la mezcla que tiende a aglomerarla. Los factores que más contribuyen al aumento de la untuosidad o adhesión del ligante son la temperatura, la humedad relativa y la viscosidad del material [16]. Se aconseja que el ligante preferiblemente presente un punto de fusión mayor a 60°C, una viscosidad moderada y un comportamiento anfipático.

4.2 INTERACCIÓN DEL MATERIAL ORGÁNICO CON OTROS ADITIVOS EN PM

Además de los elementos de aleación descritos con anterioridad, existe otro aditivo muy utilizado en la tecnología pulvimetalúrgica, cómo es el sulfuro de manganeso (MnS), cuya función principal es la de actuar como lubricante facilitando las operaciones secundarias de mecanización; como el torneado o el taladrado de las piezas sinterizadas para llegar a obtener la geometría y la tolerancia deseada en la pieza final [18, 19].

Las operaciones secundarias de mecanización en el grupo AMES, constituyen una etapa muy importante de la fabricación de la pieza final, tanto es así que el volumen de piezas (base Fe) mecanizadas asciende a un 14,5% de toda la producción anual, y en particular de un 33% en la planta dónde se desarrolla el presente trabajo de tesis doctoral. Por lo tanto es importante conocer la interacción que presenta el sulfuro de manganeso con los productos orgánicos empleados durante las fases de fabricación de las piezas, ya que es un compuesto común en las mezclas.

Como cualquier aditivo adicionado en mezcla es necesaria su distribución homogénea en ella, pero basándonos en la observación directa a pie de producción se ha detectado la existencia de una interacción íntima entre este aditivo (MnS) y el ligante y/o lubricante usado durante la etapa previa de delubricación de las piezas. Existen evidencias de que, dependiendo de la naturaleza y de algunas de las propiedades específicas del material orgánico añadido en mezcla, puede causar una transformación parcial del aditivo de mecanizado durante las fases de fusión y descomposición de los mismos, provocando contaminaciones dentro de los hornos, placas o cintas, así como problemas estéticos en las piezas sinterizadas [20] .

El sulfuro de manganeso es uno de los compuestos más conocidos y usados en la mejora de la mecanización en materiales PM, aportando la ventaja de evitar modificaciones en las propiedades mecánicas y en el cambio dimensional de las piezas, debido a su bajo coeficiente de fricción que disminuye el riesgo de calentamiento local en la interfase pieza-herramienta [21]. El MnS presenta tres polimorfismos diferentes; α -MnS con estructura cristalina cúbica tipo-NaCl (albandita), es de color verde y es la fase más estable, por lo tanto la usada como aditivo en PM; y las fases metaestables β -MnS y γ -MnS con estructura tipo esfalerita (cúbica) y tipo wurtzita (hexagonal), respectivamente [22]. La principal desventaja del MnS es su deterioro e inestabilidad en presencia de humedad ya que se trata de un aditivo higroscópico. Tiende a absorber humedad del aire y reacciona oxidando con dicha humedad absorbida causando el aumento en el contenido de oxígeno hasta un 12%. Bajo tales condiciones el sulfuro de manganeso se aglomera y por lo tanto no puede usarse como aditivo potenciador de la mecanización [23].

El MnS puede presentar interacciones físico-mecánicas o químicas, estas últimas pueden ocasionar reacción o incluso degradación con alguno de los componentes, sobre todo los aditivos orgánicos, utilizados en piezas PM. Como consecuencia de estos efectos se pueden encontrar en superficie de piezas sinterizadas distintas imperfecciones y manchas, las cuales pueden provocar rechazos estéticos de dichas piezas. Con el objetivo de evaluar los problemas estéticos causados potencialmente por la mencionada interacción entre el tipo de material orgánico empleado con el sulfuro de manganeso una vez sinterizada la pieza se llevó a cabo un estudio. Los parámetros fijados fueron la composición (1,6%Cu 0,9% grafito 0,5% MnS y el Resto% Fe), la estrategia de mezclado (que consistió en usar un mezclador bicónico de 5 kg y un tiempo total de mezclado de 20 min), la densidad (en todas las casos fueron entre 6,9 y 7,0 g/cm³), así como las condiciones de sinterización fueron idénticas (1120°C, a una velocidad de cinta de 10 m/h y atmósfera de 95%N₂ 5%H₂). También se fijó el porcentaje en peso total añadido de material orgánico, ya fuese de lubricante o de lubricante más ligante, en un 0,6. La variable de estudio fue el uso o no de lubricante y ligante, y el tipo de lubricante. El ligante que se usó en este estudio siempre fue la mezcla de ácidos grasos, Ac.St+Pal.

En la Figura 4.3 podemos observar las superficies de las piezas sinterizadas que contienen un 0,5% de MnS y diferentes tipos de material orgánico. Como se puede apreciar en el caso de la pieza que no contiene material orgánico se obtuvo una superficie muy limpia sin ningún defecto visual (Figura 4.3 A), así mismo sucedió en el caso de la mezcla que contenía cera (Figura 4.3 B). En cambio, el uso de estearato de Zn (Figura 4.3 C) y la mezcla de ácidos grasos (Ac.St+Pal) como ligante (Figura 4.3 D), provocaron la aparición de manchas en la superficie difíciles de eliminar y de tonalidades negro-verdosas muy características.

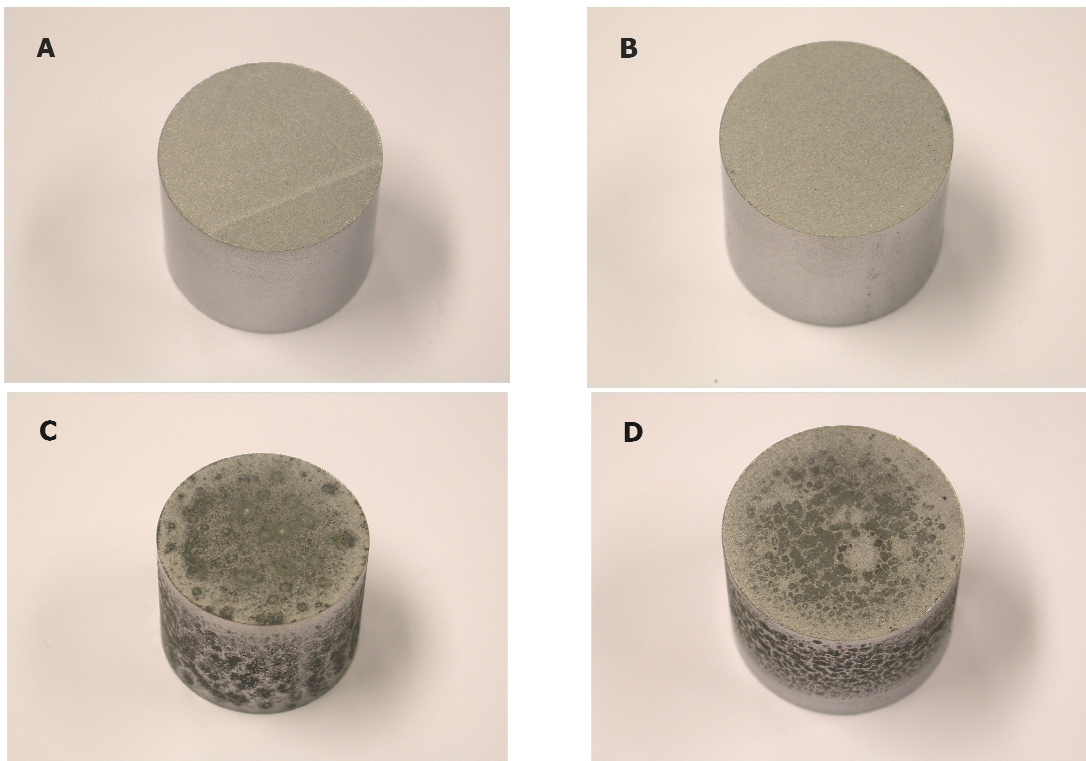


Figura 4.3 Mezclas (1,6% Cu 0,9% C y R% Fe 0,5%MnS) con adición de diferentes materiales orgánicos; A) sin material orgánico, B) 0,6 cera, C) 0,6 ZnSt y D) 0,4% AcSt+Pal + 0,2%cera, todas ellas prensadas a densidades 6,9-7,0 g/cm³, sinterizadas en una atmósfera 95%N₂+5%H₂ a 1120°C.

La caracterización SEM-EDS realizada en la superficie de las piezas con manchas, muestra (Figura 4.4) una morfología de estas imperfecciones muy características observada de manera reiterada a lo largo de la superficie afectada. La mayoría de estas imperfecciones tienen una morfología de halo cuyo centro presenta una superficie muy limpia, siempre coincidiendo con zonas donde coexisten poros con mayor tamaño. También en algunos casos presentan una forma que recuerda a la formación de una gota líquida de material la cual, al ser secada (por la volatilización del líquido), se cuartea formando este tipo de depósitos. Esta última forma suele ir acompañada de grandes concentraciones del compuesto formador de las manchas.

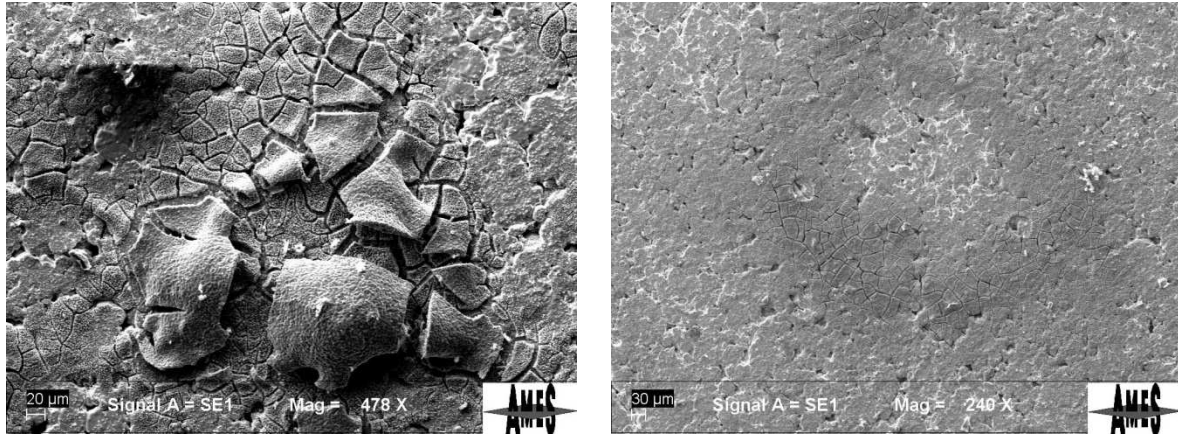


Figura 4.4 Micrografías SEM de la morfología de los depósitos que cubren la superficie de la pieza que contenía 0,6% de ZnSt.

A continuación, se realizaron repetitivos análisis EDS composicionales de los depósitos detectados en las piezas que contenían dichas manchas. Las composiciones obtenidas se detallan en la Tabla 4.7. Todos los análisis han resultado detectar manganeso en un rango de 58-61% en peso, azufre en un rango de 29-34% en peso (composición similar a la del MnS inicial según su especificación) y siempre asociado a estos dos elementos un intervalo de carbono de entre 6-12% en peso. Esta misma composición es la hallada tanto en los precipitados analizados en las piezas que contenían el lubricante ZnSt como en la que llevaba la mezcla de ácidos grasos como ligante. Por lo tanto, podemos discernir que se tratan de depósitos de MnS en su mayoría.

En algunos otros análisis también se detectó la presencia de oxígeno en las manchas. No se ha querido añadir en la tabla al ser un fenómeno no observado en todas las manchas analizadas.

Tabla 4.7 Análisis composicionales EDS de varios depósitos encontrados en las piezas que resultaron manchadas.

Nº análisis	Mn [%]	S [%]	C [%]	Ratio Mn:S
1	60,7	32,1	7,2	1,90:1
2	58,9	29,2	11,9	2,01:1
3	59,4	34,1	6,5	1,74:1
4	59,1	32,5	8,4	1,82:1
5	59,8	32,4	7,8	1,85:1

No obstante, con tal de corroborar el tipo de compuesto precipitado en los halos superficiales de ambas piezas, se realizó un análisis por difracción de Rayos X (DRX) del polvo de sulfuro de manganeso de partida (difractograma A en la Figura 4.5) y de algunos de los depósitos encontrados en varias piezas (difractograma B en la Figura 4.5). Podemos observar que el MnS inicial está compuesto aproximadamente en un 97% de α -MnS y un 3% de fase α -Mn. En cambio, los precipitados superficiales están compuestos de una fase austenítica ($\text{CFe}_{15.1}$) procedente de la base metálica de la pieza, pero además se ha detectado la misma fase alfa del MnS de partida y también un óxido de manganeso (MnO), en concreto la Manganosita. Este óxido forma cristales de color verdosos y es el óxido de manganeso más simple presentando una estructura cristalina cúbica, de tipo NaCl, como el α -MnS. Al no tratarse de un análisis DRX puntual, sino que corresponde a una recolección de diferentes depósitos encontrados en distintas piezas, el análisis semiquantitativo de las distintas fases encontradas no es representativo. Por lo tanto, es importante puntualizar que en los depósitos formados se encuentran diferentes fases, como la α -MnS y el óxido de Manganeso, MnO.

Debido a la interacción del sulfuro de manganeso con los materiales orgánicos, es posible que el MnS se disuelva parcialmente formando las especies Mn^{2+} y S^{2-} , provocando posteriormente la generación de sulfhídrico, H_2S , muestra de ello, viene acompañado por el hedor característico que desprende este compuesto en los hornos de sinterización y las piezas. De esta manera el manganeso, metal muy ávido por el oxígeno, puede interaccionar con el oxígeno presente en las etapas de delubricación, y formar el MnO. Esta aportación de oxígeno en los hornos de sinterización puede proceder de la delubricación de los compuestos orgánicos que pueden empobrecer la atmósfera de sinterización, de la propia atmosfera de sinterización cuya composición es idónea para la sinterización del Fe, pero el Mn al ser más ávido por el oxígeno que el Fe, los ppm de oxígeno presentes oxidarán fácilmente el manganeso; además de la desoxidación del Fe puede provocar que el oxígeno eliminado se combine con el Mn.

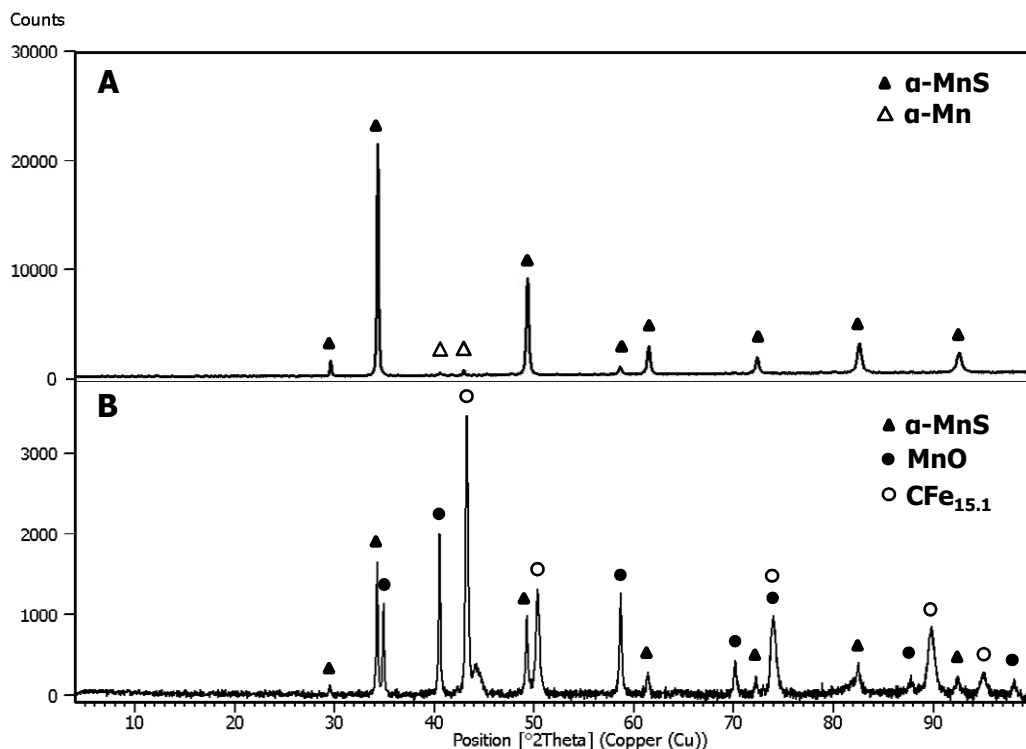


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X. (A) Polvo inicial de MnS y (B) Acumulación de precipitados en piezas con depósitos superficiales.

En la literatura hasta el momento, se ha descrito la inestabilidad térmica del sulfuro de manganeso durante la etapa de sinterización sobre todo desde un punto de vista de su descomposición o su desulfurización a elevadas temperaturas ($T^a > 800^{\circ}\text{C}$), dónde en ambientes ricos en oxígeno o incluso en atmósferas con H_2 , tiende a formar compuestos de azufre muy estables como los óxidos de azufre, SO_x o ácido sulfhídrico. Consecuentemente existe una pérdida de azufre en la pieza y el exceso de Mn, al ser un elemento muy ávido por el oxígeno, puede formar óxidos, Mn_xO_y , fácilmente [24]. La inestabilidad térmica de este aditivo también ha provocado que los grandes productores de polvo dentro del mundo pulvimetalúrgico estén desarrollando e implementando el uso de aditivos de mecanización alternativos al sulfuro de manganeso, cuyo principal beneficio es su estabilidad química y térmica (materiales inertes como óxidos complejos procedentes de la familia de los filosilicatos o aluminatos cálcicos, nitruro de boro, entre otros) [25-27].

En la Figura 4.6 podemos ver a la izquierda, una micrografía del polvo de MnS inicial, antes de ser añadido en la mezcla metálica, y observamos que tiene un aspecto triturado probablemente debido a los procesos de molienda a los que se le somete para su producción así como su irregular distribución de tamaño de partícula. En cambio, si observamos la imagen de la derecha, correspondiente a los precipitados de MnS obtenidos en la superficie de algunas piezas, se puede corroborar que parte del sulfuro de manganeso inicial sufre una transformación en la que finalmente precipita formando estructuras geométricas perfectas y con un tamaño de partícula muy similar, alrededor de 2-3 μm .

Debido a esta fenomenología, una vez la pieza ha sido sinterizada completamente, se observan los depósitos en forma de anillo o de gota reseca, con un aspecto cuarteado.

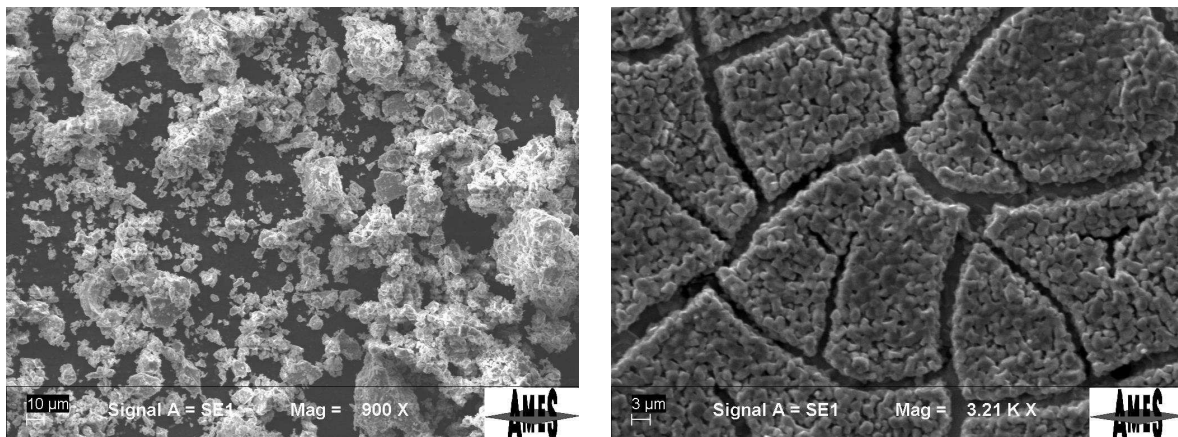


Figura 4.6 Micrografía SEM de la morfología del sulfuro de manganeso inicial, (izquierda); micrografía SEM de la morfología de los depósitos formados por MnS formados en la superficie de la pieza que contenía 0,6 ZnSt, (derecha).

Realizando un balance y organizando todos los indicios obtenidos en el estudio de la inestabilidad del MnS en aquellos casos que están presentes el lubricante, ZnSt, el ligante, Ac.St+Pal, o ambos; se puede hipotetizar cuál es la casuística sucesiva que explicaría su transporte másico desde el interior hacia la superficie de la pieza y la formación posterior de los depósitos superficiales en algunas de las piezas.

En la Figura 4.7 se muestra un esquema del posible mecanismo de formación de los depósitos de sulfuro de manganeso en las superficies de las piezas durante la etapa de delubricación debido al uso de estearatos metálicos (como lubricantes) y ácidos grasos (como ligantes).

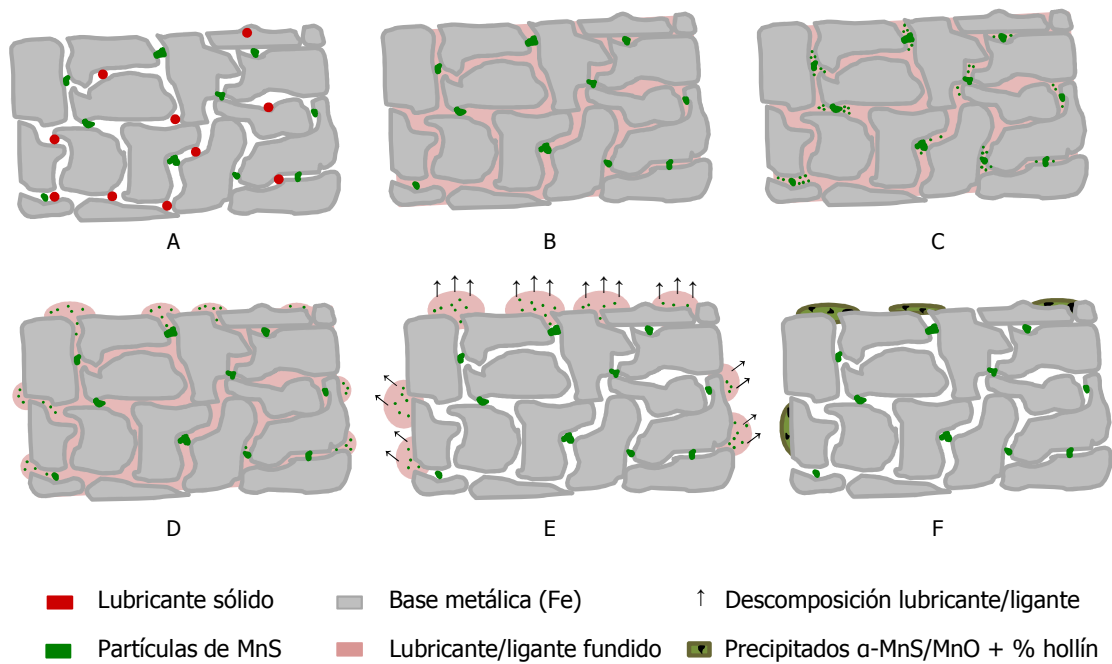


Figura 4.7 Esquema mecanismo de formación de precipitados de MnS en algunas piezas sinterizadas en la etapa de delubricación.

El mecanismo de formación de precipitados de MnS/MnO durante la etapa de delubricación de las piezas se puede clasificar en las siguientes 6 etapas:

- A) Las partículas de MnS así como las de lubricante o ligante, se encuentran distribuidas homogéneamente por toda la pieza en verde.
- B) Una vez la pieza alcanza las temperaturas de fusión de los materiales orgánicos específicos presentes en la pieza, estos transforman a su estado líquido y por capilaridad y a través de la porosidad, se distribuyen por todo el interior de la pieza, mojando las partículas de Fe así como las de MnS que se encuentran a su paso.
- C) Durante la etapa en estado líquido del material orgánico, ciertos materiales de naturaleza específica, disuelven parcialmente el MnS.
- D) El MnS disuelto en el líquido, es transportado másicamente del interior de la pieza a la superficie, a través de los canales de poro, y una vez en el exterior el líquido forma pequeñas gotas por la superficie de la pieza.
- E) Conforme va aumentando la temperatura, el material orgánico en estado líquido sale totalmente a la superficie mientras se va produciendo su descomposición a compuestos volátiles tales como CO_2 o hidrocarburos con fuertes enlaces C-H, y como productos minoritarios CH_4 , CO , C_2H_2 o NH_3 . En el caso de la cera, EBS, la mayor concentración de vapores ocurre a los 450°C , en cambio en la pirolisis del ZnSt, se requiere alcanzar el rango $700\text{-}800^\circ\text{C}$ para su completa vaporización [28]. El ZnSt, también descompone en pequeños hidrocarburos, pero también se forma óxido de zinc, ZnO , el cual se reduce a Zn (mediante el H_2 de la atmósfera) y a 908°C (1183K) el zinc fundido se evapora completamente [29].
- F) Una vez se ha alcanzado la completa descomposición del material orgánico, que dependerá del tipo de material empleado, las especies sulfuradas y el manganeso pueden recombinarse y volver a formar sulfuro de manganeso o el Mn en exceso puede oxidarse y formar MnO , precipitando en forma de depósitos (cristalitos cúbicos de tamaño muy parecido) con morfología de gota o de anillo. Además, asociado a los

depósitos se encuentra siempre un % de hollín procedente de la mala eliminación del material orgánico.

Hasta este punto, se ha investigado paso a paso la posible fenomenología sucesiva en la formación de los precipitados de MnS, los cuales se detectan como manchas superficiales. Es necesario conocer bien qué factores causan este problema fundamentalmente estético en las piezas, ya que causan rechazos y reclamaciones de clientes además de un aumento en el coste de fabricación de la pieza debido a la necesidad de realizar operaciones extras de lapeado o de limpieza exhaustiva para eliminarlas. Por lo que a continuación se estudiarán, los motivos por los que estos fenómenos pueden suceder con unos lubricantes y ligantes y con otros no.

4.2.1 Interacción del MnS con el tipo de lubricante usado.

Los lubricantes utilizados en el presente estudio, han sido la EBS y el ZnSt, cuyas ventajas e inconvenientes en cada una de las fases de producción de piezas PM, son ampliamente conocidas. La cera, N,N'- etilen bisestearamida, se conoce como el lubricante más limpio, por su rápida y limpia descomposición, evitando el aporte de hollín en la etapa de sinterización. En cambio los estearatos metálicos (el más utilizado es el estearato de Zn), se conocen por todo lo contrario, contaminan mucho todo el entorno de sinterización aportando hollín y óxidos metálicos.

La cera presenta una leve interacción con el sulfuro de manganeso durante su eliminación lo que se traduce en la observación de diminutas manchas a nivel microscópico, lo que no afecta al aspecto superficial de la pieza y en menor grado a la descomposición del MnS, sin embargo el estearato de Zinc sí interactúa de manera activa con el aditivo de maquinabilidad. Una de las razones por las que puede llegar a suceder esto puede ser atribuida a la permanencia en estado líquido, de cada uno de los lubricantes desde que funden hasta que descomponen completamente.

Para describir este efecto, se llevó a cabo un estudio calorimétrico mediante DSC y TGA de la degradación de ambos lubricantes bajo una atmósfera de $N_2-7\%H_2$, a través de un flujo calorimétrico de 10 K/min dentro del intervalo de temperaturas de 30°C a 800°C. En la Figura 4.8 se muestran los termogramas de los lubricantes estudiados mientras que en la Tabla 4.8 se especifican las temperaturas de transformación de fase, como el punto de fusión, el inicio y final de la descomposición, y el rango de temperaturas o permanencia de ambos productos, desde que funden hasta que descomponen completamente, $\Delta_{Li \rightarrow Gr}$ para la EBS de 150°C a 400°C y para el ZnSt de 125°C a 700°C.

Lo que observamos es que el ZnSt funde a 125°C mientras que la cera no lo hace hasta los 150°C. El inicio de descomposición de ambos lubricantes comienza a una temperatura similar, alrededor de los 350°C. Una vez alcanzada esta temperatura, la cera presenta una descomposición muy rápida y en una sola etapa de descomposición, tanto es así que al transcurrir 50°C su descomposición es completa. En cambio, en el caso del ZnSt, la descomposición es más progresiva y transcurre en dos etapas. La primera etapa, la que pertenece a la descomposición de más del 80% del material correspondiente a la eliminación de la parte orgánica del compuesto en productos volátiles y a la oxidación del Zn (ZnO), que sucede entre los 350°C y los 420°C. Este óxido de Zn formado no descompone hasta los 1300°C en atmósferas oxidantes, en cambio en atmósferas de N_2/H_2 el óxido se reduce a zinc

metálico a partir de los 600°C [29], y hasta los 700°C que acaba de descomponer completamente (segunda etapa de descomposición).

Teniendo en cuenta los resultados, se puede concretar que la permanencia de la cera en estado líquido durante la eliminación es menor que en el caso del ZnSt. La cera estaría en estado líquido hasta su completa descomposición dentro de un intervalo de 150°C a los 400°C y en cambio el estearato de Zn estaría de 125°C a 700°C. Esta mayor permanencia del ZnSt en fase líquida en la pieza, podría provocar una mayor interacción con el sulfuro de manganeso y aumentar así la concentración de aditivo disuelto en él.

No obstante, hemos de tener en cuenta que este es el comportamiento observado en la eliminación de ambos lubricantes puros en condiciones atmosféricas y térmicas controladas. Cuando estos productos se encuentren embebidos en una pieza metálica, sus características de descomposición se pueden ver afectadas por muchos otros factores tales como: la transferencia térmica dentro de la cámara de delubricación del horno, el flujo atmosférico o las características de la pieza, la densidad (la porosidad interconectada), la masa de la pieza y su complejidad, los elementos de aleación, entre otros factores.

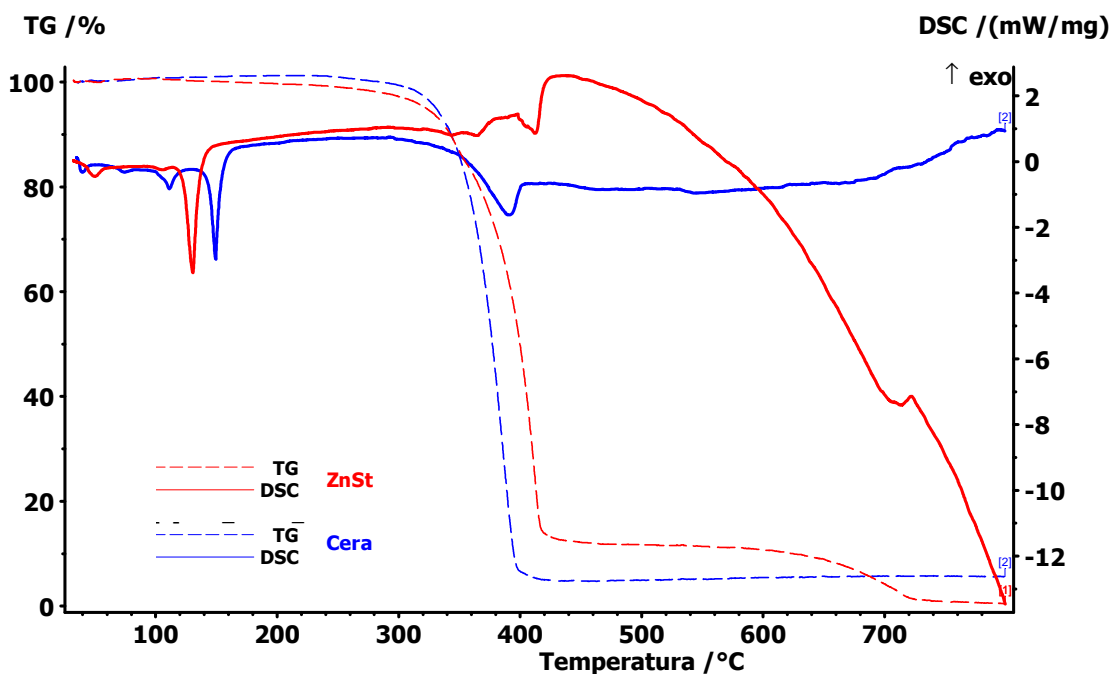


Figura 4.8 DSC/TGA de la descomposición de los lubricantes ZnSt y Cera, bajo atmósfera de $N_2-7\%H_2$, a 10k/min y hasta 800°C.

Tabla 4.8 Características de la descomposición del ZnSt y la Cera.

Lubricante	T ^a fusión (°C)	T _i descomp. (°C)	T _f descomp. (°C)	ΔT L _{inicial} → G _{final} (°C)
ZnSt	125	350	700	575
Cera(EBS)	150	350	400	250

Otra de las razones por las que se cree que el ZnSt interacciona con el MnS y no lo hace en la misma medida la cera, se debe a su carácter iónico. El ZnSt es una sal orgánica, que se encuentra recluida en estado sólido dentro de una pieza metálica. Cuando se inicia la fase de delubricación la sal orgánica pasa a estado líquido, y al iniciar su descomposición (entre los 320-360°C) ésta puede liberar ácido esteárico al medio [30].

Como se detalla en el mencionado estudio, el ácido formado (RCOOH) puede reaccionar parcialmente con el MnS o con el ácido sulfhídrico, H_2S , generado también en el medio. Una vez este fluido formado (con los intermedios de reacción presentes) encontrarse el camino para salir a la superficie y se fuese completando la descomposición de los compuestos orgánicos dentro del líquido, haría que el Mn^{2+} y la especie sulfurada del medio se combinaran para formar y precipitar cristales de MnS de igual morfología y tamaño. O puede ser también por substitución catiónica de las especies presentes Zn^{2+} Mn^{2+} S^{2-} $2(COO)^-$ o formación de un organometálico complejo. A medida que aumenta la temperatura por el fenómeno de capilaridad el líquido sale a la superficie transportando las especies en disolución. Al eliminar toda la parte orgánica (líquido) existe una posible recombinación entre el Mn y el S, para formar el MnS; y el Mn^{2+} (el cual ha perdido en forma de sulfhídrico el S^{2-}) puede combinarse con ppm de O_2 y formarse también el MnO.

La posible reprecipitación del MnS, podría explicarse como una reacción solvotermal, reacción por la cual mediante precursores como estearatos de manganeso o sales de manganeso y especies sulfuradas (cómo tiourea o gas sulfídrico), a una cierta presión y temperatura y a través de un solvente, generan la precipitación de MnS, normalmente en su fase termodinámicamente más estable, α -MnS [31]. Otros estudios encontraron la existencia de una competencia entre la formación de alfa-MnS y MnO en función de la proporción molar S/Mn presente en el medio de reacción. Consiguiendo estructuras de alfa-MnS puras cuando la relación S/Mn >2 mientras que se obtenían MnO cuando existía una gran desulfurización en el medio (en forma de H_2S o $SO_x...$) y por lo tanto la relación S/Mn $<0,6$ [32]. Por lo que determinamos que la competencia en la formación de MnS y MnO en la superficie una vez realizado el transporte del lubricante a la superficie, dependerá de la rápida desulfurización del medio, y esto dependerá de muchos otros factores.

4.2.2 Interacción del MnS con el tipo de ligante usado

El equilibrio termodinámico envuelto en la precipitación de sulfuros metálicos viene marcado por el tipo y la concentración de especies sulfuradas (H_2S , HS^- , y S^{2-}) presentes en el medio de reacción [33]. La formación de estas especies es dependiente del pH, como podemos observar en el gráfico izquierdo de la Figura 4.9. En cambio, la solubilidad de los sulfuros metálicos suele ser mucho mayor cuánto más ácido es el pH, como se puede ver en el gráfico de la derecha de la Figura 4.9. Concretamente la solubilidad del MnS en agua tiene un valor intermedio con respecto a otros sulfuros metálicos, pero podemos observar que entre un pH de 6,0-6,5 a temperatura ambiente ($T^a=25^{\circ}C$) se disuelven 100 mg/l. Según la tendencia exponencial del gráfico, a medida que aumenta la acidez en el medio de reacción la disolución de la sal MnS irá en aumento. Y más aún con el incremento de la temperatura, que hace aumentar también las constantes de solubilidad de las sales, en su gran mayoría [33].

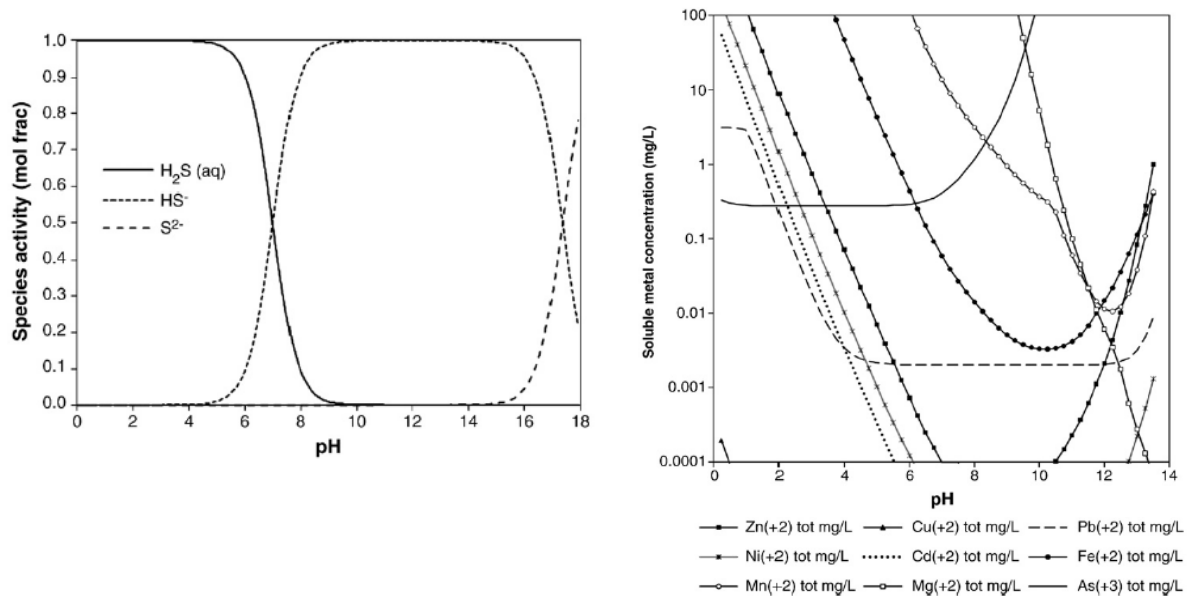


Figura 4.9 Especies sulfuradas en función del pH (gráfico izquierdo). Solubilidad de los sulfuros metálicos en función del pH (gráfico derecho) [33].

La mezcla de ácidos grasos, en concreto ácido esteárico y palmítico (Ác.St+Pal), usada como ligante para la adhesión o unión de los elementos de aleación más finos en la mezcla metálica, presenta una acidez bastante elevada, concretamente presenta valores de 204-208 mgKOH/gmuestra. Por lo que determinamos, que al adicionar el ligante ácido en la mezcla metálica, lo que este produce cuando tiene lugar su fusión, es la solubilización parcial del aditivo de mecanización, distribuido homogéneamente por la pieza en verde. Esta disolución parcial del MnS en el medio líquido facilita el transporte de las especies implicadas a la superficie de la pieza, y al descomponer el compuesto orgánico provoca la recombinación de las especies presentes, formando mayoritariamente los precipitados de α -MnS.

4.2.3 Otros factores que pueden potenciar la descomposición del MnS





En la Tabla 4.9 se detallan las propiedades de algunas de las piezas producidas en los hornos de AMES que contienen un 0,5% de MnS y cuya matriz metálica es de FeCuC, con contenidos en grafito entre 0,2-0,6%. La gran diferencia entre todas ellas es la cantidad y el tipo de lubricante usado así como la densidad y el peso final de la pieza.

Lo que se puede constatar a simple vista en todas ellas, es la presencia o no de las típicas manchas descritas y caracterizadas anteriormente. Si observamos la primera pieza (Tabla 4.9, 1), corroboramos una vez más la reducida actividad del sulfuro de manganeso con la cera como lubricante. En cuanto a las siguientes tres piezas (Tabla 4.9, 2-4) mostradas tienen en común la naturaleza orgánica del tipo de lubricante usado. Tanto el Caplube[®] K como el Caplube[®] L, según especificación del proveedor (H.L. Blachford), están compuestos de una mezcla de estearatos metálicos, y solo el Caplube[®] L está libre de contener Zn.

En las últimas dos piezas (Tabla 4.9, 3 y 4) se evidencian los precipitados de MnS vistos anteriormente en forma de anillo, sin embargo no se detectan en la segunda pieza (Tabla 4.9, 2). Esto es debido a un sumatorio de factores, el primero está relacionado con **el peso** de la pieza, en la segunda pieza es muy inferior a los otros dos casos, además **la complejidad** que

presenta en cuanto a los agujeros y nervios pasantes estarían favoreciendo el transporte y la descomposición del lubricante por muchos más puntos de la pieza, ya que se trata de una pieza con elevada superficie y baja densidad, el lubricante líquido ha de atravesar menos masa para llegar a la superficie.

Tabla 4.9 Piezas de producción de matriz metálica FeCuC, con contenidos en grafito entre 0,2-0,6%, un 0,5% en MnS y con diferentes tipos de lubricantes.

	1	2	3	4
				
% lubricante	0,6	0,8	0,8	0,6
Tipo de lubricante	cera	Caplube® K	Caplube® K	Caplube® L
Densidad sinterizado (g/cm³)	6,70	6,60	6,90	6,70
Peso pieza (g)	134,6	28,4	398,5	518,9
Volumen lubricante (cm³)	0,8	0,2	3,2	3,1

Otro factor que afectaría a la aparición de precipitados es **el volumen total de lubricante** presente en todo el conjunto de la pieza. En el caso de las dos últimas piezas (Tabla 4.9, 3 y 4), presentan un 94% más en volumen de lubricante en la pieza con respecto a la segunda pieza (Tabla 4.9, 2), hecho que potenciaría la acumulación de lubricante líquido en superficie. Aunque hay que puntualizar que se evaluó la superficie de la segunda pieza (Tabla 4.9, 2) a nivel microscópico, utilizando el SEM, y se detectaron pequeñas zonas con algunos precipitados de MnS, pero no detectables a simple vista.

En la tercera pieza (Tabla 4.9, 3), además de todo lo anteriormente dicho, **la elevada densidad** que normalmente presentan los dientes de la pieza, facilitaría la permanencia en estado líquido del lubricante dentro de la pieza, hasta que se abriese camino por la baja porosidad hasta la superficie, hecho que potenciaría un mayor tiempo de contacto con el sulfuro de manganeso facilitando así su interacción.

El efecto acumulativo de depósitos de MnS en la cuarta pieza (Tabla 4.9, 4), se debe no solo al alto contenido de lubricante en pieza, o a su baja proporción superficie/volumen, sino también a **la colocación de la pieza** durante la sinterización. La pieza se coloca tumbada en las placas de sinterización y como posee unas valonas en la parte inferior, esto hace que la pieza tenga una cierta inclinación. Una vez el lubricante sale a la superficie conteniendo las especies iónicas en su interior, se forman las gotas de lubricante fundido y coalescen todas en la misma zona de la pieza (en la zona inferior del plano inclinado).

4.3 CONCLUSIONES PARCIALES

El conjunto de resultados obtenidos en este capítulo, serán la base de posteriores decisiones en el conjunto de la tesis. Y ayudarán en la idónea selección del ligante y lubricante que será usado en los posteriores estudios.

I. Relativas al efecto de la adición del material orgánico en las propiedades de la mezcla:

- Teniendo en cuenta que la función principal de los ligantes es la de prevenir la segregación de los elementos de aleación con tamaños de partícula más finos y de densidades dispares, se confirma la importancia de su uso en la tecnología PM. De esta manera, se evitará la pérdida composicional de la pieza final, durante la manipulación y el transporte de la mezcla, con el fin de lograr las propiedades finales deseadas.
- A la vista de los resultados obtenidos, la **incorporación temprana del ligante** con el polvo base y los elementos de aleación y **a posteriori el lubricante** ha demostrado ser **la estrategia de mezclado de mayor eficacia**. Esto se debe a que aporta buenas propiedades antisegregativas de los finos así como fluidez al conjunto de la mezcla.
- Para una mayor efectividad del comportamiento ligante con respecto al polvo de Fe entre 0,05% y 2% en mezclas pulvimetalúrgicas, se ha determinado que el uso de un 0,1% de ligante en mezcla es el más adecuado para unir los finos a la superficie del Fe y no empeorar la fluidez y la densidad aparente de la mezcla.
- Los derivados de ácidos grasos y glicoles con un estado de agregación sólido, con puntos de fusión dentro de un rango entre 60-80°C han demostrado ser buenos candidatos para usarlos como ligantes. Ofrecen resultados adecuados en la prevención de la segregación de finos así como en la mejora de las propiedades de la mezcla, sobre todo en lo referente a la fluidez. Estas sustancias presentan una estructura molecular anfifílica. Esta bifuncionalidad les ayuda a mejorar la mojabilidad de todas las partículas de la mezcla y hacer de nexo de todas ellas.

II. Relativas a la interacción del material orgánico con otros aditivos, el sulfuro de manganeso (MnS):

- Se ha observado que el uso de material orgánico con ciertas propiedades químicas, tanto si se usa como lubricante o como ligante, afectan a la estabilidad del MnS durante la delubricación de éstos; generando manchas o imperfecciones superficiales en las piezas sinterizadas.
- Teniendo en cuenta los lubricantes usados en este estudio, se ha determinado que el uso de estearatos metálicos, en concreto el ZnSt, está involucrado directamente en la descomposición del MnS y su posterior precipitación en forma de manchas en la superficie de la pieza. Hecho que se observa en menor medida con el uso de la cera como lubricante. La permanencia en estado líquido del ZnSt durante su descomposición es mucho mayor que la cera, y esto da pie a una mayor interacción de

las partículas de MnS con el lubricante en estado líquido que conllevan a una mayor disolución del aditivo.

- Por lo que se refiere a la naturaleza del ligante usado, se ha comprobado que los ácidos grasos, sustancias con cierta acidez, una vez se inicia su fusión y descomposición pueden llegar a solubilizar parcialmente el aditivo de mecanizado. La disolución formada, donde el lubricante o ligante hacen la función de vehiculante, alcanza por capilaridad la superficie de las piezas, formando gotas en ella. Una vez allí se descompone totalmente el material orgánico, (aunque siempre queden restos de hollín), y el MnS disuelto en el líquido precipita en forma de cristales cúbicos compuestos de MnS y en menor grado de Mn_xO_y .
- Debido a la investigación morfológica y composicional de los defectos estéticos superficiales, así como la interacción de dichos materiales orgánicos con el aditivo, se ha realizado una hipótesis del mecanismo de descomposición del MnS. Ésta hipótesis fortalece la idea de que la aparición de manchas superficiales en algunas de las piezas se debe a la interacción de ciertos materiales orgánicos con el MnS procedente del interior de la pieza. Estos materiales orgánicos transportan del interior al exterior de la pieza parte del MnS solubilizado, hasta que se elimina todo el líquido presente y se forman dichas imperfecciones.
- Además, el peso, la complejidad, el volumen total de lubricante y ligante, la elevada densidad y la colocación de la pieza durante la sinterización, son otros factores que pueden potenciar la inestabilidad y descomposición parcial de las partículas de MnS, favoreciendo al desarrollo de las manchas.

4.4 REFERENCIAS

1. F. Campbell, *Metals fabrication: understanding the basics*. 2013, USA: ASM International. 389-390.
2. Erhard Klar and C.B. Thompson, *Powder treatments and lubrication*, in *ASM Handbook Powder metal technologies and applications*. 1998, ASM International: USA. p. 746-749.
3. F. Hanejko, *Methods for preparing metallurgical powder compositions and compacted articles made from the same*, US 2007/0186722 A1, Hoeganaes Corporation (US) 16 Agosto, 2007.
4. Z. Tan, S. Li, X. Xu, O. Litström, L. Chen, P. Skoglund and X. Zhang. *Improve the consistency of components by using an improved bonded mix*. in *World PM 2014* 2014. World Congress and Exhibition, Orlando, USA. EPMA. 2014.

5. G. Elert. *The Physics Hypertextbook*. 1998-2016 [cited 2016, 15 Diciembre]; <http://physics.info/viscosity/>.
6. F.J. Semel, *Iron-based powder mixtures*, 4.834.800, Hoeganaes Corporation (US), 30 Mayo, 1989.
7. S. Luk, *Metal powder compositions containing binding agents for elevated temperature compaction*, 5.368.630, Hoeganaes Corporation (US), 29 Noviembre, 1994.
8. J. Arvidsson and H. Vidarsson, *Powder composition comprising aggregates of iron powder and additives and a flow agent and a process for its preparation*, WO2001/017716 A1, Höganäs AB, 15 Marzo, 2001.
9. P. Knutsson, P.O. Larsson and H. Vidarsson, *Metallurgical powder composition*, US 7682558 B2, Höganäs AB, 23 Marzo, 2010.
10. F.J. Semel and S. Luk, *Iron-based powder mixtures containing binder-lubricant*, 5.298.055, Hoeganaes Corporation (US), 29 Marzo, 1994.
11. A. Kagawa, K. Fujisawa, H. Suzuki, M. Murakami, K. Yoshioka and H. Hanaoka, *Powder metallurgical binder and powder metallurgical mixed powder*, US 5.525.293 A, Kobe Steel Ltd, 11 Junio, 1996.
12. K. Fujisawa and H. Suzuki, *Binder for powder metallurgy, mixed powder for powder metallurgy and method for producing same*, US 7.074.254 B2, Kobe Steel Ltd, 11 Julio, 2006.
13. C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 4th Edition ed. 2011: Wiley-VCH.
14. D. Valeri and A.J. Meirelles, *Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997. vol. 74 (10): pp. 1221-1226.
15. U.F. Engstrom, *Homogeneous iron based powder mixtures free of segregation*, 4.483.905, Höganäs AB, Sweden, 20 Noviembre, 1984.
16. B. Adhikari, T. Howes, B. Bhandari and V. Truong, *Stickiness in foods: a review of mechanisms and test methods*. International Journal of Food Properties, 2001. vol. 4 (1): pp. 1-33.
17. L. Masschelein-Kleiner, *Los solventes*. Publicaciones Centro Nacional de Conservación y Restauración DIBAM, 2004.
18. B. Lindsley and F. Hanejko. *New machinability system for PM steels*. in *EuroPM 2014*. Congress and Exhibition, Salzburgo, Austria. EPMA. 2014.
19. C. Gierl, M. Jalilizyaeian, H. Danninger, K. Vasilko and A. Šalák, *Comparison of CaS and MnS as machining aids in sintered steels*. Powder Metallurgy Progress, 2009. vol. 9 (2): pp. 67.

20. B. Lindsley and C. Schade, *Machinability additives for improved hard turning of PM steel alloys*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, compiled by W. Gasbarre and J. von Arx, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, part 6, 2006. vol. 1: pp. 16-26.
21. E. Robert-Perron, C. Blais, S. Pelletier and Y. Thomas, *Machinability of green powder metallurgy components: Part II. Sintered properties of components machined in green state*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. vol. 38 (6): pp. 1337-1342.
22. T.X. Wang and W.W. Chen, *Low-temperature synthesis of pure rock-salt structure manganese sulfide using a single-source molecular precursor*. Chemical Engineering Journal, 2008. vol. 144 (1): pp. 146-148.
23. A. Šalák, M. Selecká and H. Danninger, *Machinability of powder metallurgy steels*. 2005, UK: Cambridge Int Science Publishing. 239-240.
24. M. Haas and B. Nichols, *Mechanisms of Sulfur Loss and Thermochemistry of MnS in Sintered Resulfurized Steel Powders*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2002 (13): pp. 13-264.
25. H.A. Rodrigues, R. Goto, M. Folliard, C. Myers and M. Saucier. *Machinability of P/M parts - Effect of machining additives and processing*. in *World PM 2010*. World Congress and Exhibition, Florencia, Italia. EPMA. 2010.
26. C.T. Schade, D. Christopherson Jr and R. Causton, *Powder metallurgical compositions and parts made therefrom*, US 7.300.489 B2, 27 Noviembre, 2007.
27. O. Andersson and B. Hu, *Machinability improving composition*, US 8.795.407 B2, 5 Agosto, 2014.
28. T. Holm, A. Malas and S. Wiberg, *Furnace atmospheres No. 8 Sintering of steels*. Linde Gas, 2011 (8).
29. B. Bondarenko, I. Voloshin, Y.A. Voloshina, V. Artem'ev, L. Rubinchik and S. Ruzhanskii, *Oven operation in sintering powder components plasticized with zinc stearate*. Powder metallurgy and metal ceramics, 1993. vol. 32 (5): pp. 461-464.
30. E. Capetti, A.M. Ferretti, V. Dal Santo and A. Ponti, *Surfactant-controlled composition and crystal structure of manganese (II) sulfide nanocrystals prepared by solvothermal synthesis*. Beilstein journal of nanotechnology, 2015. vol. 6 (1): pp. 2319-2329.
31. S. Biswas, S. Kar and S. Chaudhuri, *Solvothermal synthesis of α -MnS single crystals*. Journal of crystal growth, 2005. vol. 284 (1): pp. 129-135.
32. A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A.M. Ferretti, N. Santo and A. Ponti, *Monodisperse octahedral α -MnS and MnO nanoparticles by the decomposition of manganese oleate in the presence of sulfur*. Chemistry of Materials, 2010. vol. 22 (9): pp. 2804-2813.

33. A.E. Lewis, *Review of metal sulphide precipitation*. Hydrometallurgy, 2010. vol. 104 (2): pp. 222-234.

Capítulo 5

DESARROLLO DE UN NUEVO LIGANTE

5.1 DECISIÓN Y SELECCIÓN DE UN NUEVO LIGANTE	139
5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONOESTEARATO DE GLICEROL, (GMS).....	141
5.2.1 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL GMS.....	142
5.2.2 ESTRATEGIAS PARA LA OBTENCIÓN DE GMS COMO PRODUCTO MAYORITARIO.....	143
5.2.3 CONTROL DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN EN LA OBTENCIÓN DE GMS	144
5.2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LOS LOTES DE GMS	145
5.2.5 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS LOTES DE GMS SINTETIZADOS	147
5.3 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL LIGANTE GMS DESARROLLADO	149
5.3.1 LA VISCOSIDAD DEL LIGANTE	149
5.3.2 DESCOMPOSICIÓN DEL GMS DURANTE LA ETAPA DE DE-LUBRICACIÓN	150
5.3.3 INTERACCIÓN DEL LIGANTE GMS SINTETIZADO CON EL ADITIVO DE MECANIZACIÓN, MNS	152
5.3.4 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD LIGANTE DEL GMS EN MEZCLA.....	153
5.4 CONCLUSIONES PARCIALES	157
5.5 REFERENCIAS	158

Teniendo en cuenta todas las aportaciones y conclusiones obtenidas en los estudios preliminares, se decidió seleccionar un ligante que cumpliera todos los requisitos demandados que deben cubrir las necesidades de su función principal.

A continuación se detalla la lista de propiedades específicas demandada a un ligante en la tecnología PM:

- Ha de ser **sólido** a temperatura ambiente.
- Ha de ofrecer buenas propiedades humectantes con el fin de ser distribuido y esparcido homogéneamente por la superficie de las partículas que componen la mezcla, por lo tanto ha de ser **un surfactante** (de modo que facilite la adsorción en la superficie de las partículas de polvo metálico).
- Ha de ser un surfactante no-iónico y con buen **carácter anfifílico**.
- Ha de ser un compuesto orgánico **estable** químicamente y térmicamente, es decir, no puede evaporarse durante las etapas de mezclado y compactado.
- Ha de presentar una **temperatura de fusión adecuada** a las condiciones de mezclado, y no ha de ser más baja de 60°C, para evitar la cohesividad del propio material, en ambientes húmedos o con temperaturas ambientales elevadas.
- Ha de tener un **valor de acidez** residual **bajo**, de tal manera que se evite en gran medida la alteración y descomposición parcial del MnS durante la sinterización.
- Ha de ser capaz de **descomponerse fácilmente** durante la etapa de delubricación, es decir, a bajas temperaturas (que no superen las temperaturas máximas de delubricación, a ser posible $\leq 500^\circ\text{C}$) por lo tanto ha de presentar un bajo peso molecular y ha de ser limpio en su eliminación.
- Ha de ser activo y cumplir su función principal hasta finalizar la compactación de la mezcla, y **no puede empeorar** substancialmente **las propiedades físicas de la mezcla**; tales como la fluidez, la densidad aparente, la compresibilidad o la resistencia en verde.
- Además, se le solicita que muestre **buenas propiedades lubricativas**, o como mínimo que no empeore las del lubricante añadido en mezcla.

5.1 DECISIÓN Y SELECCIÓN DE UN NUEVO LIGANTE

Realizando un recopilatorio de todos los requerimientos exigidos al ligante anteriormente descritos se ha decidido escoger, dentro de un marco tan amplio como son los materiales orgánicos, un candidato válido para cumplir el conjunto de propiedades demandadas.

Se decidió seleccionar una sustancia perteneciente a la familia de los **acilgliceroles**, ya que se trata de un derivado de ácidos grasos, los cuales tienen una larga tradición como buenos ligantes/lubricantes en la PM (tanto en sinterizado como en MIM) [1-3]. Se decidió que fuese

un derivado de la glicerina (o glicerol), cuya estructura molecular, con sus tres grupos funcionales hidroxilos, le confiere buena polaridad. Específicamente, se escogió el **monoestearato de glicerol (GMS)**, como candidato, por su estructura molecular y sus propiedades beneficiosas en su aplicación como ligante. Además este compuesto presenta múltiples aplicaciones tales como emulsionante en el sector farmacéutico, agroalimentario y cosmético, también se usa como lubricante en la industria textil o como humectante en la industria plástica.

En la Figura 5.1, se muestra la estructura molecular del mono-estearato de glicerol. Esta molécula consta de una parte polar, ofrecida por los dos hidroxilos libres y el enlace éster y una parte no polar, aportada por la cadena hidrocarbonada procedente del ácido graso reaccionante (el ácido esteárico); por lo tanto se trata de una molécula anfifílica.

Los dos hidroxilos le confieren a la molécula cierta polaridad, hecho que aumentará la adsorción y adherencia de dicho compuesto con las superficies de las partículas metálicas (Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, etc) mediante fuerzas intermoleculares tales como interacciones ácido-base o Van der Waals [4]. Por otro lado el esqueleto hidrocarbonado (18 carbonos) le ofrecerá movilidad o lubricidad a la molécula.

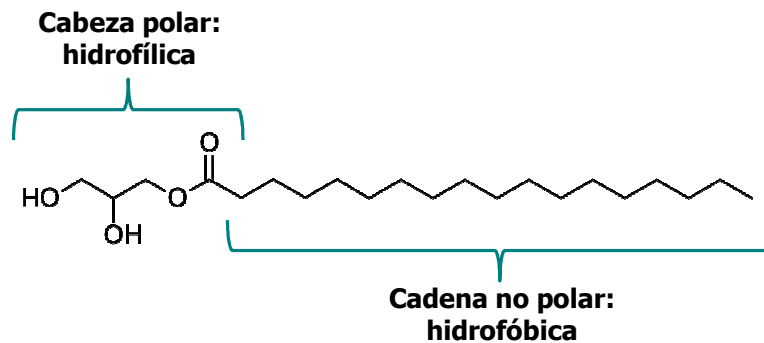


Figura 5.1 Estructura molecular del monoestearato de glicerol.

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades físicas y químicas de un monoestearato de glicerol comercial de elevada pureza (Palsgaard® Polymers GMS 8104). Podemos ver que dicha molécula presenta un peso molecular bajo; característica buscada ya que los compuestos con alto peso molecular, por un lado reducen el efecto polar que ofrecen los grupos funcionales empeorando la atracción entre la molécula y la superficie metálica, y por otro lado empeoran la descomposición del mismo durante la etapa de delubricación.

Tabla 5.1 Propiedades intrínsecas del compuesto GMS.

Fórmula química	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_4$
Peso molecular (g/mol)	358,56
Estado de agregación (T^a amb)	Sólido ceroso
Punto de fusión (°C)	65-68
Densidad (g/cm³)	0,97
Acidez residual (mgKOH/gm)	Máx. 3
% mono-glicérido	Mín. 90

Por ese motivo se intenta minimizar el uso de polímeros o copolímeros como ligantes debido a su alto peso molecular. Además, a temperatura ambiente se trata de un sólido y si el compuesto es puro presenta un rango de fusión de 65-68 °C, cuyo valor es adecuado para las condiciones de mezclado, así como para evitar posibles interacciones en atmosferas húmedas y cálidas. La acidez residual que presenta es baja, lo que prevendrá la posible interacción con el MnS durante la etapa de eliminación del producto.

El GMS presenta otro tipo de funciones y propiedades cuando se usa como aditivo en la industria de los plásticos (para resinas termoplásticas o termoestables), las cuales pueden ser favorables también para su aplicación como ligante en la tecnología PM.

A continuación se van a enumerar aquellas propiedades que lo hacen adecuado para aplicaciones específicas y además pueden ser de interés especial para su aplicación en PM:

- se emplea como agente antiestático [5], reduciendo dentro de una mezcla la tendencia de los polímeros a retener carga electrostática, ya que coge cierta humedad del ambiente provocando un ligero aumento de la conductividad eléctrica del polímero base y por lo tanto reduciendo las cargas electrostáticas.
- se utiliza como agente anti-vaho (*antifogging agent*) [5] evitando la condensación de gotas en la superficie de los polímeros, o como agente desmoldeante en procesos de extrusión o embutición [6], entre otras.

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONOESTEARATO DE GLICEROL, (GMS)

Después de seleccionar el compuesto orgánico, que según sus propiedades específicas se ha creído que podía ser uno de los más idóneos para cumplir la función de ligante en las mezclas PM, se tomó la decisión de sintetizar el producto a escala laboratorio a fin y efecto de controlar parámetros básicos como la acidez del mismo y el grado de pureza.

La síntesis del monoestearato de glicerol supone un gran desafío dentro del mundo de la pulvimetalúrgia convencional, y de ello se espera:

- un detallado conocimiento de la adecuación de las propiedades específicas del producto sintetizado, las cuales han de ir orientadas al objetivo final: su aplicación como ligante.
- Repetitividad del proceso así como las propiedades aportadas con el tiempo.
- La generación de valor añadido en el producto final dentro del procesado PM.

La síntesis propia del ligante constituirá un **proceso clave** en la optimización y eficiencia para la obtención de resultados competitivos y diferenciadores en la comparación con otras empresas del sector. Además, asegura una mayor independencia de proveedores de productos orgánicos no especializados en compuestos específicos para tal aplicación y de proveedores productores de polvo, los cuales venden la mezcla metálica preparada con todos los aditivos orgánicos (patentados) añadidos y a un mayor coste.

Los monoésteres de glicerol son particularmente valiosos para su uso como emulsionantes sintéticos en emulsiones de agua-en-aceite (o/w) respetuosas con el medioambiente. En concreto, el monoestearato de glicerol (GMS), se utiliza ampliamente como emulsionante, emoliente, lubricante y dispersante en aplicaciones tales como alimentos y piensos, cosmética, en la industria farmacéutica, plastificantes y en sistemas de liberación de

medicamentos [7]. La metodología de síntesis de estos productos para su obtención comercial son los siguientes:

- Esterificación directa de glicerina con ácidos grasos.
- Glicerólisis de aceites o grasas naturales o hidrogenadas.

La esterificación es una de las reacciones clásicas en la obtención de monoésteres de glicerol. La reacción más habitual tiene lugar entre un ácido orgánico carboxílico (R-COOH) y un alcohol (R'-OH), obteniéndose así el éster deseado (R-COO-R') y agua. Para la obtención en el presente estudio de monoestearato de glicerol, se han utilizado como reactivos ácido esteárico (tanto el de elevada pureza como el proveniente de mezcla de ácidos grasos) y glicerina. En la Figura 5.2 se muestra la reacción de esterificación del GMS. Esta reacción se produce mol a mol, es decir, por cada mol de ácido graso consumido se produce un mol de agua.

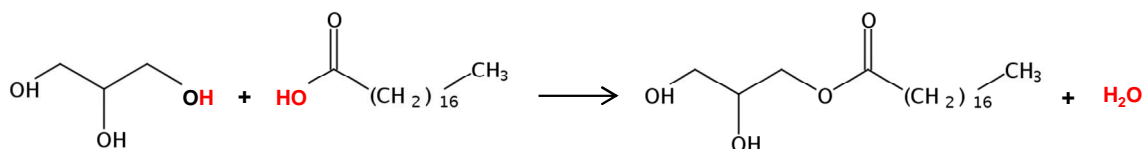


Figura 5.2 Reacción de esterificación del ácido esteárico con la glicerina para la obtención del monoestearato de glicerol.

5.2.1 Reacción de esterificación del GMS

La reacción de esterificación puede tener lugar en presencia o ausencia de catalizador. Normalmente se utiliza un catalizador, ya sea ácido o básico, para acelerar el proceso de reacción. El uso de un catalizador ácido para esterificar un ácido graso conlleva que la reacción sea más lenta, pero tiene la ventaja frente a un catalizador básico, de la formación directa de los ácidos grasos libres a ésters evitando la formación de jabones ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$) en el medio de reacción.

Los catalizadores usados en una reacción de esterificación tienen la particularidad de estar disueltos en el medio de reacción y su separación acostumbra a ser costosa, por lo que se suele quedar formando parte de la acidez final del producto.

Para que la reacción de esterificación se produzca es necesario el ataque del nucleófilo del oxígeno de una molécula del alcohol (en este caso de la glicerina) al carbono del grupo carboxílico (ácido graso). De esta manera, el protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado en forma de agua. Este mecanismo de reacción se encuentra detallado en la Figura 5.3. El catalizador ácido favorece la formación del carbocatión mediante la protonación del grupo carboxílico, facilitando así el ataque del alcohol. Esto se consigue con catalizadores que sean más ácidos que el propio ácido reaccionante. En el presente estudio se ha usado como catalizador un 0,2% en peso de ácido acético glacial (CH_3COOH) respecto al ácido graso usado como reactivo.

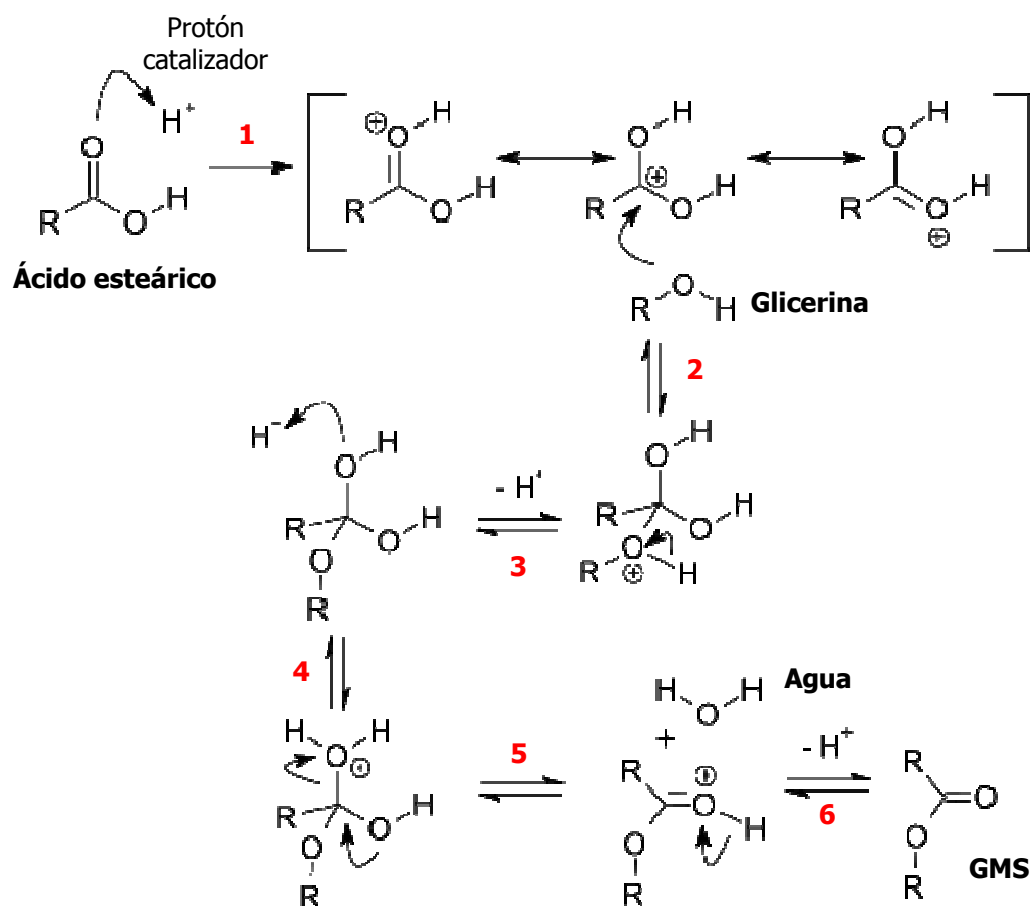


Figura 5.3 Mecanismo de reacción en la obtención del GMS mediante catálisis ácida.

A continuación se describe cada una de las etapas del mecanismo de reacción de la esterificación de la glicerina con un ácido graso en medio ácido [8], visto en la Figura 5.3:

- 1: Protonación parcial del grupo carbonilo del ácido esteárico
- 2: Ataque nucleofílico del alcohol al grupo carbonilo del ácido graso
- 3: Desprotonación del intermediario
- 4: Protonación en otro punto
- 5: Eliminación del grupo saliente, agua
- 6: Formación del éster, (GMS)

5.2.2 Estrategias para la obtención de GMS como producto mayoritario

La principal desventaja en las rutas convencionales de síntesis de GMS es su baja selectividad. El producto de reacción suele ser una mezcla de mono-glicéridos, di-glicéridos o tri-glicéridos, debido a que la glicerina es una molécula que dispone de tres grupos alcoholes ($-OH$), y por lo tanto pueden esterificar hasta 3 moléculas de ácido graso con ella. Los compuestos mono- y di-glicéridos son los mayoritariamente formados en el medio de la reacción de esterificación, ya que la formación de triglicérido se ve dificultada por su impedimento estérico para acabar de reaccionar con un tercer ácido carboxílico. Como el producto deseado en la reacción de

esterificación de la glicerina ha sido el monoestearato de glicerol se ha llevado a cabo las siguientes estrategias para favorecer su formación en el medio de reacción:

- La adición de la glicerina de manera muy lenta al sistema de reacción con el objetivo de favorecer la reacción mol a mol de una molécula de alcohol con una molécula de ácido graso.
- La adición de un pequeño exceso de glicerina al medio de reacción para favorecer la reacción del ácido graso con moléculas de glicerina aún no reaccionadas.

5.2.3 Control de la cinética de la reacción en la obtención de GMS

Con el propósito de evaluar la reproducibilidad de la síntesis del producto, se llevaron a cabo cinco sintetizaciones (llamadas lotes) con el fin de obtener las propiedades favorables para la aplicación del GMS como ligante; así como la cantidad de producto necesario para su posterior valoración.

En los cuatro primeros lotes se utilizó como ácido reaccionante una mezcla de ácidos grasos, concretamente con un 65% ácido esteárico y un 35% ácido palmítico (Ac.St+Pal) y en el último lote, el lote 5, se empleó ácido esteárico de elevada pureza (98% PS, Panreac). El objetivo de usar en la última síntesis ácido esteárico puro, fue valorar si el grado de mejora de las propiedades finales del GMS eran lo suficientemente fructíferas para permitir asumir el sobrecoste que significa usar el reactivo puro.

Con el fin de controlar la progresión o la cinética de reacción de todas y cada una de las síntesis llevadas a cabo se valoró y determinó la acidez residual en el medio de reacción a diferentes tiempos. De esta manera, se determina el consumo del reactivo limitante en la reacción (en este caso el ácido esteárico) además de conocer cuándo finaliza la síntesis y la acidez final del producto.

A cada tiempo de reacción deseado se realizaba un muestreo del medio de reacción y se valoraba con una disolución de NaOH 0,1M la acidez del producto (se evaluó con las siguientes unidades, mgKOH/g muestra). También se valoró de la misma manera la acidez inicial de cada uno de los reactivos ácidos. La mezcla de ácidos grasos (Ac.St+Pal) mostró tener una acidez libre de 212,7 mgKOH/gm y el ácido esteárico puro de 200,8 mgKOH/gm.

En la Figura 5.4 se muestra la evolución de la reacción de esterificación del mono-estearato de glicerol de cada uno de los lotes. Se observa que la tendencia en la progresión de la síntesis de GMS en todos los lotes es similar. Puntualizando, que en el caso del lote 1 la reacción del ácido inicialmente fue más rápida que en los otros lotes, pero en cambio el tiempo necesario para conseguir un valor de acidez residual en el producto final alrededor de los 20 mgKOH/gm fue muy parecido en los 4 primeros lotes y aproximadamente de 8 horas de reacción (480 min).

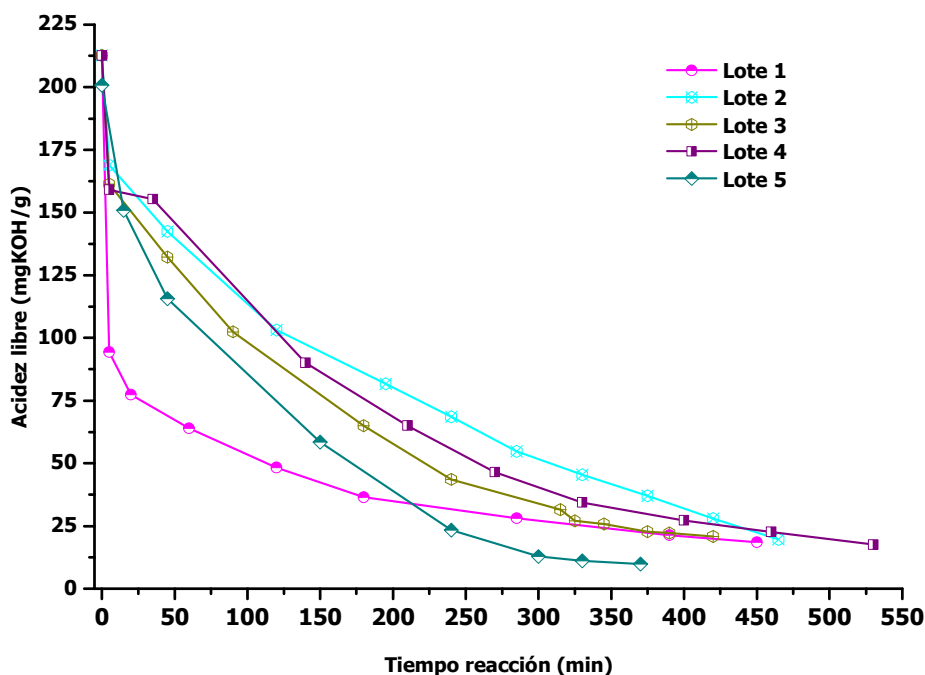


Figura 5.4 Evolución de la reacción de esterificación del GMS para cada lote.

En el caso del lote 5, fue necesario un tiempo inferior (aproximadamente 6 horas) para que reaccionara un mayor número de moléculas de ácido graso y así alcanzar menor acidez residual (9,8 mg KOH/gm). Este mayor rendimiento se debe a la pureza inicial del ácido esteárico, que facilita la esterificación con la glicerina, al contrario que sucede cuando le añadimos la mezcla de ácidos grasos.

Cabe indicar que previamente se preestableció que la reacción se podía dar por terminada cuando la acidez libre en el producto fuese inferior a los 20 mgKOH/gm, debido a que con dicha acidez disminuye el riesgo de interacción en la descomposición del aditivo de mecanización (MnS) durante la eliminación del ligante en la etapa de sinterizado de la pieza (además de por una cuestión de optimización del tiempo total de obtención del producto final).

5.2.4 Caracterización de las propiedades intrínsecas de los lotes de GMS

En la Tabla 5.2 se detallan las características y propiedades fisicoquímicas de los productos sintetizados.

Se ha determinado la riqueza final o también llamada rendimiento de la reacción de cada uno de los productos sintetizados, y viendo los resultados se puede resaltar que se ha obtenido un buen rendimiento en las 5 reacciones (>90%). Vale la pena puntualizar que en los lotes 2 y 3 se obtuvieron los valores más bajos de riqueza siendo de 91% y 90% respectivamente, debido principalmente a la mayor acidez residual del producto, en cambio el lote 5 proporcionó una riqueza mayor así como una acidez inferior, con un 95%. La acidez residual obtenida en cada producto implica una disminución de la pureza de éste, pero hay que destacar que no solo la acidez actúa como impureza del producto final sino que también lo hace la glicerina sin reaccionar, los catalizadores añadidos inicialmente y el agua no eliminada mediante destilación.

El índice de saponificación, es un parámetro usado para calcular de manera aproximada o teórica las grasas, en este caso en particular los glicéridos, presentes en la muestra sintetizada. Y mediante este control se ha evaluado el % de mono-glicérido y el de di-glicérido presente en cada uno de los lotes; suponiendo que no se ha formado el triglicérido en el medio de reacción y por lo tanto no se ha tenido en cuenta en el cálculo teórico.

Tabla 5.2 Caracterización de propiedades fisicoquímicas de los diferentes lotes.

Nº Lote	Índice Saponificación (mgKOH/gm)	Acidez (mgKOH/gm)	% Riqueza	%mono/ %di teórico	% humedad y volátiles
Lote 1	154,4	18,5	94	94 / 6	0,7%
Lote 2	147,9	19,6	91	98 / 2	0,8%
Lote 3	145,0	20,9	90	99 / 1	0,3%
Lote 4	151,2	17,5	93	99 / 1	0,6%
Lote 5	149,3	9,80	95	98 / 2	0,6%

Como se puede comprobar, en los 5 productos sintetizados se ha obtenido una mayor concentración de mono-glicérido siendo prácticamente el único compuesto presente en todos los lotes, específicamente en una proporción superior al 94% en todos los casos. Por lo tanto se puede considerar que se ha obtenido el producto deseado en todas y cada una de las síntesis realizadas, el GMS.

En los productos orgánicos comercializados normalmente tienen estipulado que el contenido en humedad y volátiles, determinado por gravimetría, ha de ser inferior al 0,1% con el fin de aumentar la riqueza del producto y asegurar y mejorar la estabilidad del producto, así como garantizar la aplicación de dicho material. Debido a la dificultad de alcanzar el valor normalizado en este tipo de productos, se estableció que el valor de humedad y volátiles en los productos sintetizados en la presente tesis no superara el 1% en dicha propiedad y tal y como se observa en la Tabla 5.2 todos los lotes cumplieron este requisito.

La acidez residual, como ya se ha visto en el control de la cinética de la reacción, fue bastante similar para los cuatro primeros lotes, aproximadamente de 20 mgKOH/gm, en cambio para el lote 5 se obtuvo el valor más bajo, de 9,8 mgKOH/gm. La obtención de un producto con una baja acidez residual era uno de los requisitos a tener en cuenta en la selección del ligante, para la prevención de la interacción del mismo con el MnS, como se pudo ver en los estudios preliminares con el uso de Ac.St+Pal (con una acidez libre de 212,7 mgKOH/gm). Por lo tanto, la diferencia en los valores de acidez entre los 5 lotes sintetizados, es tan sutil, comparándola con la acidez del Ac.St+Pal, que no se vería diferencia alguna en la interacción de todos los compuestos con el sulfuro de manganeso. Así que por lo que se refiere a la acidez, los 5 compuestos sintetizados, podrían ser usados indistintamente como ligantes en mezcla.

5.2.5 Análisis térmico de los lotes de GMS sintetizados

Para determinar las propiedades térmicas, especialmente el rango de fusión, y las diferencias en cuanto a pureza de cada uno de los productos sintetizados y teniendo en cuenta que se trata de compuestos con estructuras moleculares muy parecidas, se llevó a cabo un análisis térmico de los productos utilizando un STA (409 PC Netzsch) y sometiéndolos a un ciclo de calentamiento-enfriamiento en atmósfera de N_2 , con el fin de conseguir una mejor diferenciación entre los picos hallados.

En la Figura 5.5 se muestra el estudio térmico realizado para cada uno de los ligantes sintetizados. Se puede observar que no se muestra una diferenciación en cuanto a los picos endotérmicos, correspondientes a los puntos de fusión, de todas las sustancias analizadas. En cambio, por lo que se refiere a los picos de solidificación de los compuestos, se halla una clara diferencia entre los 4 primeros lotes y el lote 5. Este último presenta una temperatura de solidificación a mayor temperatura que los otros compuestos, debido a que se trata de un producto con mayor pureza, ya que solo presenta glicéridos de esteárico en su composición. En cambio, las otras cuatro sustancias son menos puras ya que se componen de mezcla de glicéridos de esteárico y palmítico (por el reactivo usado en la reacción) pero entre ellas se parecen mucho debido a sus similitudes vistas en sus propiedades fisicoquímicas.

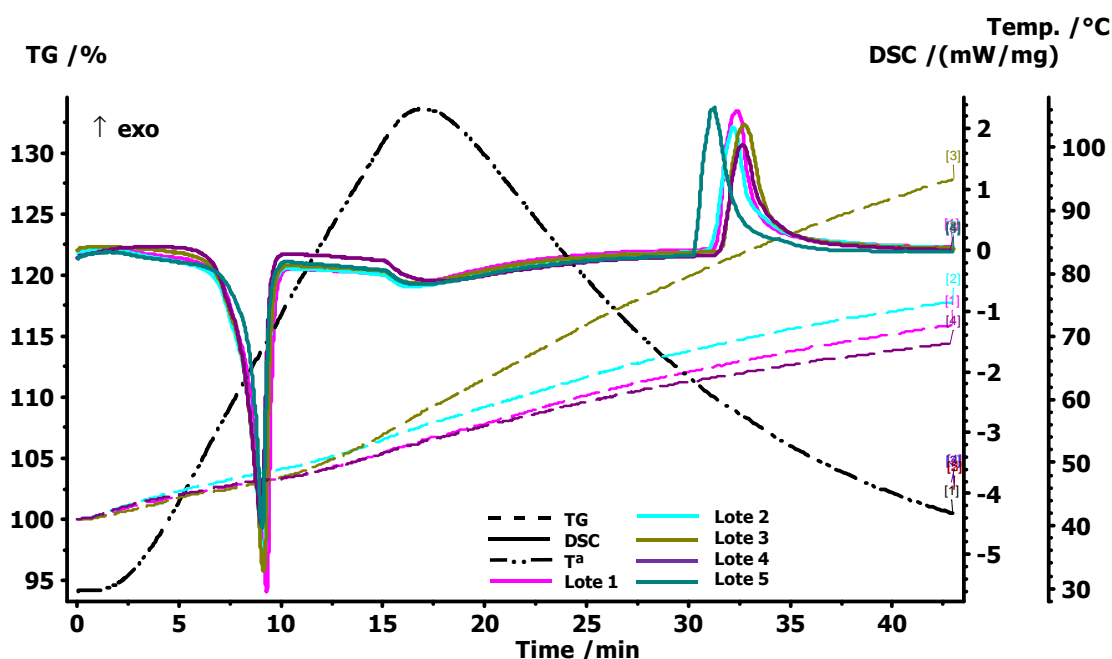


Figura 5.5 Análisis TG/DSC de cada uno de los lotes sintetizados. Condiciones del ensayo: velocidad de calentamiento 5K/min, en un rango de 30°C a 100°C bajo atmósfera de N_2 .

Con el propósito de conocer el rango de fusión de los cinco compuestos, en la Figura 5.6, se muestra el análisis DSC de los picos de fusión de todos ellos además de su primera derivada. Una vez más se detecta la mayor pureza del lote 5, ya que el pico de fusión es más estrecho y simétrico que en las otras sustancias, además de que en la primera derivada de los cuatro primeros lotes se muestra un pequeño pico entre los 60-65°C, lo que significa que se trata de sustancias compuestas (mezcla de productos).

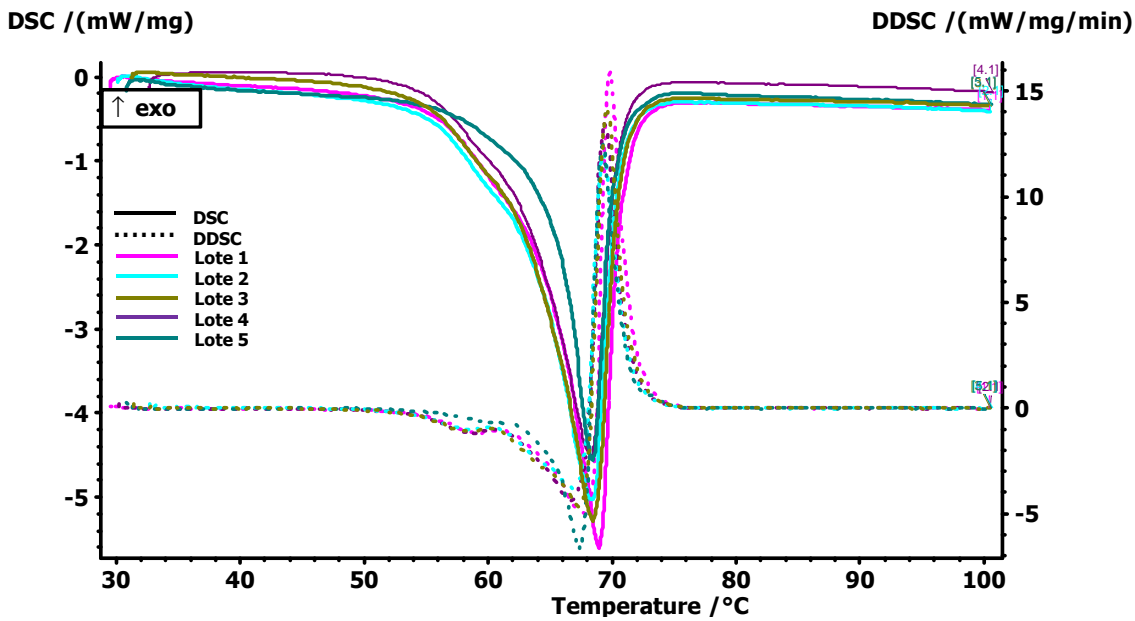


Figura 5.6 Primera derivada del pico de fusión de los DSC de los productos sintetizados.

En la Tabla 5.3 se detallan los perfiles de fusión de cada producto. El rango de fusión de todos los compuestos no difiere mucho entre ellos. Simplemente, destacar que el rango de fusión más estrecho (entorno a 5°C) corresponde con el lote 5 y por lo tanto con el producto de mayor riqueza y mayor pureza. Teniendo en cuenta que las diferencias en el rango de fusión de las 5 sustancias es tan sutil, de entre 2-3°C, se puede decir que podrán ser usados indistintamente, ya que difícilmente afectará a su función como ligante.

Tabla 5.3 Puntos de fusión de cada compuesto sintetizado

Nº Lote	Rango de fusión ($\Delta T_f, ^\circ\text{C}$)	Pico máx. ($^\circ\text{C}$)
Lote 1	64,2-70,9 (6,7)	69,0
Lote 2	63,0-70,6 (7,6)	68,5
Lote 3	63,5-70,7 (7,2)	68,6
Lote 4	63,8-70,5 (6,7)	68,3
Lote 5	65,3-70,4 (5,1)	68,5

Por lo tanto, después de evaluar y caracterizar todos los productos sintetizados en el laboratorio, podemos decir que se ha conseguido sistematizar la síntesis del ligante deseado obteniendo de manera reproducible cada una de las propiedades buscadas. Además, la sutil diferenciación, en cuanto a propiedades, encontrada en la síntesis del producto con ácido esteárico puro (lote 5), no justifica el incremento de coste para su obtención. Así que finalmente, se concluye que todos los compuestos sintetizados pueden usarse indistintamente, ya que sus pequeñas variaciones en propiedades intrínsecas no afectarán a su capacidad como ligante. Debido a esto y a que el componente mayoritario de todos los compuestos es el monoglicérido, de aquí en adelante se nombrará como GMS a cualquiera de los lotes sintetizados.

5.3 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL LIGANTE GMS DESARROLLADO

5.3.1 La viscosidad del ligante

Como ya se ha visto anteriormente, la tecnología de mezclado de ligante más empleada actualmente es mediante el método de fusión en caliente evitando así el uso de disolventes orgánicos. Este método se basa en adicionar el agente ligante en la mezcla de polvo metálico en forma sólida y fundirlo para cubrir la superficie de las partículas de material base y retener o “pegar” a ella los aditivos de tamaños de partícula fina y densidad dispar, evitando así su segregación y volatilización (*dusting*). Para lograr dicha técnica el agente ligante debe presentar propiedades específicas y la viscosidad es una de ellas.

La viscosidad, η , de un fluido es una propiedad física y es una medida de la resistencia de dicho material a deformarse cuando es sometido a tensiones de cizalla, por lo tanto a fluir. El agente ligante debe ser capaz de distribuirse y cubrir fácilmente las superficies de las partículas de polvo metálico, por lo que se necesita que presente una buena fluidez durante la etapa de fundido del mismo, es decir una baja viscosidad.

La viscosidad idónea que ha de presentar un agente ligante en la tecnología de mezclado dentro de la PM convencional no ha sido detallada en la bibliografía con anterioridad. Los autores de [9] desarrollaron un ligante compuesto por un copolímero con monómeros de etileno y propileno y un agente ligante líquido (derivado de esteres de ácidos grasos o ácidos grasos) capaz de prevenir la segregación y el *dusting* sin llegar a empeorar la lubricidad de la mezcla. Detectaron que cuando la viscosidad del ligante mostraba un valor por debajo de los 50 cSt (=50 mPa·s, a 37,8°C) la capacidad de retención del grafito no se veía afectada, se mantenía constante. En cambio cuando la viscosidad era superior a estos 50 cSt (a 37,8°C) reducía la densidad aparente y la fluidez se deterioraba de tal manera que impedía que la mezcla fluyese. De este modo determinaron que la viscosidad de un agente ligante debía ser inferior a los 50cSt (37,8°C) con el fin de evitar el fenómeno de puente (*bridging phenomena*) que impide que la mezcla fluya.

Se llevó a cabo un estudio de la viscosidad del ligante GMS sintetizado (en este caso se seleccionó el lote 3), mediante un viscosímetro rotacional de cono-placa, en función de la temperatura (en un rango de 75°C a 95°C) y a dos velocidades del husillo (a 500 rpm y 1100 rpm). En la Figura 5.7 se observa que la viscosidad del GMS sintetizado disminuye con la temperatura, y además lo hace de una manera lineal. La disminución de la viscosidad con la temperatura no es muy pronunciada ya que en un intervalo de 20°C, la viscosidad decrece aproximadamente 6 mPa·s, en ambas velocidades.

El valor de la viscosidad del GMS, incluso cercana a su temperatura de fusión, sería totalmente adecuada para el proceso de mezclado de polvos metálicos, ya que está por debajo de los 50 mPa·s. Por lo tanto, en este caso sería adecuado usar la temperatura del punto de fusión de la sustancia como condición válida en la elección de la temperatura de mezclado.

En cuanto se aumenta la velocidad de rotación de 500 a 1100 rpm, se observa que la viscosidad del material muestra la misma tendencia descendiente con la temperatura, pero decrece 1,5 mPa·s respecto a las 500 rpm en todo el rango debido al aumento de la velocidad de deformación. Esto demostraría, que el uso de mezcladores con elementos o dispositivos giratorios internos (como cuchillas o palas) con elevada velocidad de cizallamiento o corte (como es el Lödige) ayudarían en la dispersión del ligante entre los componentes en la

mezcla, evitando también la generación de grandes aglomerados. Por lo que el uso del mezclador convencional, de doble cono, no sería el más apropiado para la adición de agentes ligantes, mediante el método de fusión en caliente.

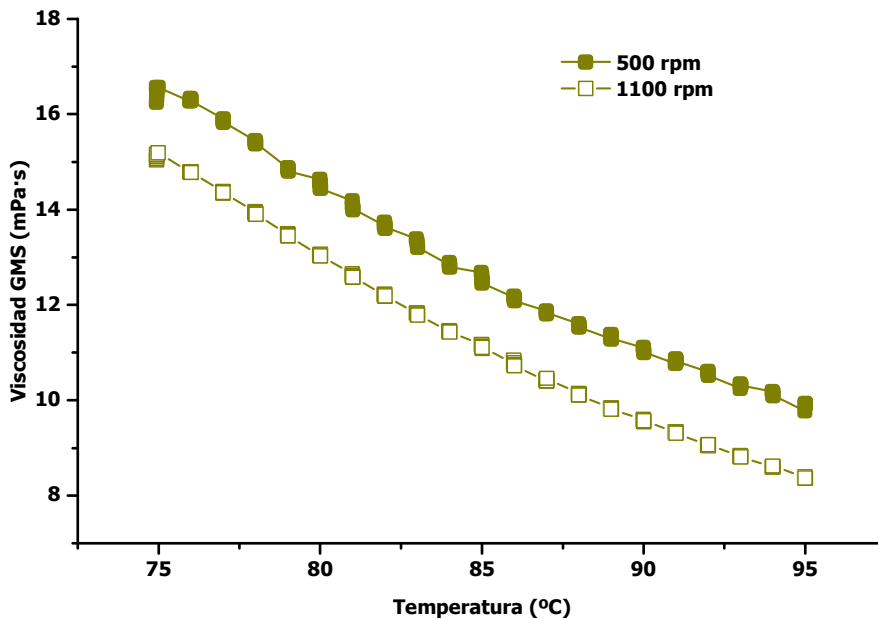


Figura 5.7 Viscosidad del GMS (Lote 3) vs temperatura a velocidad de rotación constante (a 500 rpm y a 1100 rpm).

5.3.2 Descomposición del GMS durante la etapa de de-lubricación

Una vez el ligante ha realizado sus funciones principales, manteniendo durante la compactación, la homogeneidad adquirida en el mezclado y reteniendo los componentes con propiedades dispares en mezcla, se le pide que durante la etapa de delubricación (etapa previa a la zona caliente del sinterizado) manifieste una eliminación temprana; es decir, descomponga completamente antes de alcanzar las temperaturas de la zona de sinterización, a ser posible inferiores a los 500-600°C, para evitar la formación de hollín, *blistering* u otros defectos en pieza.

La influencia del ligante en la eliminación del material orgánico durante la sinterización es menor que la del lubricante ya que las cantidades adicionadas siempre son inferiores, aproximadamente del 0,05-0,2 % en peso, pero es importante que durante su eliminación no genere subproductos de elevada toxicidad, no interactúe de manera perjudicial con la eliminación del lubricante, y no deje residuos o imperfecciones (como grietas o gran porosidad) en la pieza sinterizada.

Para comprobar la descomposición del ligante sintetizado (GMS), se realizó un estudio mediante un análisis térmico (DSC/TGA) para evaluar el rango de temperaturas de descomposición y el residuo másico final comparado con otro ligante, como el Ac.St+Pal, y el lubricante "más limpio" empleado en la industria pulvimetalúrgica, la cera (EBS).

En la Figura 5.8 se observa el análisis térmico de eliminación de los tres productos orgánicos evaluados, y se detecta que el rango y la velocidad de descomposición del Ac.St+Pal y la cera es similar (de aproximadamente 125°C) ya que muestran la misma pendiente en la curva de TGA; con la diferencia de que el Ac.St+Pal inicia su eliminación a los 175°C y la cera a los 300°C debido a su mayor peso molecular. Por su parte el GMS sintetizado presenta una

descomposición más paulatina que los otros dos compuestos, ya que inicia su eliminación a los 150°C y termina alrededor de los 430°C ($\Delta T_{\text{descomposición}}=280^\circ\text{C}$). La prolongada y por etapas eliminación del GMS sintetizado se debe a que no es un producto puro, ya que contiene impurezas debido a los reactivos no reaccionados así como un pequeño % de acidez, además de que se trata de una mezcla de mono- y di- glicéridos de ácido esteárico y ácido palmítico. De lo que se determina que la primera pendiente de descomposición del GMS se basa en la descomposición previamente de la glicerina residual de elevada pureza que descompone entre los 177-230°C [10] así como del ácido graso libre. Y finalmente la última etapa de descomposición, la más prolongada desde los 280°C a los 430°C que presenta una velocidad de descomposición más lenta, se debe a la mezcla de glicéridos esteáricos y palmíticos.

Esta característica en la descomposición del GMS, podría ir en detrimento en aquellas mezclas que contengan MnS, ya que su prolongado tiempo en estado líquido, antes de eliminarse, podría aumentar el tiempo de contacto con este aditivo de mecanizado y favorecer su deterioro o descomposición. Pero por el contrario, el hecho de que se elimine compuesto a compuesto (en 3 etapas) puede favorecer en la reducción de defectos, sobre todo *blitering*, ya que no se genera y se concentra al mismo tiempo la misma cantidad de compuestos volátiles.

Los tres compuestos presentan buenas propiedades frente a la eliminación ya que a los 450 °C han descompuesto por completo, dejando un residuo carbonoso muy bajo; de 4,9% en el caso de la cera, de 3,3% para el Ac.St+Pal y 3,5% para el GMS sintetizado.

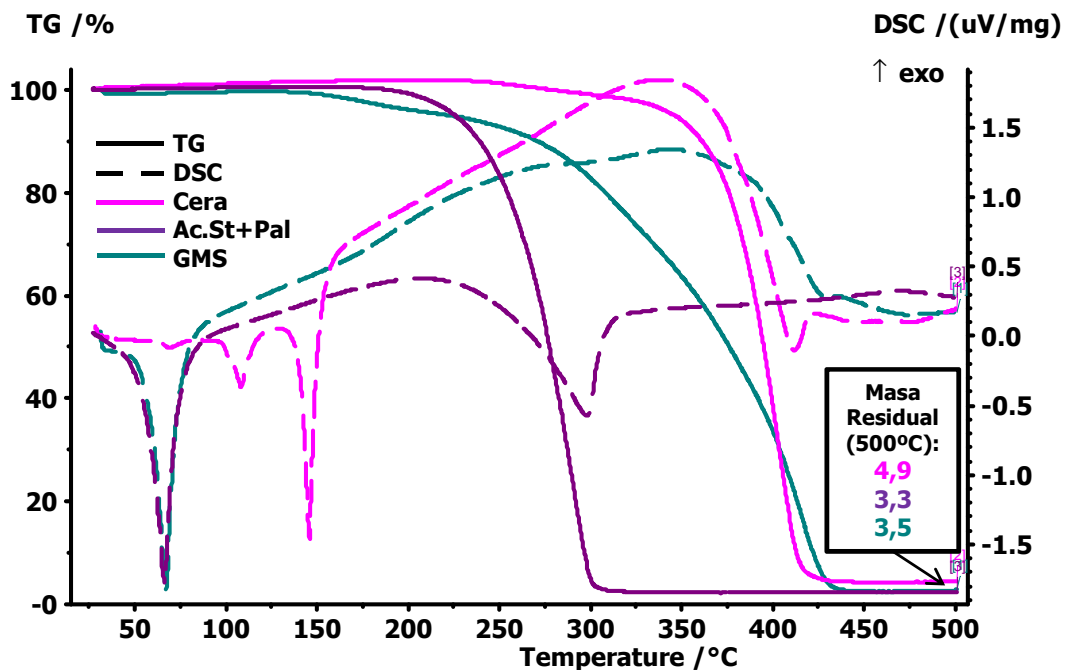


Figura 5.8 Análisis DSC/TGA de la eliminación del Ac.St+Pal, de la cera y del GMS a 10 K/min de 30-500°C y al aire.

Puntualizar que los análisis térmicos llevados a cabo son del material orgánico (sin carga de polvo metálico) de los productos evaluados, y es de esperar que cuando estos materiales estén embebidos en una pieza en verde, su comportamiento térmico frente a la descomposición se verá modificado por la transferencia de calor dentro de la pieza en los hornos de sinterización. Esta transferencia térmica dependerá de muchos factores tales como

la complejidad, la densidad y la masa de la pieza, la carga térmica del horno y todas las condiciones atmosféricas del mismo [11].

5.3.3 Interacción del ligante GMS sintetizado con el aditivo de mecanización, MnS

Uno de los requisitos establecidos en la selección y síntesis del ligante GMS ha sido la obtención de un material con reducida acidez para prevenir la aparición de manchas permanentes en las piezas que contienen sulfuro de manganeso, durante la sinterización. Se realizó un estudio comparativo de la interacción con el MnS en mezcla que presenta el GMS sintetizado comparándolo con un ligante ácido, el Ac.St+Pal, y sin el uso de ligante. La composición de las tres mezclas fue 1,5% Cu 1,75% Ni 0,5 % Mo 0,2% grafito 0,5% MnS y el resto %Fe y la cantidad de ligante añadido fue de 0,1% junto con un 0,7% de cera. En cambio la mezcla a la que no se le añadió ligante, se adicionó un 0,8% de cera. Dichas mezclas se compactaron a una densidad de 7,0 g/cm³ y se sinterizaron en condiciones normales. A posteriori se evaluó el aspecto superficial de cada una de las piezas, así como la morfología y composición de las manchas mediante SEM-EDS.

Como se puede observar en la Figura 5.9, el aspecto superficial de cada una de las piezas resultó ser diferente. En el caso de la pieza sin ligante, C, no presentó ninguna mancha superficial ofreciendo una superficie completamente limpia; en cambio, como ya se ha visto con anterioridad los ácidos grasos, en especial el Ac.St+Pal, al tener una acidez de 212,7 mgKOH/gm, interacciona disolviendo parcialmente el sulfuro de manganeso, durante la etapa de delubricación, aportando de esta manera gran cantidad de manchas a la superficie de la pieza (Figura 5.9, A). En el caso del GMS, B, el cual presenta una acidez residual, de aproximadamente 20 mgKOH/gm, se observaron algunas manchas superficiales pero en menor grado que en el caso del ligante con mayor acidez. Por lo tanto, debido a esta observación podemos decir que el ligante GMS sintetizado en el laboratorio, es un buen candidato para usarse en mezclas que contengan MnS ya que se consigue reducir en gran medida las imperfecciones estéticas superficiales en las piezas sinterizadas.

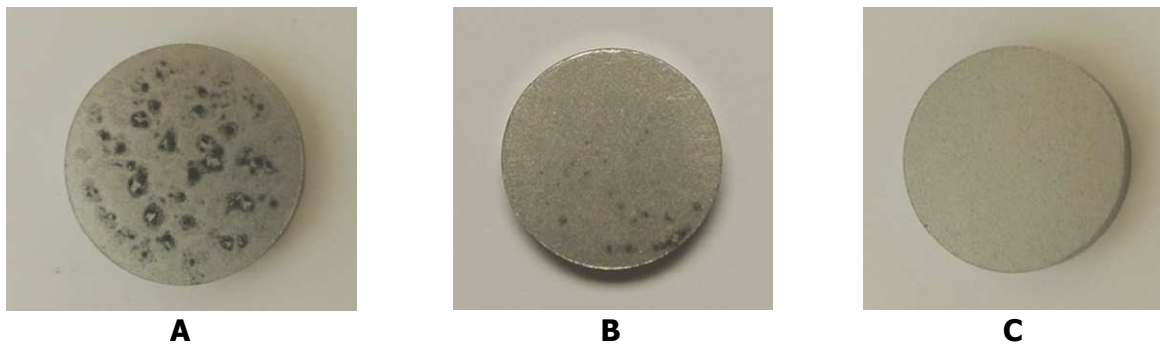


Figura 5.9 Aspecto superficial de las piezas sinterizadas con MnS y diferentes ligantes adicionados; (A) contiene Ac.St+Pal, (B) contiene GMS y (C) no contiene ligante.

El análisis de las manchas mediante SEM de las imperfecciones observadas en la superficie de las piezas afectadas ofreció el mismo resultado que el observado en el análisis realizado en el Capítulo 4 (apartado 4.2).

5.3.4 Evaluación de la capacidad ligante del GMS en mezcla

Como se conoce y se ha podido observar, la importancia del uso de agentes ligantes en mezclas que contienen elementos de aleación con diferentes características que el polvo base se basa en la prevención de la segregación y la volatilización (*dusting*) de los mismos; resultando además en una mejora en la homogeneidad de la mezcla.

Se realizó un estudio completo de las propiedades específicas que aporta el ligante GMS sintetizado a una mezcla PM base Fe muy aleada, cuya composición fue 1,5% Cu 4% Ni 0,5% Mo 0,8% grafito en peso. En la Figura 5.10 se detalla un esquema de las mezclas realizadas en el estudio teniendo en cuenta la función con la que se ha estudiado el GMS. El GMS se ha tratado como lubricante, añadiendo un 0,6% en peso a la mezcla con el fin de conocer sus propiedades lubricativas, como sistema lubricante-ligante adicionando un 0,3% de Cera y un 0,3% de GMS y además como ligante (con un 0,1% de GMS y 0,5% cera). Finalmente, se ha realizado una última mezcla, a la que llamaremos de referencia, la cual se le añadió un 0,6% de cera. Las condiciones de mezclado fueron las siguientes; se utilizó un mezclador energético de la casa Lödige (Ploughshare® de 5L), el tiempo de mezclado fue de 20 min y la temperatura de procesamiento de las mezclas que contenían GMS fue alrededor de 70°C.

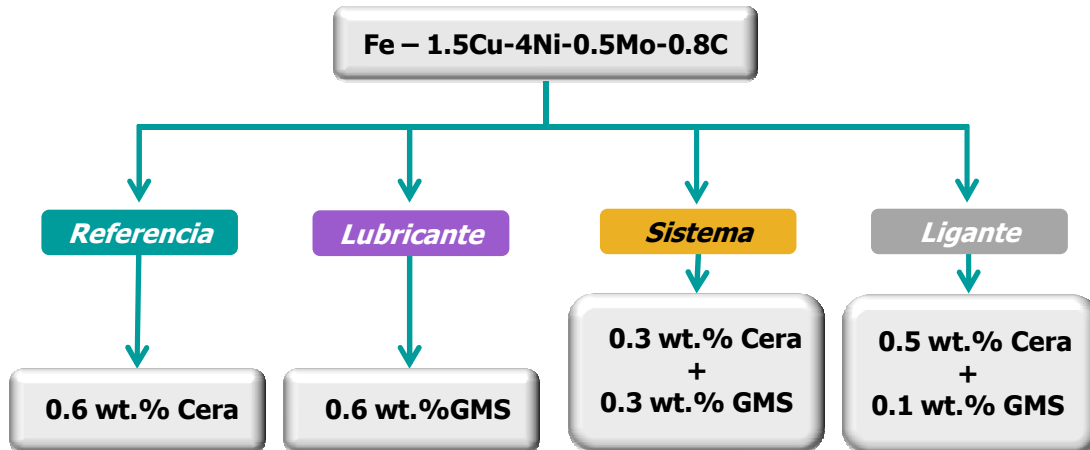


Figura 5.10 Esquema del estudio del GMS en función de su aplicación en mezcla.

La capacidad o efecto ligante que tiene el añadir un 0,1% en peso de GMS en mezcla se hace claramente visible en las micrografías de SEM de la Figura 5.11. Se observa que en la mezcla de referencia (A), la cual no contiene ligante, tanto los elementos de aleación como el lubricante añadido están separados del polvo base. En cambio, en la mezcla con 0,1% ligante (B), la mayoría de los elementos de aleación están anclados a la superficie de las partículas de Fe, previniendo así su separación durante la manipulación de la mezcla.

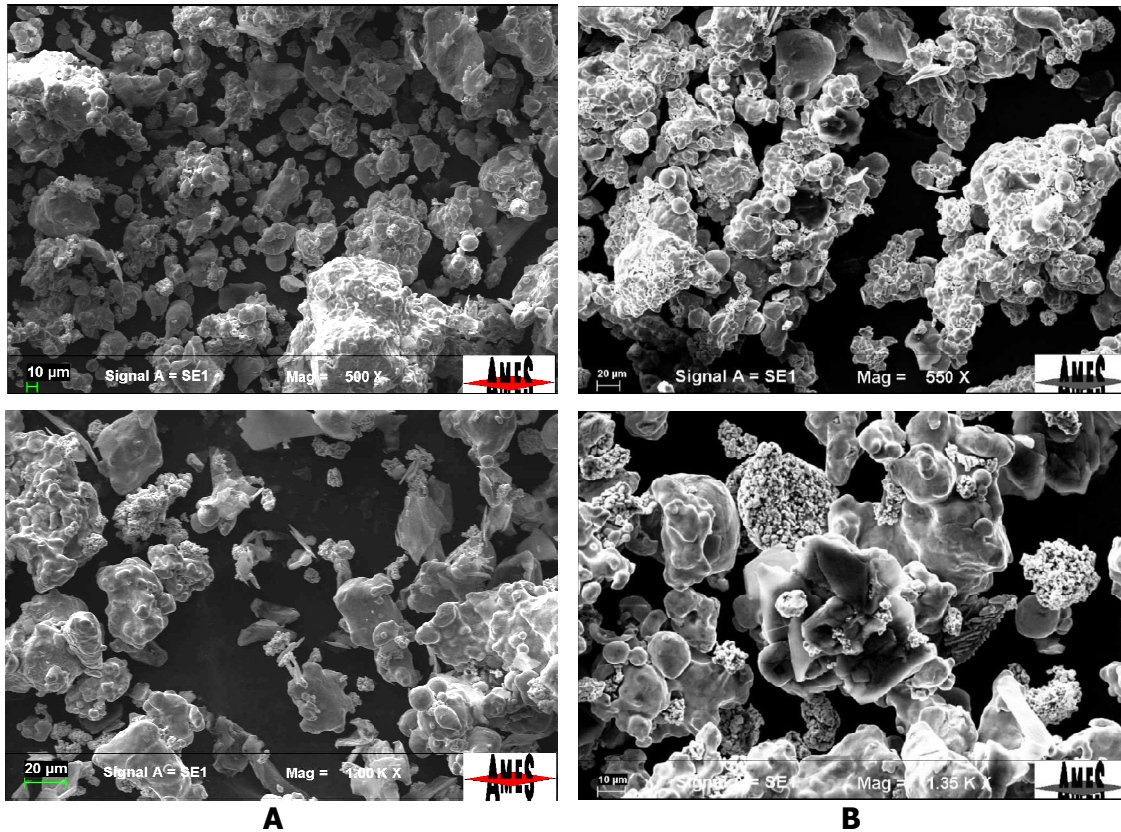


Figura 5.11 Micrografía SEM de una mezcla sin ligante (A) y una mezcla con 0,1% en peso de GMS (B).

Con el objetivo de determinar la sensibilidad que muestran los elementos finos de cada una de las mezclas a volatilizarse durante su manipulación se procedió a hacer un ensayo de resistencia a la volatilización (*dusting*). En este ensayo se evalúa la capacidad que presenta el ligante a retener los elementos de diferente tamaño de partícula y densidad (en este caso el grafito y el níquel) mediante el método de elutriación [12]. Como se puede observar en la Figura 5.12 las mezclas que contienen GMS como ligante alcanzan una retención de C y Ni de entre el 90-100% de ambos elementos, inclusive la mezcla que tan solo contiene un 0,1% en peso de GMS. Por el contrario, en la mezcla de referencia, en cuya composición no se ha añadido ningún elemento aglutinante, se observa que tanto el grafito como el Ni no se retienen de la misma forma en mezcla, causando una pérdida del 30% y del 40%, respectivamente. El GMS presenta por tanto una gran capacidad ligante, incluso usándolo en pequeñas cantidades (0,1% en peso), puesto que minimiza las posibles pérdidas composicionales y de homogeneidad lograda en la etapa de mezclado, durante la manipulación, almacenaje o transporte de las mezclas.

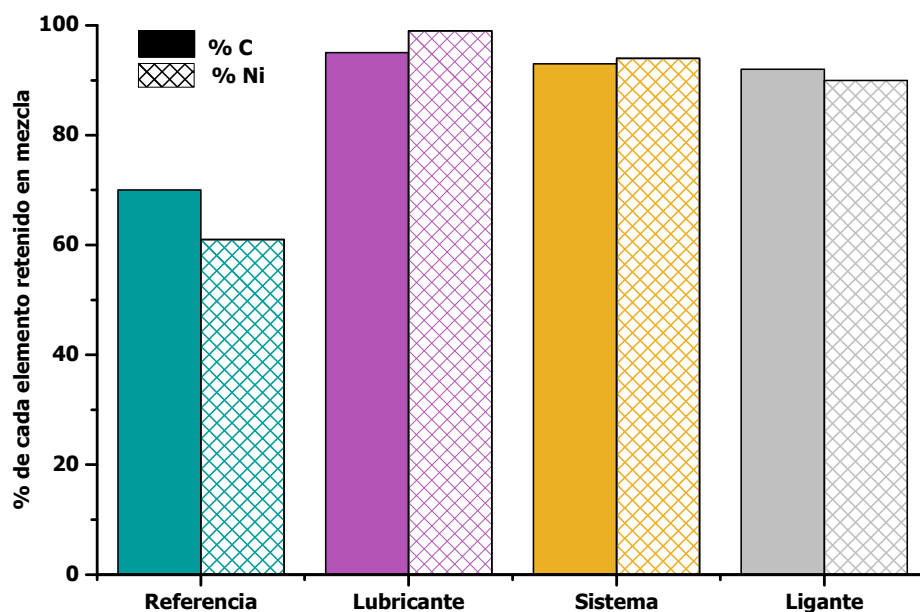


Figura 5.12 Evaluación de la volatilización de Ni y C en mezclas con GMS usado con diferentes funciones comparado con el de referencia.

Teniendo en cuenta las propiedades ventajosas que ha mostrado tener el ligante GMS en las mezclas llevadas a cabo, se ha querido evaluar su efecto en las propiedades o características de las mezclas y el comportamiento a compresión de las mismas ya que influirán en cada una de las etapas de procesado de componentes sinterizados. Se ha evaluado la fluidez mediante el embudo *Carney*, la densidad aparente, la compresibilidad y la resistencia en verde, ambas a una presión aplicada de 600 MPa; además de las propiedades de extracción de las piezas (presión de extracción estática y dinámica y la energía de eyección) a una velocidad de expulsión de 700 mm/min. Todas las propiedades evaluadas se detallan en la Tabla 5.4.

Como se puede observar, la fluidez es el punto crítico en las mezclas que contienen GMS. Tanto es así, que las mezclas con un contenido en GMS superior al 0,1% no fluyen (la mezcla lubricante y la mezcla sistema). En cambio, la mezcla ligante muestra fluidez usando el embudo *Carney*, (en el *Hall flowmeter* los resultados no fueron concluyentes). De todas maneras, la fluidez se ve mínimamente afectada por tan solo 0,7 seg respecto a la mezcla de referencia. Por lo que se refiere a la densidad aparente, en la mezcla que contiene un 0,6% de GMS (lubricante), esta disminuye en un 14% con respecto a la de referencia, esto se debe a la densidad intrínseca del GMS, la cual es inferior que la de la cera. En cambio, al añadir el 0,1% de GMS en mezcla no modifica la densidad aparente con respecto a la de referencia.

La densidad en verde alcanzada en todas las mezclas que contienen GMS aumenta ligeramente respecto a la mezcla de referencia en las mismas condiciones de prensado. Esto puede ser causado por la metodología de mezclado del GMS, donde el ligante se funde esparciéndose por la superficie del polvo metálico generando una especie de película en ella. En cambio, la cera, se adiciona en forma de partícula cuya morfología y tamaño impide que el polvo compacte o densifique mejor.

Tabla 5.4 Propiedades de las mezclas que contienen GMS usado con diferentes funciones

	Referencia (σ)	Lubricante (σ)	Sistema (σ)	Ligante (σ)
Fluidez (seg)	7,2 (0,06)	No fluye	No fluye	7,9 (0,09)
Densidad Aparente (g/cm³)	3,16 (0,01)	2,71 (0,03)	2,97 (0,02)	3,15 (0,01)
Densidad en verde (600 MPa) (g/cm³)	7,10 (0,02)	7,16 (0,01)	7,13 (0,02)	7,13 (0,03)
Resistencia en verde (600 MPa) (N/mm²)	14,3 (0,36)	17,5 (0,44)	16,4 (0,80)	14,8 (0,26)
P extracción estática (N/mm²)	12,8 (0,52)	11,3 (0,73)	12,1 (0,67)	12,2 (0,36)
P extracción dinámica (N/mm²)	11,5 (0,24)	10,2 (0,33)	10,2 (0,39)	11,3 (0,47)
Energía eyección (J/cm²)	37,7 (1,1)	35,2 (2,1)	35,4 (0,73)	36,4 (0,68)

Tanto la mezcla lubricante como la mezcla sistema presentaron buena resistencia en verde, resultando en 17,5 N/mm² y 16,4 N/mm², respectivamente. La mezcla ligante, al contener menor cantidad de GMS, mostró un leve incremento en la resistencia en verde, de 0,5 N/mm², con respecto a la mezcla referencia. Es bien conocido que la presencia de partículas de lubricantes convencionales en las mezclas aporta menor resistencia en verde a las piezas, ya que se tratan de materiales con baja resistencias que impiden la generación de microsoldaduras o puntos de unión entre las partículas metálicas durante el compactado [13]. Por lo tanto, parece ser que el GMS presenta una mayor resistencia mecánica que los lubricantes convencionales, en este caso la cera.

Finalmente, se determinó el comportamiento que presentaban cada una de las mezclas a la extracción de las piezas en verde con el fin de conocer la capacidad lubricativa que presenta el GMS no solo en la mezcla lubricante sino sobre todo en la mezcla ligante. El GMS aplicado como lubricante resultó ofrecer mejores propiedades lubricantes, tanto en las presiones de extracción estática y dinámica como en la energía necesaria para extraer la pieza de la matriz, que la mezcla de referencia. La energía de eyección se redujo un 7% en la mezcla lubricante con respecto a la de referencia. Además, la mezcla ligante también resultó ofrecer mejores propiedades frente a la extracción que la de referencia, aportando una mejora de ambas presiones de extracción (P estática y P dinámica) de 0,6 y 0,2 y N/mm², respectivamente, y de la energía de eyección de 1,3 (J/cm²).

Teniendo en cuenta los resultados, se puede decir que el GMS ha presentado una buena capacidad para ser usado como agente ligante en mezclas pulvimetalúrgicas, pero además también ha mostrado tener buenas propiedades como lubricante, por lo que podemos decir que será un gran candidato en la formulación del sistema lubricante-ligante final.

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

I. Relativas a la síntesis del ligante GMS:

El objetivo surgido durante la parte experimental ha consistido en la síntesis propia, a escala de laboratorio, de un compuesto orgánico, cuyas características resultasen óptimas para su aplicación final como ligante en mezclas pulvimetalúrgicas, y el resultado ha sido exitoso.

- Mediante la sistemática síntesis del producto deseado, el mono-estearato de glicerol; en 5 lotes distintos, se ha comprobado que existe una repetitividad y reproducibilidad en el proceso de obtención del compuesto obteniendo propiedades intrínsecas similares.
- El uso de ácido esteárico de elevada pureza como reactivo de partida no ha mostrado mucha variación o mejora en las propiedades del compuesto final, por lo que no es justificado el uso de este producto ya que encarece los costes del proceso de reacción.

II. Relativas a las propiedades fisicoquímicas del ligante GMS sintetizado:

- La síntesis de los diferentes lotes de GMS han ofrecido un alto rendimiento de todas y cada una de las reacciones resultando en una riqueza superior al 90% en todas ellas, además de conseguir productos con una concentración teórica mayoritaria de mono-glicérido (>94%).
- La viscosidad que presenta el GMS sintetizado ha mostrado ser un valor lo suficientemente bajo como para que se pueda repartir y esparcir adecuadamente por la superficie de las partículas metálicas, e incluso su uso en el rango de su temperatura de fusión o un poco superior, sería adecuado para conseguir un mezcla ligada adecuadamente.
- Gracias a la síntesis del ligante en estudio, se ha podido controlar la acidez residual del producto desarrollado, con lo que se ha comprobado que una acidez libre en el producto de alrededor de 20 mgKOH/gm disminuye pronunciadamente la aparición de manchas permanentes en la superficie de las piezas en aquellas mezclas que contienen sulfuro de manganeso, comparado con el uso de un ligante ácido, como es el ácido esteárico (con una acidez libre de 212,7 mgKOH/g). Lo que indica que el GMS sintetizado no interactúa con el sulfuro de manganeso, durante la etapa de descomposición del material orgánico, la delubricación.

III. Relativas a la descomposición del ligante GMS sintetizado:

- El estudio de descomposición del GMS ha mostrado una adecuada eliminación dejando una masa residual muy pequeña, tan solo el 3,5% en peso. Además, su completa descomposición sucede antes de los 450°C, temperatura idónea para que no interfiera en la zona de sinterización de la pieza, que puede generar defectos en la pieza y craquizar el material orgánico, dejando mayor cantidad de hollín en la pieza y en los hornos. El GMS presenta una velocidad de descomposición más lenta que el ácido esteárico y la cera, ya que al tratarse de una mezcla de productos orgánicos la

eliminación se produce por etapas. Este mecanismo será beneficioso en la evacuación del GMS durante su eliminación de la pieza en verde, dado que será más paulatina y no habrá tanta acumulación de compuestos de descomposición volátiles que pueden causar grandes defectos en ella.

IV. Relativas a la influencia del ligante GMS sintetizado en las propiedades de la mezcla:

La evaluación de la influencia del GMS sintetizado en las propiedades de la mezcla fue positiva, mostrando:

- Una gran capacidad ligante, reteniendo el 90% de las partículas de grafito y níquel en la mezcla de base hierro. Incluso añadiendo una pequeña cantidad en mezcla, un 0,1% en peso de GMS, éste mostró una capacidad ligante muy similar a las mezclas con un 0,6% en peso de GMS.
- El punto crítico del GMS, ha resultado ser la fluidez de la mezcla metálica probablemente debido a la naturaleza polar que provoca una elevada cohesión entre las partículas o aglomerados formados en el mezclado que impide que fluya libremente.
- El GMS en mezcla ha demostrado que ofrece buena compresibilidad a la misma.
- Confiere una mayor resistencia en verde a la mezcla metálica añadiendo tan solo un 0,1% en peso de GMS que la que le ofrece la adición del 0,6% de cera en la misma (mezcla referencia).
- El GMS ha demostrado que tiene buenas propiedades lubricativas, incluso mejorando las ofrecidas por la cera. Cuando se usa un 0,1% de GMS en mezcla en combinación con un 0,5% de cera, el conjunto presenta una ligera reducción en las presiones de extracción de la pieza comparado con la mezcla que contiene solo cera.

5.5 REFERENCIAS

1. P. Knutsson, P.-O. Larsson and H. Vidarsson, *Metallurgical powder composition*, 7,682,558, Höganäs AB, 2010.
2. M. Larsson, K. Olsson and H. Vidarsson, *Metal powder composition*, 8,992,659, Höganäs AB, 2015.
3. M. Ramstedt and P. Knutsson, *Metal powder composition including a bonding binder/lubricant*, 7,247,187, Höganäs AB, 2007.

4. L. Tremblay, F. Chagnon and Y. Thomas, *Enhancing green strength of P/M materials*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2001 (3): pp. 3-129.
5. J.C. Bart, *Additives in polymers: Industrial analysis and applications*. 2005: John Wiley & Sons.
6. G. Wypych, *Handbook of antiblocking, release, and slip additives*. 3rd Edition ed. 2014, Toronto: ChemTec Publishing. 344.
7. L. Han and T. Wang, *Preparation of glycerol monostearate from glycerol carbonate and stearic acid*. RSC Advances, 2016. vol. 6 (41): pp. 34137-34145.
8. S. Ege, *Química orgánica: estructura y reactividad*. Vol. 2. 1998: Reverté.
9. A. Kagawa, K. Fujisawa, H. Suzuki, M. Murakami, K. Yoshioka and H. Hanaoka, *Powder metallurgical binder and powder metallurgical mixed powder*, 5,525,293, Kobe Steel Ltd 1996.
10. A.Y.M. Cordoba and J.D. Pagliuso. *Thermal decomposition behavior of crude glycerin*. in *21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering (COBEM) 2011*. Brasil.
11. D. Saha and D. Apelian, *Control strategy for de-lubrication of P/M compacts*. International journal of powder metallurgy, 2002. vol. 38 (3): pp. 71-79.
12. F.J. Semel, *Iron-based powder mixtures*, 4,834,800, Hoeganaes Corporation, Riverton, N.J., 1989.
13. S.H. Luk, A.B. Davala and H.M. Kopech, *Enhanced green strength material system for ferrous and stainless P/M processing*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials--1996., 1996. vol. 5: pp. 17.

Capítulo 6

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DE LOS LUBRICANTES

6.1 PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS.....	164
6.1.1 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES NANOMECÁNICAS DE LOS LUBRICANTES MEDIANTE AFM	165
6.1.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES A COMPRESIÓN UNIAxIAL.....	168
6.1.2.1 Estudio del comportamiento a compresión de la erucamida bajo diferentes condiciones de ensayo	176
6.1.2.2 Estudio del comportamiento a compresión del lubricante erucamida variando la sección del canal de salida.....	181
6.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE FE	183
6.2.1 ENSAYO DE COMPACTACIÓN SIMPLE: EVALUACIÓN DE LA PRESIÓN TRANSMITIDA Y EL COEFICIENTE DE FRICCIÓN	183
6.2.2 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE EXTRACCIÓN DE CADA UNA DE LAS MEZCLAS BASE FE CON LOS DIFERENTES LUBRICANTES	190
6.2.3 ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DEL LUBRICANTE EN LA SUPERFICIE RADIAL DE LAS PIEZAS EN VERDE DE CADA MEZCLA ESTUDIADA	200
6.3 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS CON EL USO DE DIFERENTES LUBRICANTES EN UNA MEZCLA CONVENCIONAL	202
6.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS	204
6.5 CONCLUSIONES PARCIALES	208
6.6 REFERENCIAS	211

El lubricante forma parte prácticamente de todo el proceso tecnológico para la producción de una pieza pulvimetalúrgica, empezando por el mezclado, seguido por el prensado y finalizando en la sinterización de la misma. Por lo que su implicación dentro de dicha tecnología es prominente; debido a ello es necesario el conocimiento detallado de las propiedades que han de presentar estos lubricantes con el fin de:

- Evitar el deterioro o incluso mejorar las propiedades de la mezcla tales como la fluidez y la densidad aparente (condición complementaria).
- Facilitar la expulsión de las piezas prensadas en verde (su principal función).
- Presentar una descomposición térmica favorable previa a la sinterización de la pieza (condición necesaria).

Con tales objetivos en el presente capítulo se han realizado una serie de estudios de diferentes lubricantes de base orgánica seleccionados con el fin de evaluar las capacidades que muestra cada uno de ellos en todas las facetas en las que ha de intervenir el material en el proceso. La metodología seleccionada para estudiar este tipo de materiales no ha sido convencional porque no existen ensayos normalizados para la evaluación de productos como lubricante para la PM. Normalmente se valoran las propiedades que aportan a la mezcla y se compara con algún lubricante convencional. Por lo tanto este conjunto de ensayos de los lubricantes realizados a continuación servirán a posteriori para crear un precedente o un protocolo a seguir cuando se estudien nuevos posibles compuestos orgánicos para su misma aplicación.

Los lubricantes más conocidos y más estudiados dentro del mundo pulvimetalúrgico han sido la EBS, N,N'-etilen bisestearamida, o comúnmente llamada cera, y el estearato de Zinc (ZnSt); los cuales presentan ventajas y desventajas dentro del proceso PM. Las mezclas que contienen EBS exhiben una menor densidad aparente y una velocidad de flujo más lenta que en el caso de los estearatos metálicos, en cambio estos últimos muestran buena compresibilidad, aunque ofrecen peor resistencia en verde que la EBS [1]. Estos lubricantes se usarán como datos de referencia y se compararán con los lubricantes novedosos ensayados. Además se analizará el ligante GMS, sintetizado a escala de laboratorio para esta investigación evaluado en el capítulo dedicado al estudio de ligantes para la industria PM, en su función como lubricante ya que durante su evaluación mostró propiedades de lubricación competitivas sobre todo en los parámetros de extracción de las piezas en verde. Asimismo, se ensayará un lubricante comercial, Lube PM, que es el único lubricante formulado específicamente para la tecnología PM. Este compuesto se basa en una mezcla de compuestos orgánicos seleccionados específicamente para su uso en el prensado.

Finalmente, se ha escogido la erucamida (cis-13-docosenamida) como material que puede ofrecer grandes propiedades lubricantes en el proceso PM. La erucamida es una amida primaria (C-22) derivada de un ácido graso llamado ácido erúxico, el cual contiene un doble enlace en el carbono C-13 de la cadena hidrocarbonada y se lo confiere a la erucamida como se aprecia en su estructura molecular mostrada en la Figura 6.1.

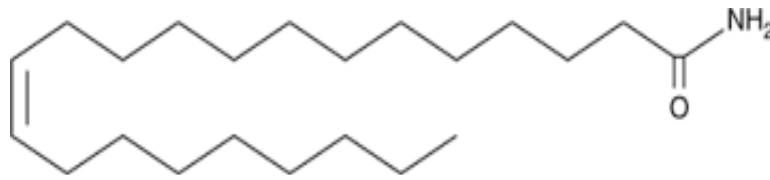


Figura 6.1 Estructura molecular del compuesto erucamida.

Las amidas de ácidos grasos son ampliamente usadas en la industria plástica por sus propiedades lubricativas y surfactantes [2]. La erucamida en particular ha sustituido en gran medida a otras amidas de ácidos grasos como la oleamida (C-18) debido a su elevado punto de fusión y a su estabilidad térmica [3]. Este compuesto orgánico se usa como agente deslizando en la producción de películas de poliolefinas y polietilenos (PE) destinadas a los procesos de conversión como impresión o laminación y al envasado como formado, llenado y sellado [4, 5]. La función de los agentes deslizando, como ocurre en el caso de la erucamida, se basa en que durante la recristalización del polímero este aditivo de deslizamiento se vuelve incompatible con el polímero debido a su diferente energía superficial por lo que comienza su migración a la superficie. La superficie de las películas poliméricas que contienen estas capas lubricadas, gracias al agente deslizando, se deslizan fácilmente unas con otras reduciendo así el coeficiente de fricción. Con la adición de 500 ppm de erucamida en una película de polietileno lineal de baja densidad (LDPE) se consigue reducir el coeficiente de fricción de 0,8 a 0,1 después de una extrusión de 60 min [6].

Teniendo en cuenta el conjunto de propiedades que ofrece la erucamida se ha seleccionado para evaluar su capacidad como lubricante en el proceso PM.

6.1 PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS

El significado fundamental del uso de lubricantes orgánicos sólidos es ampliamente conocido en la PM convencional, en cambio las propiedades intrínsecas y el comportamiento bajo presión que han de presentar y ofrecer estos materiales no ha sido estudiado hasta el momento. Los lubricantes en PM están destinados principalmente a reducir las fuerzas de fricción originadas entre las partículas de polvo metálico de la mezcla y entre la pieza y la pared de la matriz durante la etapa de prensado (compactación y expulsión). Durante este proceso el lubricante orgánico está expuesto a elevadas presiones locales y a tensiones de cizalla severas, por lo que se requiere que las partículas de este material, bajo las condiciones de conformado de las piezas PM, se desplacen y migren a la superficie exterior de la pieza prensada creando una capa lubricante la cual ayude a la eyección de la pieza en verde. Dicho comportamiento se ha descrito en muchas publicaciones [7, 8] pero se trata de un fenómeno ideal, ya que realmente el régimen de lubricación que se genera principalmente es el llamado lubricación por puntos o límites. Este régimen se observa debido a la ausencia de la formación de una capa lubricativa uniforme y continua entre las interfaces metálicas deslizando (la pieza en verde y la pared de la matriz) porque el lubricante particulado queda principalmente atrapado dentro del compacto en verde y no es capaz de salir radialmente a la superficie para ayudar a lubricar la matriz. Por este motivo, es importante que el lubricante usado en la PM muestre unas propiedades mecánicas y reológicas específicas que ayuden a su propio deslizamiento radial y a la generación del máximo número de puntos de lubricación en la pieza en verde durante el prensado.

El comportamiento tanto mecánico como reológico de los lubricantes en la PM durante la etapa de compactado está ligado sobre todo a las propiedades intrínsecas de cada uno de los materiales usados en el proceso y para conocerlas se ha de evaluar y caracterizar cada lubricante por separado. En vista de esto, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las propiedades nanomecánicas intrínsecas mediante la técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y a través de un estudio ad hoc emulando la técnica del viscosímetro capilar, con el fin de conocer el comportamiento reológico bajo diferentes condiciones de compresión y temperatura de dichos lubricantes.

6.1.1 Estudio de las propiedades nanomecánicas de los lubricantes mediante AFM

La técnica de AFM se ha convertido en una de las herramientas más empleadas en el estudio de las propiedades tribológicas tales como fricción, desgaste, adhesión o lubricación de muchos materiales, entre ellos las películas o capas de lubricantes, a escala nanométrica [9, 10].

Se realizó un estudio mediante AFM de distintos lubricantes prensados sobre una de las superficies en contacto con el punzón para determinar propiedades viscoelásticas tales como el módulo de Young (E), la adhesión de los distintos materiales y la disipación de la energía en cada ciclo de análisis AFM. Los lubricantes estudiados fueron el ZnSt y la EBS como lubricantes convencionales además del GMS, ligante sintetizado en el laboratorio, un lubricante comercial compuesto por una mezcla de productos orgánicos (Lube PM) y la erucamida. En la Figura 6.2 se muestran las imágenes topográficas de AFM de cada uno de los lubricantes ensayados, escaneando una superficie de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

La topografía de todos los lubricantes estudiados muestra una texturización específica causada principalmente por la compresión ejercida en cada material para conformar cada una de las muestras. En general las superficies de los lubricantes evaluados muestran una morfología mayoritariamente esférica tanto en el ZnSt (Figura 6.2, A) y la EBS (Figura 6.2, B), e incluso en el Lube PM (Figura 6.2, C). En cambio tanto el GMS (Figura 6.2, D) como la erucamida (Figura 6.2, E) muestran una textura más deformada formando láminas causadas por la compactación de las partículas.

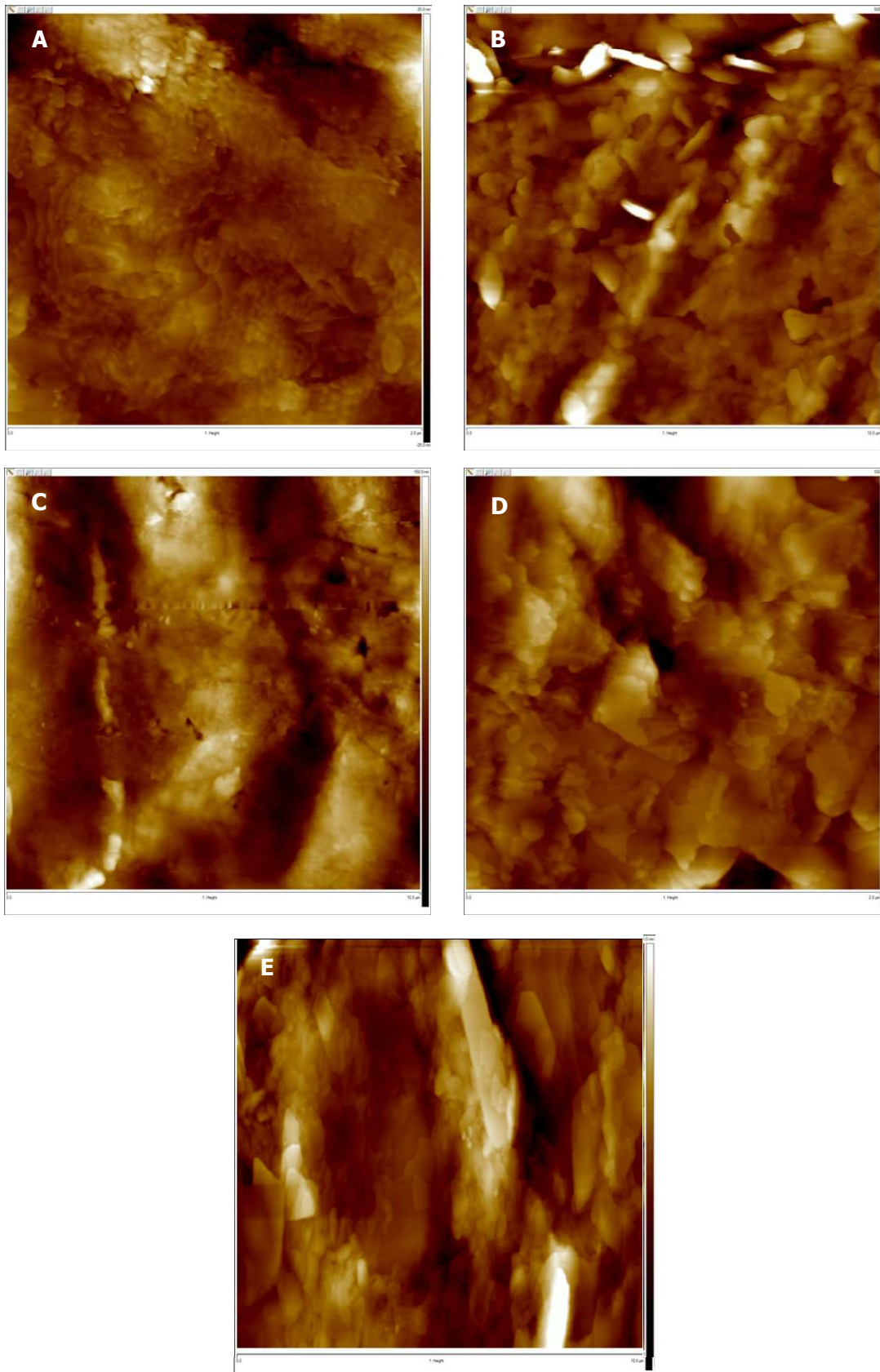


Figura 6.2 Imágenes topográficas AFM de diferentes lubricantes en una superficie de análisis de 2 μm x 2 μm. A) topografía de ZnSt, B) topografía de EBS, C) topografía de Lube PM, D) topografía de GMS y E) topografía erucamida.

La viscoelasticidad es una propiedad mecánica de los materiales poliméricos, los cuales exhiben ambos comportamientos, tanto elástico como viscoso cuando son sometidos a una deformación. Cuando un sólido es completamente elástico y se somete a un esfuerzo este es capaz de almacenar la energía aportada y devolverla cuando cesa el esfuerzo. En cambio, un material completamente viscoso disipa la energía aportada por el esfuerzo cuando se alcanza una velocidad de deformación sufriendo deformaciones irreversibles. En el caso de los lubricantes destinados a la PM se requiere que presenten un equilibrio entre ambos comportamientos. Por un lado, el material ha de ser capaz de migrar o desplazarse, por lo que ha de mostrar una baja resistencia a los esfuerzos de cizalla en la dirección de deslizamiento (dirección radial del compacto en verde) proporcionando un bajo coeficiente de fricción en la etapa completa de prensado. Y por otro lado, ha de presentar cierta elasticidad en la dirección de aplicación de la carga uniaxial.

En la Tabla 6.1 se detallan las propiedades nanomecánicas y viscoelásticas de los lubricantes estudiados. El módulo de Young o módulo de elasticidad (E), es un parámetro que está relacionado con la resistencia mecánica que presentan los diferentes lubricantes cuando son sometidos a una elongación o compresión en el campo elástico y es además una medida de la rigidez de los materiales. El módulo de Young de todos los lubricantes estudiados presentan valores bastante similares entre 0,8 y 1,5 GPa, a excepción del Lube PM, que presenta mayor E y la erucamida que muestra el módulo elástico más bajo, entre 0,2-0,5 GPa, y por lo tanto menor rigidez de todos los lubricantes. Las propiedades de adhesión de todos los lubricantes mostraron más disparidad en cuanto a los valores obtenidos en cada uno de ellos. Las propiedades adhesivas se miden por la fuerza necesaria que ha de ejercer la punta de AFM, una vez ha entrado en contacto con el material, para ser separada de éste cuando se retracta la punta en el análisis. Esta propiedad se puede extrapolar a la adhesión que muestra cada uno de los lubricantes a las partículas de base Fe. El lubricante ZnSt no presenta apenas adhesión, mostrando unos valores entre 2-9 nN. A este le sigue el lubricante Lube PM, que muestra una mayor adhesión entre 30-70 nN. La EBS muestra un intervalo de adhesión de 120-160 nN. El GMS y la erucamida muestran los mayores valores de adhesión siendo de 200-400 nN y 250-300 nN, respectivamente. Este resultado corroboraría las buenas propiedades como ligante que ha mostrado tener el GMS en el capítulo anterior, ya que muestra una gran adhesión por las partículas de Fe.

Durante la aproximación y separación de la punta a la muestra, ésta puede sufrir deformaciones plásticas irreversibles a escala nanométrica que dan lugar a la disipación de energía [11]. La energía de disipación es una propiedad que se determina evaluando el área del ciclo de histéresis (entre la curva de carga y descarga) que presenta cada material después de la interacción entre la punta de AFM y él mismo y se trata de la energía mecánica perdida en un ciclo de indentación (*tapping cycle*). Por lo que si un material presenta una deformación puramente elástica, éste no presentaría ciclo de histéresis en su análisis y por lo tanto un valor de disipación muy bajo, que es lo que le sucede al lubricante ZnSt, mostrando un intervalo de disipación de 1-50 eV. Por lo tanto es un material que se comporta elásticamente. Dicho comportamiento ya se observaba en la imagen de AFM (Figura 6.2, A) donde los partículas mostraban una morfología esférica sin deformaciones. En cambio la EBS y el GMS, muestran una disipación muy similar de entre 900-1500 eV, lo que nos indica que presentan una combinación de propiedades tanto elásticas como viscosas. En cambio el Lube PM, ha demostrado ser un material más viscoso que elástico, aportando altos valores de disipación del orden de 25000 eV. La erucamida también ha presentado valores elevados de disipación, de entre 7000-9000 eV, y por lo tanto tiene una componente más viscosa que

elástica. Estos valores están muy a la par con la topografía AFM de cada uno de los materiales.

Tabla 6.1 Propiedades nanomecánicas de los diferentes lubricantes estudiados obtenidas mediante análisis por AFM.

Propiedades mecánicas	ZnSt	EBS	Lube PM	GMS	Erucamida
E (GPa)	1,2-1,3	0,8-1,1	2,9-3,2	1,3-1,5	0,2-0,5
Adhesión (nN)	2-9	120-160	30-70	200-400	250-300
Disipación (eV)	1-50	900-1300	11000-35000	1200-1500	7000-9000

6.1.2 Estudio del comportamiento intrínseco de los diferentes lubricantes a compresión uniaxial

Las propiedades nanomecánicas obtenidas en el estudio de los diferentes lubricantes mediante la técnica de AFM, han resultado ser de gran ayuda en la comparativa entre los diferentes comportamientos mecánicos que presentan los diferentes lubricantes. Se ha de tener en cuenta que el ensayo se realiza a escala nanométrica y las propiedades observadas son puntuales y pertenecen a una región muy pequeña del material, por lo que se necesita otro tipo de ensayo a nivel macroscópico que aporte más información para entender el comportamiento mecánico intrínseco de dichos lubricantes en condiciones de procesado (bajo condiciones de compresión embebido en matriz metálica y a elevadas presiones axiales) y que permita evaluar la representatividad de los resultados obtenidos a escala nanométrica.

No están definidos hasta el momento ensayos normalizados y estandarizados que caractericen y evalúen el comportamiento que muestran los lubricantes orgánicos en estado sólido (polvo) dentro de las condiciones de procesado de piezas en la PM. En esta situación ha sido necesario diseñar una estrategia de ensayos-propiedades para poder evaluar los diferentes parámetros necesarios que ha de cumplir un lubricante en PM. Por ello se ha llevado a cabo un ensayo ad hoc (Figura 6.3) usando condiciones de prensado habituales en el proceso PM (tales como presión, temperatura, compactación en matriz, etc...) para valorar el comportamiento a compresión de cada uno de los lubricantes estudiados tales como el ZnSt, EBS, Lube PM, GMS y erucamida en su estado sólido.

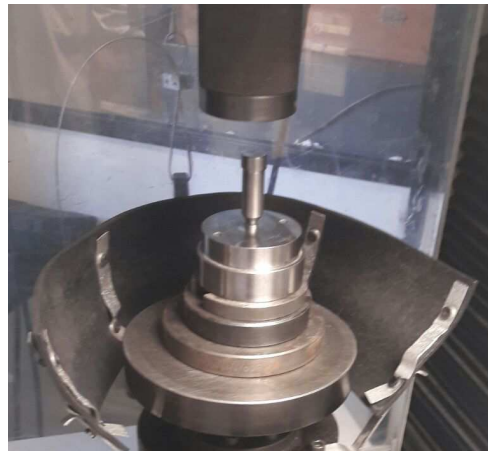


Figura 6.3 Equipo usado en el ensayo de las propiedades a compresión de los lubricantes.

El ensayo consiste en prensar una cantidad fija de lubricante a una velocidad de compactación determinada con el objetivo de determinar las propiedades a compresión que muestra cada uno de los lubricantes ensayados. En la Figura 6.4 se detalla un esquema del ensayo mencionado.

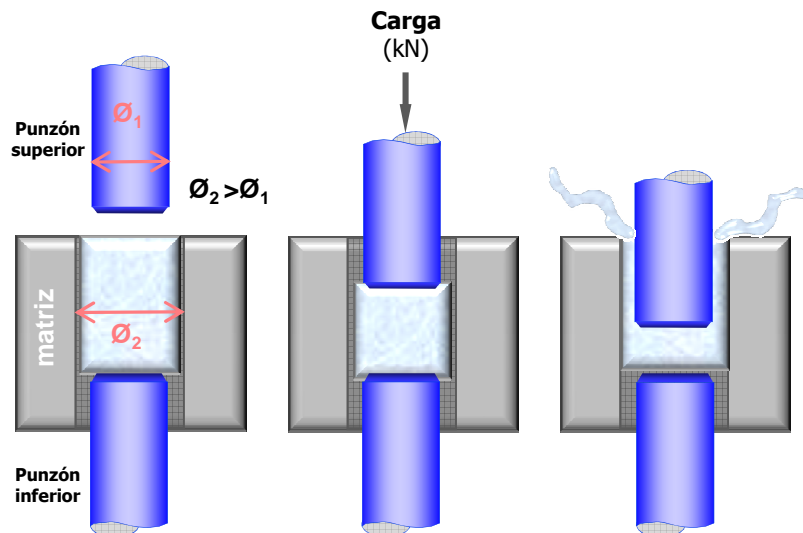


Figura 6.4 Esquema del ensayo (ad hoc) para evaluar el comportamiento de los distintos lubricantes a compresión.

Durante el ensayo de compactado uniaxial, debido a la holgura existente entre el punzón superior y la pared de la matriz (sección anular de $0,358 \text{ mm}^2$), además de generarse una fuerza de compresión axial aparecen fuerzas o bandas de cizalladura en el material en la dirección de tensión tangencial máxima (45°) que dependiendo de la resistencia a cizalla que presente el lubricante ensayado éste puede ser capaz de deformar plásticamente y “fluir” o desplazarse a la superficie (fuera de la matriz dónde reducir las tensiones generadas en el interior de ésta) a través del canal anular formado entre el punzón superior y la pared de la matriz. El principal mecanismo de deformación que surge en este tipo de ensayo a compresión de un material orgánico (material embebido en una matriz) es la cedencia por cizalladura puesto que la configuración del ensayo impide la dilatación del material. Estos mecanismos conducen a un cambio permanente en las dimensiones y forma del cuerpo (material orgánico prensado) e implican movimientos translacionales de las cadenas del material orgánico, mediante la deformación plástica [12].

En consecuencia este ensayo permitirá observar la capacidad que muestra cada lubricante a fluir o deslizarse en función de las condiciones del ensayo empleadas y de esta manera poderlo extrapolar al comportamiento que mostraría cada partícula de cada tipo de lubricante durante la compactación del polvo metálico y prever cuál de ellos presentará mayor capacidad de migración a la superficie radial del compacto para ayudar en la expulsión de la pieza en verde.

El ensayo se realizó a la velocidad de compactación de 1 mm/min y se realizaron todos los ensayos a tres temperaturas diferentes: a temperatura ambiente, como se muestra en el gráfico de la Figura 6.5, a 40°C mostrando los resultados en la Figura 6.7. Finalmente en la Figura 6.9 se detallan los resultados de la compactación de los lubricantes evaluados a 60°C, exceptuando el GMS porque la temperatura era muy próxima a su temperatura de fusión.

Como se observa en la Figura 6.5 dónde se representa la carga uniaxial a compresión aplicada por el punzón superior (kN) a cada lubricante ensayado frente al desplazamiento que padece el punzón superior (mm) en función de la respuesta y del comportamiento de cada lubricante evaluado (curvas carga-desplazamiento) realizados a temperatura ambiente. Los lubricantes estudiados presentaron dos tendencias muy claras en su comportamiento. Por un lado, el ZnSt, la EBS, el Lube PM y el GMS prensados en las condiciones del ensayo mostraron un comportamiento lineal de la carga con el desplazamiento del punzón desde casi al inicio. La presión aplicada por el punzón superior es transmitida al punzón inferior sin observar cambio alguno en el comportamiento del material orgánico, mostrado en la Figura 6.6 A, es decir sin observar la salida del material a la superficie de la matriz. En el caso del ZnSt y la EBS, inicialmente mostraron un reordenamiento más prolongado de sus partículas bajo la presión aplicada, seguramente debido a su inferior tamaño de partícula que hizo retardar su compresibilidad completa y por lo tanto la transmisión directa de la presión a través de él. A partir de los 5 kN aplicados, los cuatro lubricantes mostraron prácticamente la misma pendiente. Por otro lado, la erucamida demostró que al alcanzar la presión de compresión de 10 kN, debido a la fuerza de cizalla generada entre el punzón superior, el material y la pared de la matriz; el material fue capaz de fluir a través del canal anular (holgura) situado entre el punzón superior y la pared de la matriz, formando una lámina continua (como se puede observar en la Figura 6.6, B). Una vez el material alcanzó la fuerza necesaria para fluir, es decir, su punto de cedencia definido como el esfuerzo cortante mínimo requerido para que se dé la deformación del fluido [13], se observó una saturación en la fuerza aplicada debido a la salida en continuo del material fuera de la matriz hasta que acabó de salir el 92% de toda la erucamida añadida. La salida prácticamente completa del material sucedía alrededor de los 3 mm de desplazamiento del punzón superior. A partir de este punto, la presión aplicada era transmitida directamente al punzón inferior alcanzando la misma pendiente observada en los otros cuatro lubricantes ensayados.

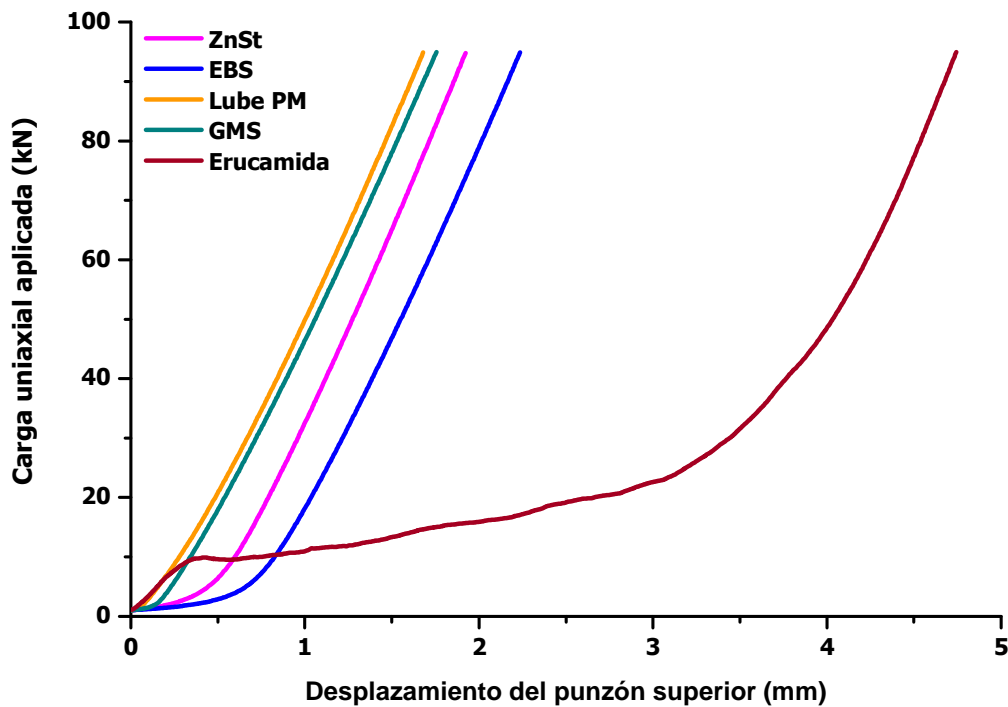


Figura 6.5 Comportamiento a compresión de los diferentes lubricantes a una $v=1$ mm/min, a temperatura ambiente.

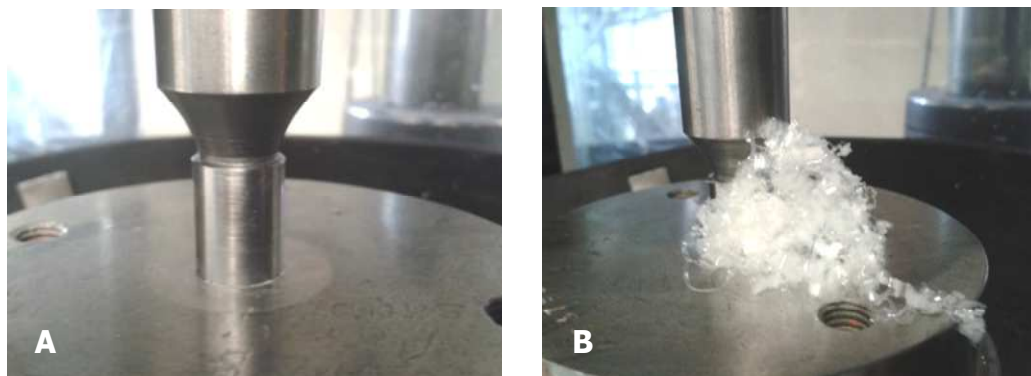


Figura 6.6 Fluidez a compresión de los diferentes lubricantes a temperatura ambiente a una velocidad de 1mm/min. A) Resultado final de los ensayos realizados al ZnSt, la cera, el Lube PM y el GMS y en B) Resultado final del ensayo realizado a la erucamida.

La migración de la erucamida a la superficie a una presión baja nos da una idea de sus elevadas capacidades lubricativas y su posible incorporación como un lubricante óptimo en PM.

Según bibliografía [14], se cree que la erucamida (molécula insaturada) empleada en las películas plásticas reduce en mayor grado el coeficiente de fricción entre dichas películas, comparada con otras amidas de ácidos grasos como la behenamida (molécula saturada). Este comportamiento es debido a las interacciones de apilamiento π - π que surgen de los dobles enlaces situados en los carbonos C13-C14 que hacen que las cadenas de la erucamida permanezcan más juntas (la Figura 6.1).

Probablemente el favorable ordenamiento de la cadena hidrocarbonada de la erucamida sobre sí misma producido por el doble enlace provoque que bajo la acción de una fuerza determinada de cizalladura, dichas moléculas deslicen unas con otras más fácilmente

ayudadas por dicho ordenamiento molecular. Además a mayor longitud de la cadena hidrocarbonada del ácido graso más se reduce el coeficiente de fricción [14, 15].

Al aumentar la temperatura de los ensayos a 40°C, en la Figura 6.7 observamos que el ZnSt y la EBS muestran el mismo comportamiento que a temperatura ambiente. Hay una primera fase de compresión inicial y al alcanzar los 5 kN de presión surge una transmisión directa de la presión aplicada por el punzón superior al inferior. En cambio el lubricante Lube PM mostró al inicio del ensayo una ligera fluidez como lo demuestra la Figura 6.8 B, de alrededor del 7% del total del material ensayado. Una vez alcanzados los 30 kN, el material deja de fluir entre la pared de la matriz y el punzón superior, y alcanza la misma pendiente que en el caso del ZnSt y la EBS. En el caso del GMS a 40°C, ha presentado un cambio en su comportamiento bajo la presión aplicada, dejando fluir un 41% del material a la superficie, como se puede ver en la Figura 6.8 C.

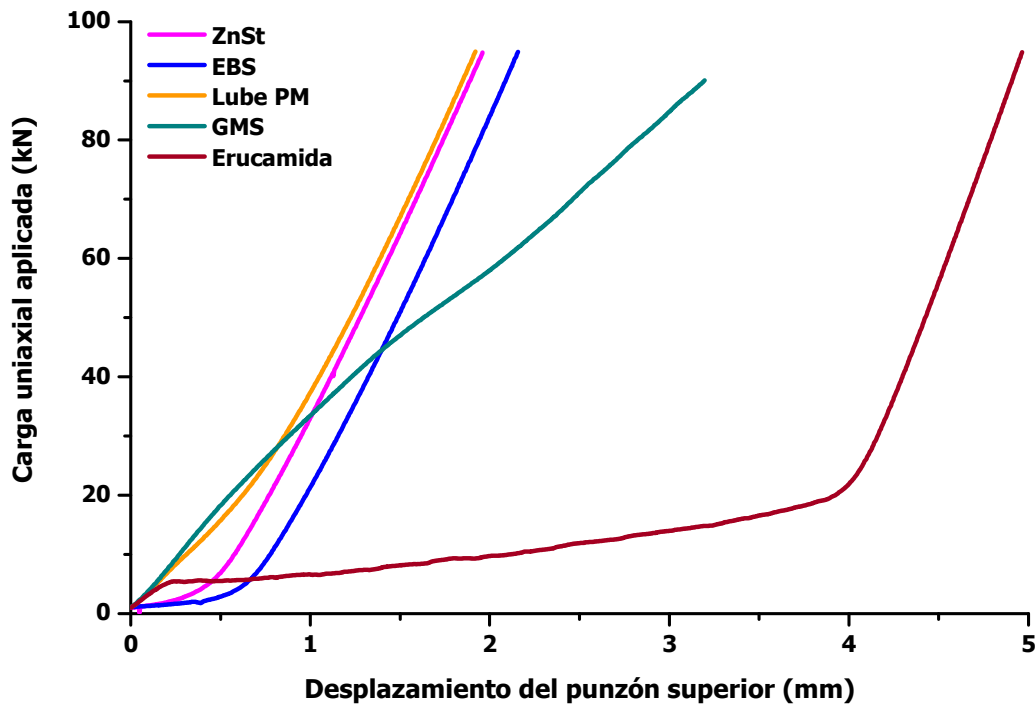


Figura 6.7 Comportamiento a compresión de los diferentes lubricantes a una $v=1$ mm/min, a 40°C.



Figura 6.8 Fluidez a compresión de los diferentes lubricantes a 40°C a una velocidad de 1mm/min. Resultados finales del ensayo a compresión realizado a: A) ZnSt y la cera, B) el Lube PM, C) el GMS y en D) la erucamida.

Este material no es capaz de alcanzar la saturación de la presión durante la migración del material al exterior, como sí sucede en el caso de la erucamida. La erucamida muestra el mismo comportamiento observado a temperatura ambiente, esta vez dejando salir el 100% del material ensayado (Figura 6.8 D), y reduciendo la fuerza necesaria para hacer fluir el

material a los 5,5 kN. Por lo tanto, podemos decir que el ligante sintetizado en el laboratorio, el GMS, demostró buenas propiedades deslizantes a bajas presiones a 40°C, por lo que podría aportar buenas propiedades lubricantes en la etapa de prensado de piezas metálicas. Asimismo, la erucamida muestra mejores capacidades deslizantes a 40°C que a temperatura ambiente, ya que las cadenas moleculares presentan mayor movilidad entre ellas.

Finalmente se evaluó el comportamiento de los lubricantes a una temperatura de 60°C, donde se descartó el material GMS como candidato para ser ensayado, ya que era una temperatura muy próxima a su temperatura de fusión (63-70°C), y el cambio de estado enmascararía su comportamiento a compresión, puesto que al tratarse de un líquido saldría a la superficie sin oponer resistencia. En la Figura 6.9, se detalla el comportamiento a compresión en matriz de los lubricantes ZnSt, EBS, Lube PM y erucamida a 60°C. Como en los casos anteriores el ZnSt y la EBS, no muestran cambios en su comportamiento bajo un rango amplio de presiones (0-90 kN), como se observa en la Figura 6.10, A. Por el contrario, el Lube PM muestra una migración a la superficie (a través del canal anular correspondiente a la distancia entre la pared de la matriz y el punzón superior) superior que a 40°C, permitiendo que fluya el 28% del material. Hay que diferenciar que la lámina de material fluido a la superficie no ha sido continua como en el caso de la erucamida, y probablemente se debe a que se trata de un compuesto mixto constituido por diversas sustancias orgánicas, las cuales pueden presentar diferente resistencia a la cizalla y salir unos compuestos antes que otros (Figura 6.10 B). En el caso de la erucamida, como en el ensayo anterior, fluyó el 100% del material como se observa en la Figura 6.10 C; pero la fuerza necesaria para alcanzar la saturación de la presión y la salida del producto de manera constante en este caso fue de 3,2 kN.

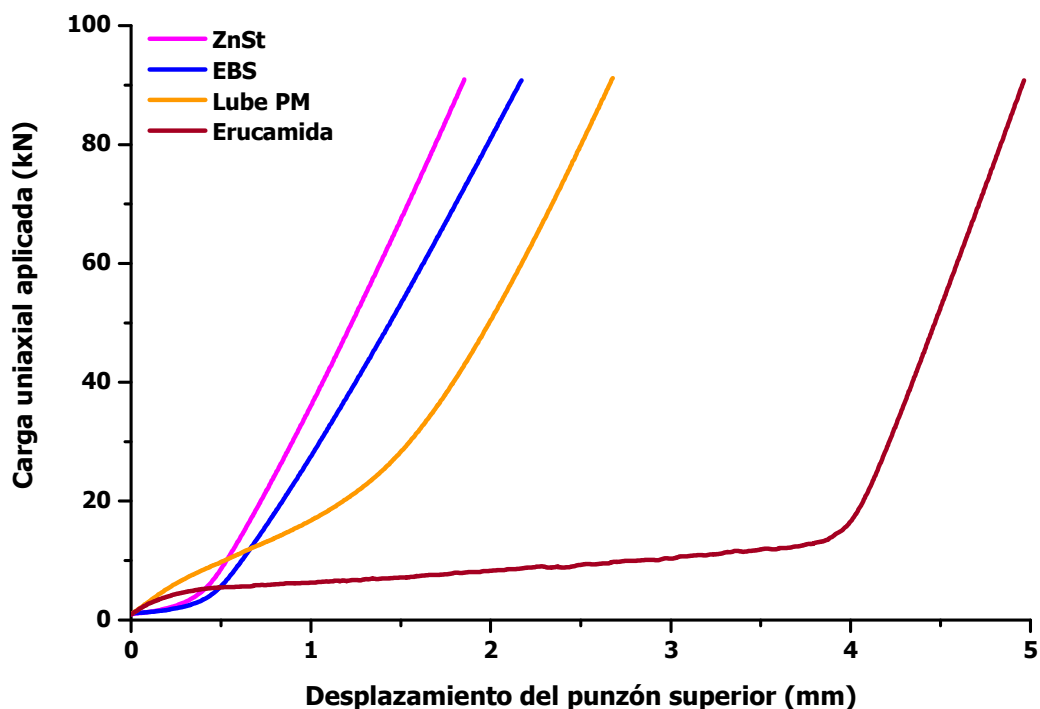


Figura 6.9 Comportamiento a compresión de los diferentes lubricantes a una $v=1$ mm/min, a 60°C.



Figura 6.10 Fluidez a compresión de los diferentes lubricantes a 60°C a una velocidad de 1mm/min. Resultados finales del ensayo a compresión realizado a: A) ZnSt y la cera, B) el Lube PM y C) la erucamida.

En la Tabla 6.2 se engloba el resumen de los resultados obtenidos en el ensayo ad hoc a compresión de aquellos lubricantes que mostraron tener una capacidad deslizante en las condiciones del ensayo a compresión ($v=1$ mm/min).

Tabla 6.2 Resumen de las propiedades deslizantes demostradas por los lubricantes en el ensayo a compresión a distintas condiciones de ensayo.

V=1mm/min ensayo	Punto de cedencia (kN)	% Masa fluida a la superficie
Erucamida		
T^a amb	10	92
40°C	5,5	100
60°C	3,2	100
Lube PM		
40°C	30	7
60°C	12	28
GMS		
40°C	40	41

Como se ha podido demostrar, los lubricantes convencionales ensayados tanto el ZnSt como la EBS, han mostrado propiedades más elásticas, sin presentar deformación bajo el esfuerzo aplicado, con mayor resistencia a la cizalla y un comportamiento invariante a las tres temperaturas ensayadas. En cambio la erucamida ha demostrado muy buenas propiedades deslizantes, con un bajo módulo de elasticidad, con un punto de cedencia muy definido y una gran deformación (mayor plasticidad) a bajas presiones e incluso a temperatura ambiente. El lubricante comercial desarrollado específicamente para la tecnología PM, el Lube PM, ha mostrado su mejor comportamiento a cizalla a los 60°C (temperatura a la que sus creadores especifican que es su temperatura ideal de trabajo). Incluso el GMS (el ligante desarrollado en la presente tesis) a 40°C ha resultado tener buen comportamiento deslizante. Los resultados obtenidos permiten predecir el comportamiento esperado de los lubricantes durante el proceso de compactación, por lo que se puede equiparar a la capacidad que presentará cada material cuando esté embebido en una matriz rodeado de partículas metálicas durante el proceso de compactación y extracción de la pieza en verde. Durante esta etapa las partículas metálicas y las de lubricante son sometidas a elevadas presiones, por lo que al alcanzar

ciertas condiciones (de presión y temperatura) dependiendo del lubricante usado, éste tendrá la capacidad de migrar fácilmente en la dirección de cizalla (la dirección radial del compacto en verde) para ayudar a reducir la fricción entre las partículas y la pared de la matriz, durante el compactado, así como conseguir una mayor cantidad de material lubricante en la superficie entre el compacto y la pared de la matriz, favoreciendo la extracción del mismo.

Teniendo en cuenta que los lubricantes usados no pertenecen a la familia de los polímeros sino que se tratan de compuestos orgánicos pertenecientes a la familia de las grasas de entre 18 a 22 átomos de carbono, hay que conocer el comportamiento de los mismos frente a los diferentes agentes externos, tales como acciones mecánicas, la temperatura o el tiempo. En el caso de los polímeros, la temperatura y el tiempo presentan un papel fundamental ya que influyen de manera notable en sus propiedades mecánicas por lo que se quiere evaluar el efecto que presentan en el tipo de lubricantes usados en la presente tesis. Hasta el momento se ha evaluado el comportamiento de los distintos lubricantes a diferentes temperaturas, fijando la velocidad de prensado.

Con el objetivo de determinar las propiedades deslizantes de los lubricantes en estudio al modificar la velocidad de prensado se ha llevado a cabo un ensayo del comportamiento a compresión observado de los lubricantes Lube PM, el GMS y la erucamida a 40°C, aumentando la velocidad de prensado a 10 mm/min (Figura 6.11). Como se puede observar al aumentar la velocidad de compactación a 10 mm/min, el Lube PM y el GMS a 40°C, presentan un comportamiento similar al mostrado a temperatura ambiente. No han mostrado punto de cedencia por lo que no han migrado a la superficie. Esto se debe a que estos materiales dependen mucho del tiempo y pueden cambiar su comportamiento si los esfuerzos se aplican rápidamente. Por el contrario, la erucamida presentó el mismo comportamiento a 10 mm/min que a 1 mm/min a la misma temperatura de ensayo (40°C) fluyendo el 100% del material al exterior de la matriz. Lo único que varió ligeramente fue la fuerza para alcanzar el punto de cedencia en aumentar la velocidad de prensado (detallado en la Tabla 6.3).

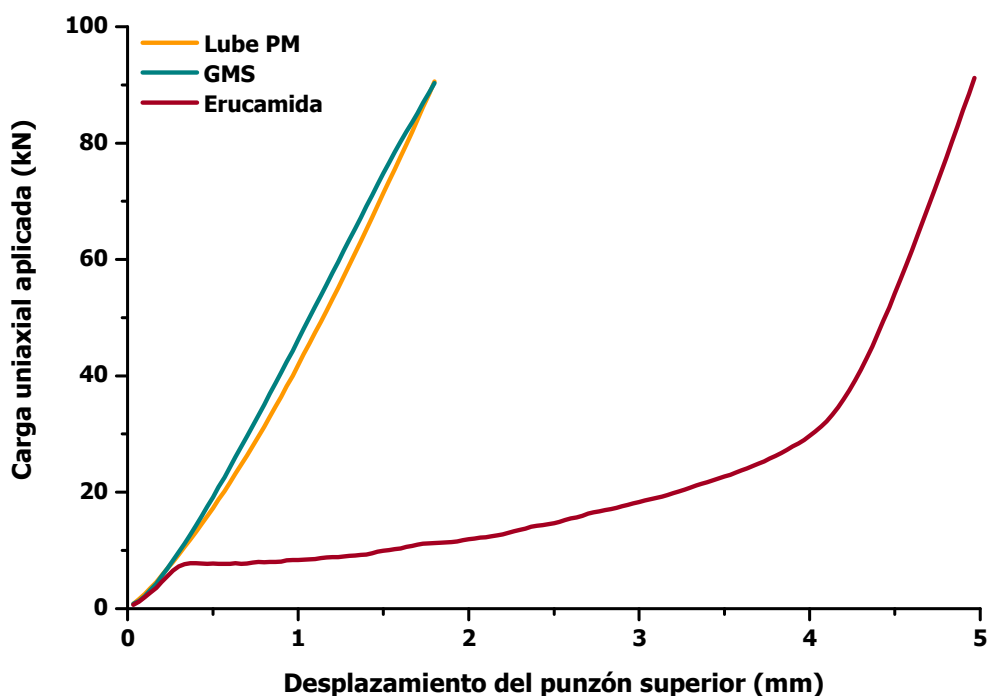


Figura 6.11 Comportamiento a compresión del Lube PM, GMS y erucamida a una $v=10$ mm/min, a 40°C.

Tabla 6.3 Resumen de las propiedades deslizantes (los puntos de cedencia) demostradas por la erucamida en el ensayo a compresión a 40 °C y a distintas velocidades de prensado.

40°C	Punto de cedencia (kN)	% Masa fluida a la superficie
Erucamida		
V=1mm/min	5,5	100
V=10mm/min	7	100

6.1.2.1 Estudio del comportamiento a compresión de la erucamida bajo diferentes condiciones de ensayo

Teniendo en cuenta que el lubricante erucamida ha demostrado tener bajo punto de cedencia (bajo fuerzas de compactación moderadas) permitiendo el movimiento o migración de sus moléculas a la superficie de la matriz en todas las condiciones de los ensayos realizados; se propuso el estudio más exhaustivo de este compuesto intentando evaluar las propiedades "reológicas" que presenta dicho material en su estado sólido y bajo condiciones de prensado específicas. La reología del material afectará las condiciones mecánicas necesarias para que el material deforme y fluya.

Para ello se han emulado los fundamentos teóricos que se emplean en el uso de la reometría capilar. Este tipo de reómetro es ampliamente usado para la determinación de la procesabilidad de materiales poliméricos, empleados en tecnologías de inyección o extrusión.

En la Figura 6.12 se muestra un esquema de un reómetro capilar, instrumento que evalúa las propiedades de flujo que presenta un polímero en estado fundido (como la viscosidad aparente, η) en función de la aplicación de diferentes esfuerzos (velocidades de corte, γ), y de esta manera se estima el comportamiento de flujo del material durante el procesado del mismo [16]. Mediante el émbolo superior se aplican diferentes velocidades para obtener como respuesta la fuerza necesaria para hacer fluir el polímero a través de un capilar de geometría circular y de diámetro conocido.

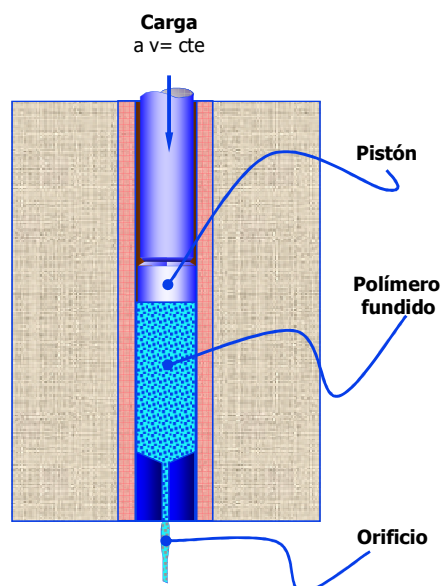


Figura 6.12 Esquema del funcionamiento de un reómetro capilar.

El principio de los viscosímetros capilares está basado en la ecuación de dinámica de fluidos de Hagen-Poiseuille [17, 18]. El esfuerzo de corte, τ , se relaciona con la caída de presión, ΔP_0 , a lo largo del capilar mediante la ecuación 6.1, mientras que la velocidad de corte, γ , se relaciona con el flujo volumétrico, Q , como se muestra en la ecuación 6.2:

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta P_0}{2L} \quad (6.1)$$

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi \cdot R^3} \quad (6.2)$$

Mediante las ecuaciones anteriores, donde R y L son el radio y la longitud del capilar, se puede obtener la viscosidad del material a cada velocidad de corte aplicada a la muestra, descrita mediante la Ley de Newton (ecuación 6.3):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (6.3)$$

Pero para que esta ecuación sea válida en este tipo de ensayo, se han de considerar las siguientes suposiciones:

- 1- El capilar es recto y tiene una sección transversal circular uniforme.
- 2- El fluido es incompresible, es decir, su densidad es constante en cualquier punto del flujo.
- 3- La temperatura del fluido es estable
- 4- El flujo es laminar y estable.
- 5- No existe fricción del fluido en la pared del capilar

Considerando los principios básicos de la técnica de reometría capilar, se desarrolló un ensayo a escala laboratorio para evaluar las propiedades reológicas que muestra la erucamida como lubricante en PM, usando el utillaje mostrado en la Figura 6.3 y el mismo ensayo a compresión que el mostrado en la la Figura 6.4. Se ha de tener en cuenta que el orificio de salida del material que vamos a evaluar, no se trata de un capilar sino de dos anillos concéntricos (la pared de la matriz y la superficie del punzón superior), de sección anular, para el cual hay que hallar las ecuaciones específicas para la geometría del canal de salida de nuestro flujo.

Se fijan las mismas suposiciones anteriormente descritas según la ley de Hagen-Poiseuille pero modificando que el canal de salida por el que atraviesa el flujo es un canal de sección anular constante además de que el punzón superior se supone que es fijo.

Como se dispone de un orificio anular ($\varnothing_2 = 12,001 \text{ mm} > \varnothing_1 = 11,982 \text{ mm}$) para la salida del lubricante dónde el cociente entre los diámetros ($\varnothing_1/\varnothing_2$) resulta ser mayor a 0,3, se puede considerar que el canal de salida en vez de tratarse de dos anillos concéntricos se trate como si fuese una ranura [19], tal y como se detalla en la Figura 6.13, dónde h es la holgura o distancia entre el punzón superior y la pared de la matriz, w es el perímetro y L la cámara de la matriz.

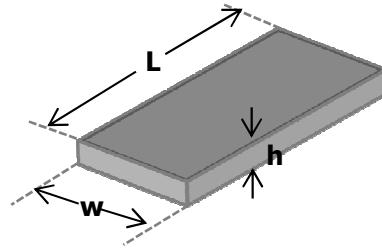


Figura 6.13 Parámetros del canal de salida (aproximación a una ranura estrecha) del lubricante en el ensayo desarrollado.

Teniendo en cuenta todas las premisas descritas anteriormente se puede describir que las ecuaciones de Hagen-Poiseuille para la geometría anular presentada por el canal de salida del ensayo desarrollado son las siguientes [19]:

$$\tau = \frac{\frac{R_2 - R_1}{2} \cdot \Delta P}{L} \quad (6.4)$$

$$\gamma = \frac{6 \cdot v}{(R_2 - R_1)} \quad (6.5)$$

donde R_2 y R_1 son los radios de la matriz y del punzón superior respectivamente, v es la velocidad de compactado, y ΔP es la diferencia de presiones entre la ejercida por el punzón superior y la presión atmosférica, ya que el lubricante sale al exterior.

Se ha llevado a cabo el estudio de la "viscosidad aparente" de la erucamida en estado sólido en función de la fuerza necesaria que hay que aplicar al material para hacer que este fluya o se desplace hacia fuera de la matriz a través de la sección anular del útil usado. Para ello se han realizado medidas del comportamiento a fluencia que presenta la erucamida a diferentes velocidades de prensado (a 0,1, 0,5, 1, 5, 10 y 15 mm/min) y a temperatura ambiente como se muestra en el gráfico de la Figura 6.14.

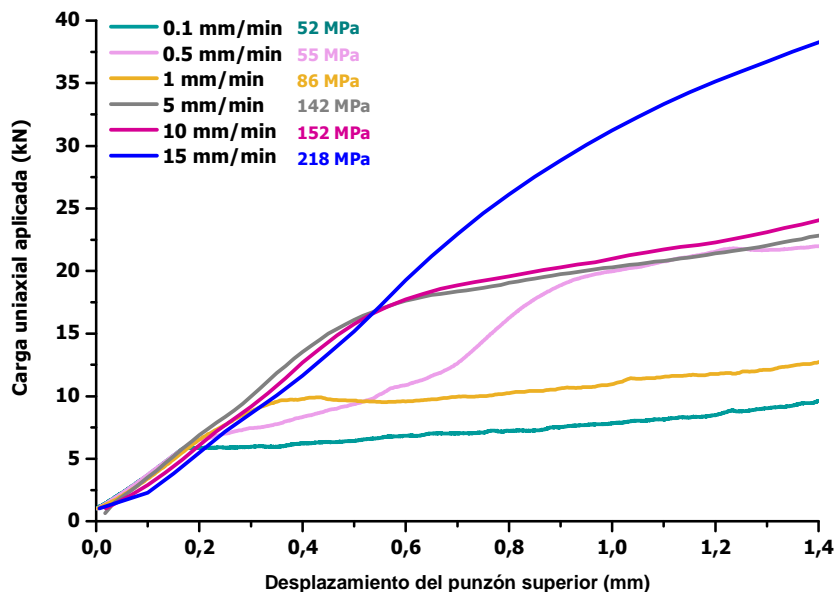


Figura 6.14 Estudio reológico de la erucamida a diferentes velocidades de compactación, a través de un canal de salida de sección anular de $0,358\text{mm}^2$.

En la leyenda se especifica la presión ejercida por el punzón superior a la que la erucamida alcanza su punto de cendencia (y fluye por el canal de salida) a cada velocidad de compresión evaluada.

Con los valores obtenidos del comportamiento de la erucamida a las diferentes velocidades de prensado se determinaron mediante las ecuaciones 6.4 y 6.5 el esfuerzo de corte (τ) y la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) teniendo en cuenta las condiciones de los ensayos usadas, con el fin de obtener la "viscosidad aparente" de la erucamida en condiciones de alta presión. Dichos valores se detallan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Parámetros reológicos de la erucamida evaluados en un canal de sección 0,358 mm².

v (mm/s)	F (kN)	ΔP (MPa)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ (dinas/cm ²)	η (Poise)
0,002	5,83	16289,9	1,05	1,09x10 ⁸	1,04x10 ⁸
0,008	6,17	17239,9	5,26	1,15x10 ⁸	2,19x10 ⁷
0,02	9,64	26935,7	10,5	1,80x10 ⁸	1,71x10 ⁷
0,08	16,1	44958,1	52,6	3,01x10 ⁸	5,72x10 ⁶
0,16	17,2	48031,7	105	3,21x10 ⁸	3,05x10 ⁶
0,25	26,6	68736,5	157,9	4,60x10 ⁸	2,91x10 ⁶

Como se detalla en la Tabla 6.4 y en la Figura 6.15, se puede discernir que la erucamida tiene un comportamiento no newtoniano ya que la viscosidad de dicho material no es constante sino que es dependiente del esfuerzo y de la velocidad de corte. Por lo tanto la erucamida presenta un comportamiento reológico parecido al mostrado por los fluidos viscoplásticos o también llamados **plásticos de Bingham**, los cuales necesitan un cierto valor umbral de esfuerzo cortante (τ) para que comiencen a fluir, resistiendo la deformación hasta un nivel de esfuerzo crítico [20]. Dichos materiales se comportan como sólidos elásticos hasta una tensión de cizalladura específica, y por encima de ésta se comportan de manera similar a un fluido newtoniano [21]. Teniendo en cuenta que el rango de presiones alcanzado en los ensayos para que la erucamida supere su punto de cedencia y fluya, según la velocidad evaluada, ha sido de entre 52 a 218 MPa, a las presiones que frecuentemente se alcanzan en la etapa de compactado en la tecnología PM, dicho material fluirá o migrará a las paredes del compacto en cualquier caso. Sobre todo aquellas partículas de lubricante que se encuentren más próximas a la pared del compacto en verde.

Teniendo en cuenta que la mayoría de polímeros se comportan como fluidos no newtonianos, siguen la Ley de Ostwald [22], mostrada en las ecuaciones (6.6) y (6.7):

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6.6)$$

$$\text{Log } \tau = \log k \cdot n \log \dot{\gamma} \quad (6.7)$$

donde n , es el índice de la ley de potencia o también llamado índice de flujo y k el factor de consistencia.

En la Figura 6.15 se muestra la relación $\log(\tau)$ en función del $\log(\dot{\gamma})$ del ensayo realizado a la erucamida, de donde se obtiene de la pendiente de la regresión lineal, mostrando un valor de 0,293. Dicho índice de flujo indica cuán rápido disminuye la viscosidad del material al aumentar la velocidad de corte, además de dar una idea del grado de desviación del fluido con respecto a un fluido newtoniano. El valor de n que ha mostrado tener la erucamida se asemeja al mostrado por los compuestos elastómeros con una $n=0,2$ y también al mostrado por el polietileno pero dependiendo del grado ya que presentan un índice de flujo entre $0,3 < n < 0,6$, en su estado fundido [23].

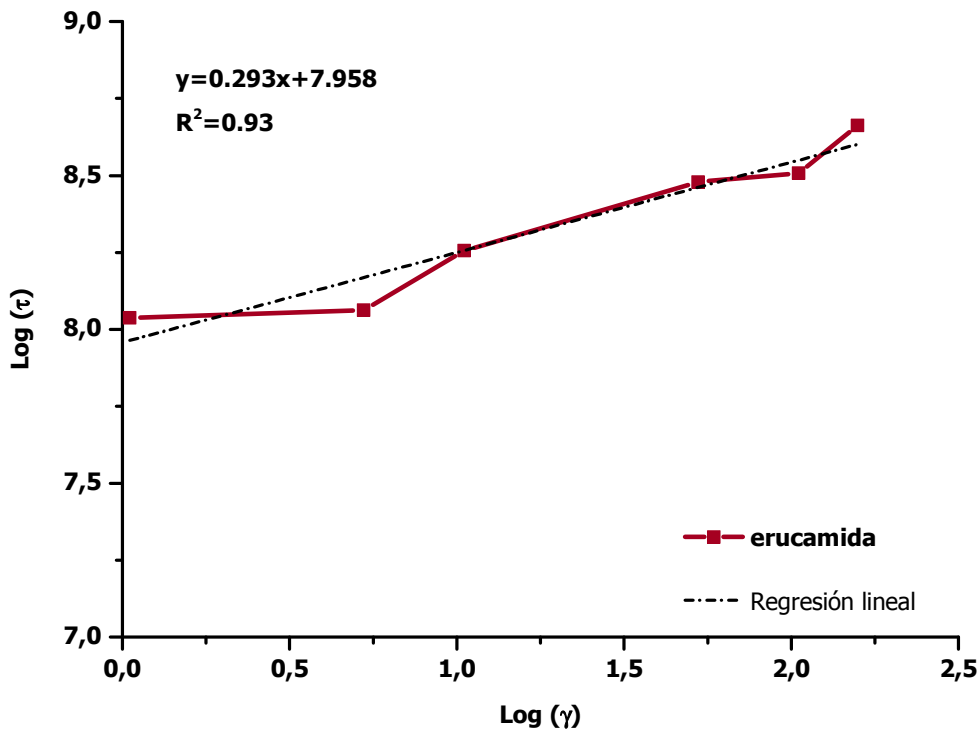


Figura 6.15 Logaritmo del esfuerzo de corte (τ) en función del logaritmo de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) del ensayo reológico de la erucamida. Cálculo del índice de la ley de potencia mediante la regresión lineal de la gráfica.

Los materiales plásticos de Bingham muestran un comportamiento de reducción de la viscosidad a medida que aumenta τ , como se aprecia en el comportamiento de la erucamida en la Figura 6.16. Donde a medida que se aplican mayores tensiones al material, éste es capaz de fluir. Además, se aprecia que la viscosidad alcanza un estado estacionario a esfuerzos cortantes entre $3,0 \times 10^8$ y $4,5 \times 10^8$.

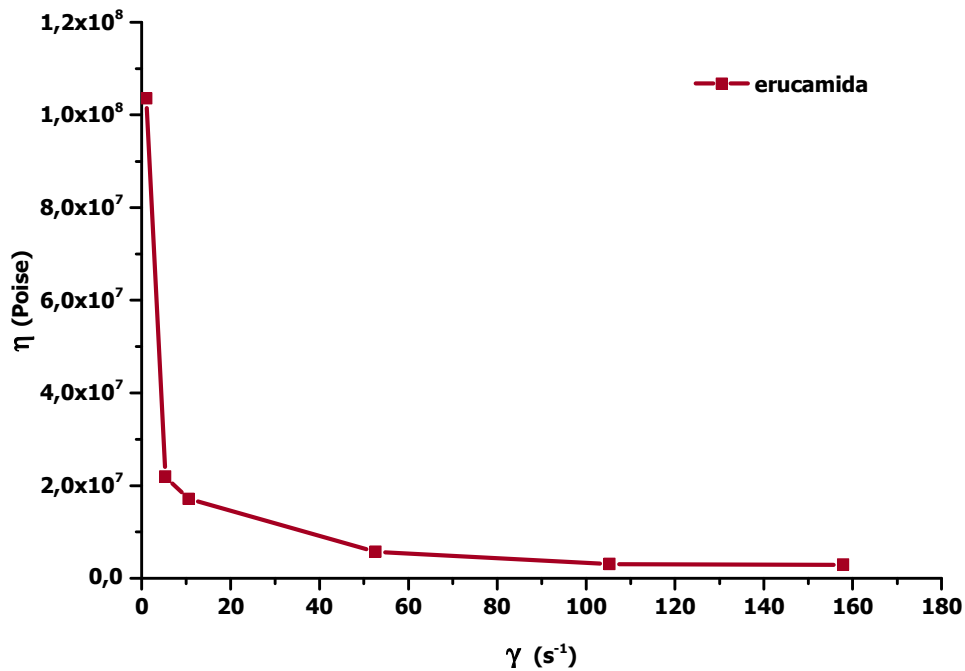


Figura 6.16 Viscosidad (η) de la erucamida en función de la velocidad de corte.

6.1.2.2 Estudio del comportamiento a compresión del lubricante erucamida variando la sección del canal de salida

Se llevó a cabo otro estudio del comportamiento que mostraba la erucamida bajo presión y su capacidad para fluir cambiando la sección del canal de salida del material con el fin de demostrar si sus propiedades reológicas se veían alteradas por el cambio de sección del conducto de salida del material. De esta manera extrapolarlo a la porosidad o canales de porosidad por donde migraría el material durante la etapa de compactado en la PM. En el presente ensayo se usó un punzón superior de 11,500 mm de diámetro por lo que la sección anular en este ensayo fue de $9,25 \text{ mm}^2$. Se determinó el comportamiento de la erucamida a compresión fijando las mismas velocidades que en el ensayo anterior (a 0,1, 0,5, 1, 5, 10 y 15 mm/min) y se realizó a temperatura ambiente.

Como se muestra en el gráfico de la Figura 6.17, al aumentar la sección del canal de salida las presiones ejercidas por el punzón para alcanzar el punto de cedencia de la erucamida a las distintas velocidades ensayadas, son mucho menores que en el caso anterior, además de que durante el ensayo completo todo el material evaluado es capaz de fluir a través del canal entre la pared de la matriz y el punzón superior (a todas las velocidades estudiadas).

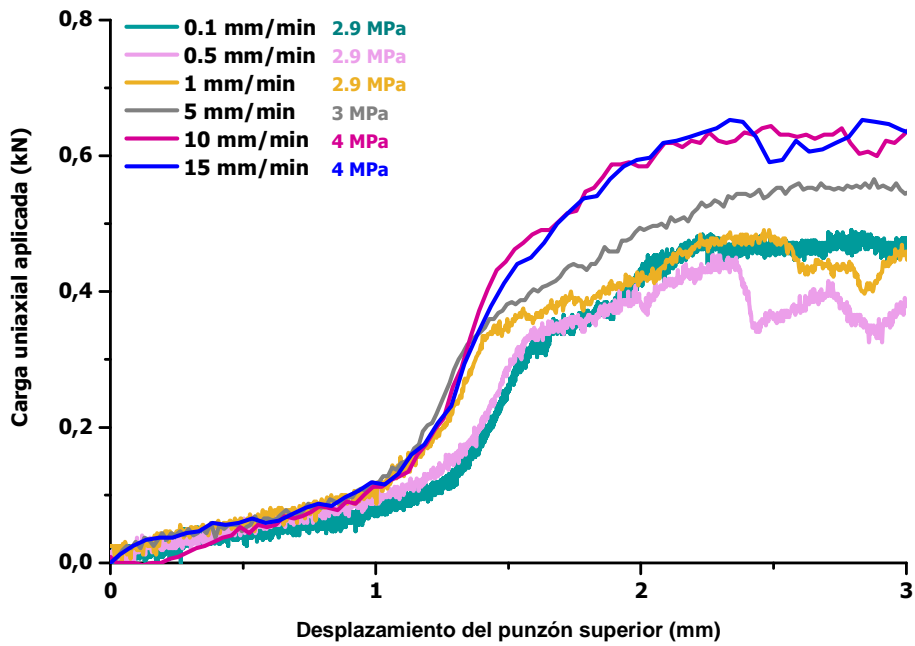


Figura 6.17 Estudio reológico de la erucamida a diferentes velocidades de compactación, a través de un canal de salida de sección anular de 9,25 mm².

La viscosidad obtenida en este estudio ha sido prácticamente la misma que en el ensayo con una menor sección anular del canal de salida tanto en valor como en tendencia. Lo que disminuye al aumentar el canal de salida son las velocidades de corte así como el esfuerzo de corte y no lo hace la constante de proporcionalidad (η) (Figura 6.18).

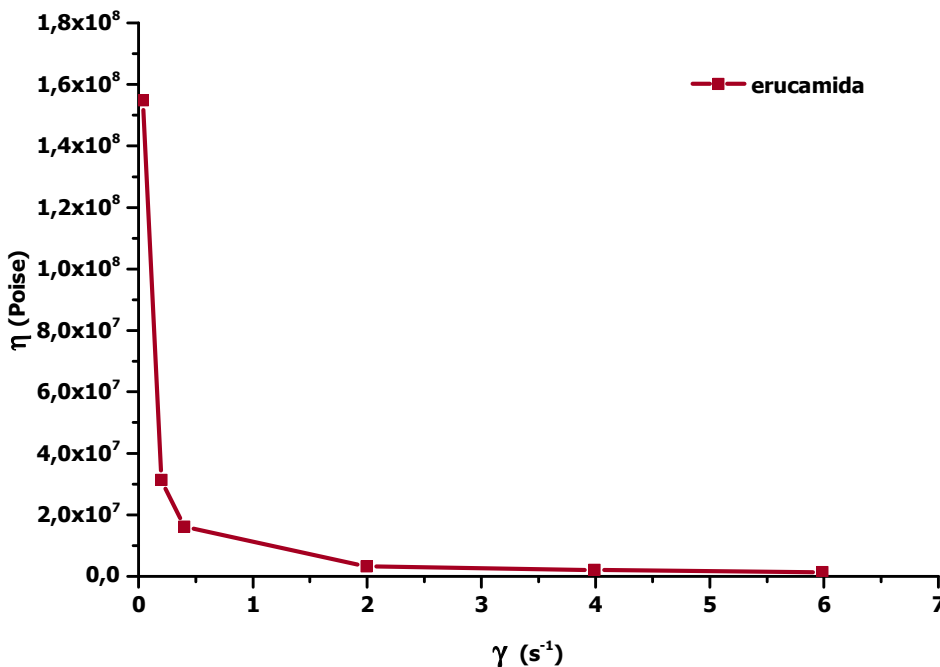


Figura 6.18 Viscosidad (η) de la erucamida en función de la velocidad de corte (sección anular=9,25 mm²).

Resumiendo, la viscosidad del material no se ve alterada al aumentar la sección anular del canal de salida del fluido, por lo que se puede decir que a cualquier canal de poro obtenido en la pieza en verde prensada la erucamida mostrará la misma viscosidad. Contrariamente, al

tener mayor canal de poro será necesario aplicar una menor presión axial para que la erucamida se desplace y fluya entre las partículas metálicas en la dirección de cizalladura (dirección radial) a la superficie del compacto en verde. Además, probablemente mayor cantidad de material logre salir a la superficie y ayude en la etapa de eyección de la pieza. Las presiones alcanzadas en ambos estudios para superar el punto de cedencia de la erucamida están muy por debajo de las presiones aplicadas en la tecnología PM para lograr que las piezas alcancen densidades de entre 6,9 o 7,2 g/cm³, por lo que la erucamida tenderá a desplazarse a las paredes del compacto en cualquier compactación de polvo metálico. Este compuesto parece ofrecer propiedades muy adecuadas para su uso como lubricante en el prensado.

6.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE FE

Hasta el momento se han evaluado las características propias que presentan los lubricantes convencionales como son el ZnSt y la EBS, así como algún producto comercial (Lube PM) y finalmente los desarrollados o estudiados en la presente tesis como el GMS y la erucamida, estos últimos ofreciendo propiedades mecánicas y reológicas muy esperanzadoras para su uso como lubricantes en la tecnología PM.

Ahora es necesario evaluar el comportamiento y la interacción, de dichos lubricantes, cuando se mezclan con el polvo de hierro y se someten al proceso de conformación de la pieza en verde en la etapa de prensado uniaxial. Esta etapa, el prensado, se basa en una fase de compactación de la mezcla metálica donde el lubricante juega un papel muy importante en la reducción de las fricciones interparticulares (las cuales afectan gravemente a la uniformidad de la densidad alcanzada), así como de las fricciones de las partículas metálicas con la pared de la matriz. De esta manera es posible evitar al máximo la pérdida de presión entre el punzón superior y el inferior y favorecer su desplazamiento a la intercara pared matriz-compacto. Tras la compactación, en la etapa de eyección de las piezas en verde, el lubricante que ha conseguido salir a la superficie radial del compacto es capaz de minimizar las fuerzas y energías necesarias para extraer las piezas en verde, y por lo tanto minimizar fricciones y desgaste de éstas con la pared de la matriz consiguiendo así una mayor productividad y un aumento en la vida útil de la matricería. Por esta razón se han evaluado los distintos lubricantes en ambas etapas, en la de compactado y en la extracción de las piezas en verde.

6.2.1 Ensayo de compactación simple: evaluación de la presión transmitida y el coeficiente de fricción

Es importante la caracterización de las condiciones de fricción que se generan durante el prensado uniaxial con el fin de analizar el papel que juega el lubricante durante la etapa del prensado, así como la comparativa entre ellos para conseguir discernir entre aquellos que son más idóneos para el procesado de piezas PM.

Para ello se llevó a cabo un estudio de la etapa de prensado de mezclas base Fe con la adición de un 0,8% en peso de tres lubricantes diferentes, que fueron ZnSt, EBS y la erucamida, para evaluar el coeficiente de deslizamiento (η) y el coeficiente de fricción (μ) de las tres mezclas estudiadas, así como del polvo de Fe como valor de referencia. El ensayo se

llevó a cabo en una prensa hidráulica de 100 t, donde la carga del polvo en la matriz se realizó de manera manual, y se fijó la altura a la cual el punzón superior había de alcanzar para prensar cada una de las mezclas; con el fin de evaluar todas las mezclas en unas condiciones similares de presión así como de factor geométrico (H/D; altura entre diámetro de un compacto cilíndrico) para diferenciar el efecto que aporta cada uno de los lubricantes estudiados en la mejora del proceso de prensado. El prensado se realizó en una sola acción, sin doble efecto, para determinar la presión transmitida a través de todas las piezas conformadas como función de los parámetros de fricción así como de las dimensiones geométricas de la pieza. Para ello se utilizó la siguiente ecuación (6.8) [24]:

$$p(x) = p_0 \exp\left(\frac{-4\mu z x}{d}\right) \quad (6.8)$$

donde $p(x)$ es la presión a una distancia x del punzón superior, p_0 es la presión aplicada, μ corresponde al coeficiente de fricción entre la pieza en verde y la pared de la matriz, z representa la relación de tensión radial/axial, x es la altura de la pieza y d es el diámetro de la pieza.

Como el coeficiente de fricción es difícil de medir en el contexto de la compactación de polvo, existe un parámetro empírico, llamado coeficiente de deslizamiento, el cual se ha introducido con el fin de relacionar la presión aplicada con la transmitida a través del compacto así como con las dimensiones geométricas de la pieza [24]. Para una pieza de geometría cilíndrica de diámetro d , el coeficiente de deslizamiento η se determina mediante la expresión de la ecuación (6.9):

$$p(x) = p_0 \eta^{\left(\frac{x}{d}\right)} \quad (6.9)$$

El valor del coeficiente deslizamiento, η , varía entre 0 y 1; cuanto mayor es el coeficiente de deslizamiento, menor es la fricción en la pared de la matriz y más uniforme es la densificación del polvo. Para una densidad final o una presión aplicada dada en una pieza, la medida del coeficiente de deslizamiento parece ser un parámetro idóneo para comparar el comportamiento lubricativo de mezclas de polvo similares que contienen diferentes tipos de lubricantes [25].

En la Figura 6.19 se muestra el gráfico del coeficiente de deslizamiento de todas las mezclas estudiadas en función de la presión axial aplicada por el punzón superior en un rango de presiones de entre 300-950 MPa. A medida que aumenta la presión axial aplicada el coeficiente de deslizamiento de las cuatro mezclas aumenta y esto se debe a que aumenta el nivel de presión transmitida a través del compacto como consecuencia de una reducción en el nivel de fricción en la intercara de la pared de la matriz. Se observan dos comportamientos diferenciados en cuanto al valor del coeficiente de deslizamiento aportado en las mezclas. Tanto el polvo de Fe sin lubricante (referencia) y el mismo con un 0,8% de ZnSt y de EBS mostraron un coeficiente de deslizamiento similar en todas las presiones evaluadas. En cambio la erucamida mostró un valor del coeficiente de deslizamiento superior al resto de las mezclas, alrededor de un 12% más, en todas las presiones valoradas.

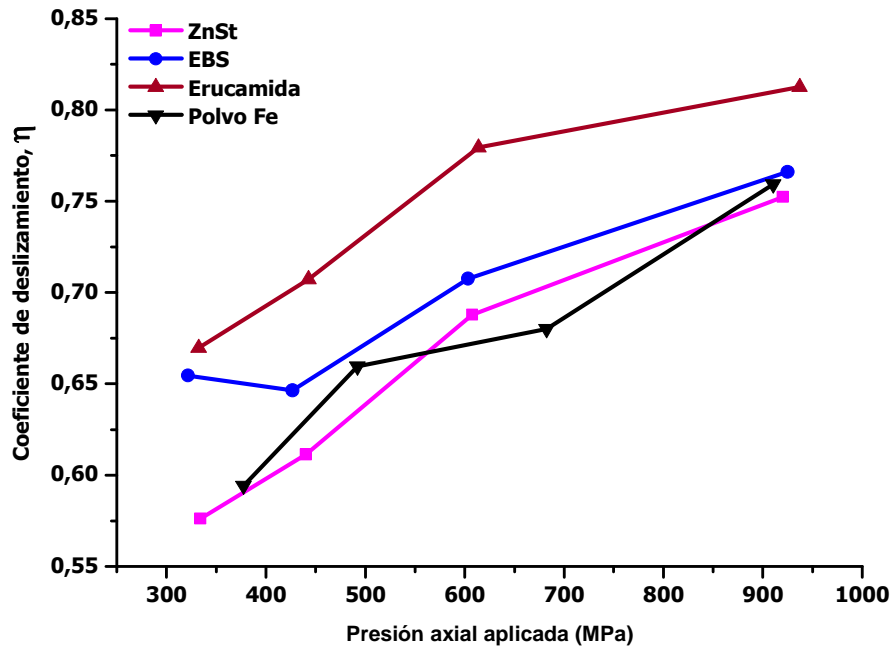


Figura 6.19 Coeficiente de deslizamiento, η , en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (ZnSt, EBS y erucamida) y el polvo de Fe (referencia).

Una vez evaluado el coeficiente de deslizamiento el objetivo es determinar el coeficiente de fricción μ así como la relación tensión radial/axial z , mediante el análisis de la presión transmitida medida en el punzón inferior gracias a las ecuaciones (6.8) y la (6.9), a través de la ecuación siguiente (6.10):

$$\eta = \exp(-4\mu z) \quad (6.10)$$

Es conocido que ambos parámetros μ y z , varían con la presión. Existe un aumento de z con el aumento de la presión dentro de un rango de presiones bajas. En un cierto punto, la tensión radial incrementa linealmente con la presión axial aplicada alcanzando un valor de z constante. A elevadas presiones, los movimientos relativos de las partículas se convierten en insignificantes y el valor de z se espera que se aproxime a un valor constante. Por este motivo se determinó el coeficiente de fricción de cada una de las mezclas a las distintas presiones aplicadas, asumiendo que el valor de z era constante en cada una de las piezas compactadas a la misma presión.

En la Figura 6.20 se muestra la evolución del coeficiente de fricción, μ , de las mezclas estudiadas en función de la presión aplicada. Se puede observar que el coeficiente de fricción de la mezcla con ZnSt comparada con la mezcla de referencia prácticamente muestra la misma tendencia y el mismo valor en las condiciones de prensado del ensayo. En cambio la mezcla que contiene la EBS parece ofrecer menores valores de μ a presiones de compactación más bajas. A presiones alrededor de los 800 MPa se igualan los coeficientes de fricción con respecto a la mezcla que contiene ZnSt. Como se había comprobado en la evolución del coeficiente de deslizamiento anteriormente descrito, el comportamiento más favorable lo mostraba la mezcla que contenía el 0,8% de erucamida. Como era de esperar este lubricante presenta además una reducción en los valores de μ en todas las presiones ensayadas, asimismo muestra una reducción del coeficiente de fricción del 15% aproximadamente, con respecto a la mezcla con el lubricante EBS. El hecho de tener una mayor transmisión de

presión durante la etapa de prensado y favorecer a la obtención de una mayor densificación en las piezas permitirá una mayor uniformidad de las propiedades mecánicas finales así como mayor robustez al proceso de fabricación de piezas.

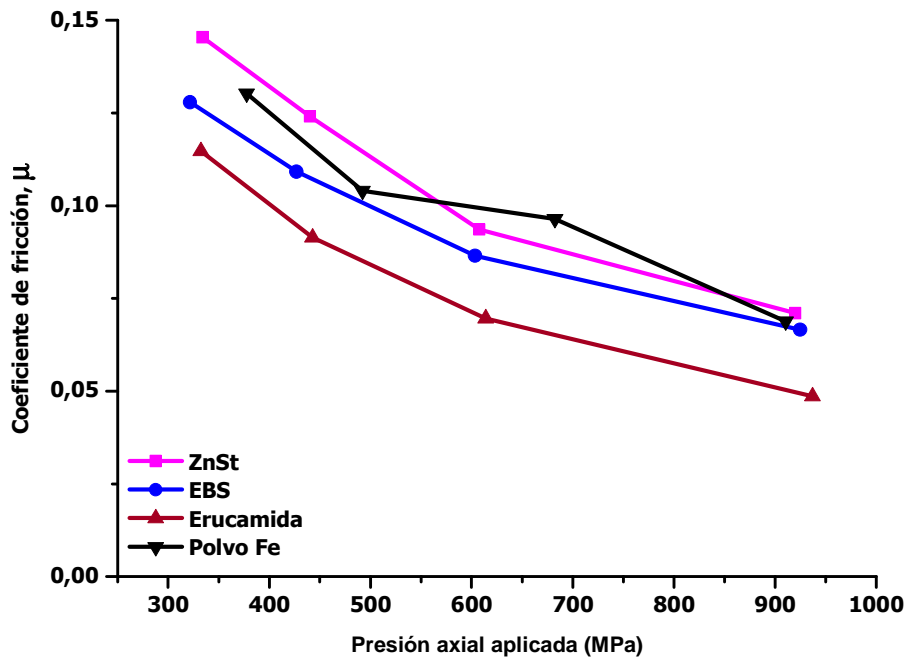


Figura 6.20 Coeficiente de fricción, μ , en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (ZnSt, EBS y erucamida) y el polvo de Fe (referencia).

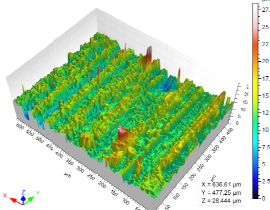
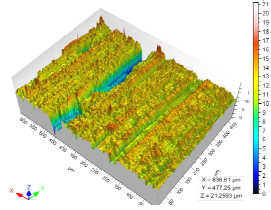
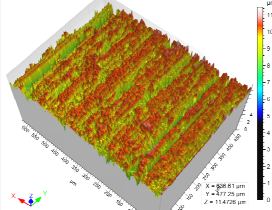
La reducción del coeficiente de fricción está relacionada con la migración o desplazamiento del lubricante a la superficie de la pieza en verde, en la intercara pared de matriz y pieza en verde. Por lo tanto como se ha visto en el estudio de las propiedades reológicas de los diferentes lubricantes, era de esperar que el lubricante erucamida fuese capaz, en las cuatro presiones axiales estudiadas, de superar su punto de cendencia, deslizarse y migrar a la superficie radial del compacto, ayudando durante la etapa de prensado a reducir el coeficiente de fricción causado por la fricción interparticular. En cambio el comportamiento reológico invariante de los lubricantes ZnSt y EBS bajo elevadas presiones de compactación hace que el coeficiente de fricción de ambos no se vea reducido comparado con el polvo de base Fe, ya que apenas muestran movilidad hacia la superficie de deslizamiento. Además, la reducción de μ también está relacionada con la reducción de la rugosidad superficial del compacto [24].

Con el objetivo de demostrar que en función del uso de un lubricante u otro además de reducir el coeficiente de fricción del polvo prensado también se reduce la rugosidad superficial de la pieza, se evaluaron los parámetros de rugosidad superficial 3D de tres piezas prensadas a 800 MPa mediante el uso de un microscopio Confocal. La composición de dichas mezclas fue de 1,5% de Cu 0,5% de Mo 4% de Ni 0,8% de grafito, llamada AM (aleación metálica) con un contenido en peso de lubricante del 0,6%. Los lubricantes evaluados fueron el ZnSt, la EBS y el GMS. En la Tabla 6.5 se detallan los parámetros de rugosidad 3D superficiales estudiados tales como la rugosidad media, S_a , la altura máxima de la superficie evaluada, S_z , y finalmente el S_{dar} el cual representa el área superficial desarrollada de una superficie rugosa, en comparación con un plano ideal de igual tamaño a la región medida [26].

Como se observa en la Tabla 6.5 la gradación de propiedades superficiales está cualitativamente en línea con los resultados obtenidos del coeficiente de fricción durante el prensado para cada lubricante usado así como la energía de extracción de las piezas, siendo

el GMS (lubricante parecido al comportamiento de la erucamida en cuanto a deslizamiento, aunque en menor grado) el lubricante que muestra una superficie radial de la pieza en verde más uniforme y más suave, así como unos valores en los parámetros de rugosidad inferiores que en el caso de la EBS y aún más que en el caso del lubricante ZnSt. En el caso de la EBS, y más pronunciadamente en el caso del ZnSt, muestran una topografía superficial con profundas ralladuras y arranques de material metálico sobre todo en la dirección de la expulsión de la pieza, dónde la pieza en verde durante su expulsión genera un aumento en la abrasión y el desgaste entre las superficies metálicas en contacto debido a la falta de lubricación en esta intercara. Los resultados indican que el ZnSt, e incluso la EBS, muestran una falta de lubricación, ya que no se desplazan a la superficie del compacto en verde disminuyendo de esta manera la fricción durante la expulsión de la pieza, como sí lo hace el GMS o la erucamida.

Tabla 6.5 Parámetros superficiales de las mezclas con un 0,6% de lubricante (ZnSt, EBS y GMS) prensadas a 800 MPa.

	AM + 0,6% ZnSt	AM + 0,6% EBS	AM + 0,6% GMS
Sa (µm)	1,75	1,42	0,570
Sz (µm)	23,1	15,7	6,60
Sdar (µm²)	348462	329824	310889
Topografía de la rugosidad radial 3D de las piezas			

Los valores obtenidos del coeficiente de fricción en el estudio del comportamiento lubricativo de los diferentes materiales lubricantes son valores razonables (entre 0,15 y 0,05), ya que como se ha reportado en distintas ocasiones en la bibliografía, para un rango de presiones axiales aplicadas entre 300 y 800MPa los valores de coeficiente de fricción suelen ser de entre 0,2 y 0,07, respectivamente [27, 28].

En la Figura 6.21 se detallan las densidades en verde de los compactos prensados a las cuatro presiones axiales estudiadas de las diferentes mezclas con diferente tipo de lubricante. Como se muestra en el gráfico las densidades en verde logradas en las tres mezclas han sido muy similares.

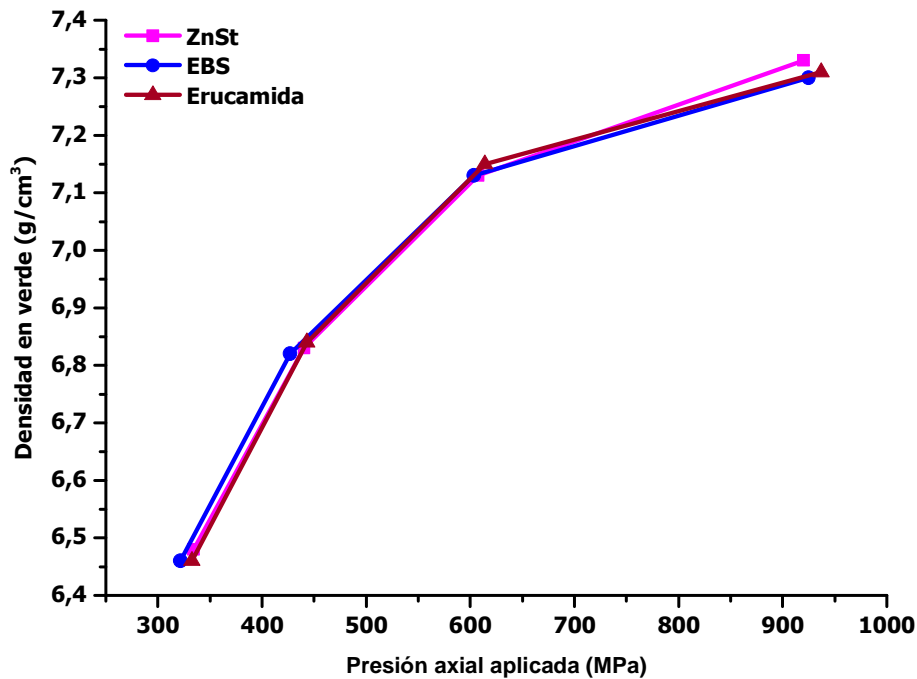


Figura 6.21 Densidad alcanzada en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (ZnSt, EBS y erucamida) y el polvo de Fe (referencia).

Con el objetivo de estudiar la fase de compactación al completo, se evaluó la energía de extracción de cada una de las piezas evaluadas en el ensayo, con el fin de diferenciar aún más el efecto del uso o no uso de lubricante en mezcla así como del tipo de lubricante usado en la etapa más crítica del prensado, dónde el lubricante juega su papel principal.

En la Figura 6.22 se detalla cada una de las energías de eyección (J/cm^2) necesarias para expulsar la pieza desde dentro de la matriz hasta la salida completa de la misma. Como se demuestra en la gráfica, la compactación del polvo de Fe sin el uso de lubricante mezclado en su interior, provoca que la energía necesaria para expulsar la pieza de la matriz prensada sea cada vez mayor al aumentar la presión axial aplicada, hasta alcanzar un valor máximo de $314 J/cm^2$ al aplicar una presión de $910 MPa$. Se trata de una energía de más del 83% comparado con la pieza que contiene ZnSt o EBS prensadas a la misma presión. Esta gráfica ilustra la necesidad de usar lubricante en mezcla para poder expulsar las piezas, y evitar problemas de desgaste y abrasión dentro de la matriz así como aumentar la vida útil del utillaje de prensado. En el gráfico de la Figura 6.22, también se aprecian dos comportamientos distintos en cuanto a la energía necesaria para extraer las piezas una vez prensadas. A presiones bajas, entre 300 y $450 MPa$, los tres lubricantes evaluados no presentan gran diferencia en cuanto a su comportamiento a la extracción. En cambio, al aumentar la presión hasta $920 MPa$, el comportamiento de la EBS y el ZnSt se asemeja obteniendo valores de energía de eyección de aproximadamente $55 J/cm^2$; en cambio la erucamida necesita la mitad de energía para expulsar la pieza ($26 J/cm^2$). Hecho que corrobora lo anteriormente descrito que el favorable comportamiento lubricativo que muestra la erucamida puede deberse a su capacidad para deslizarse y moverse entre las partículas metálicas que están siendo prensadas, en la dirección radial de la pieza (la dirección de deslizamiento), hasta la intercara entre la pared de la matriz y la del compacto en verde mediante una lubricación por puntos o límites, reduciendo la fricción surgida entre las dos superficies metálicas en deslizamiento (la pared de la matriz y el compacto en verde) a la vez que reduce la energía necesaria en la etapa de expulsión de las piezas.

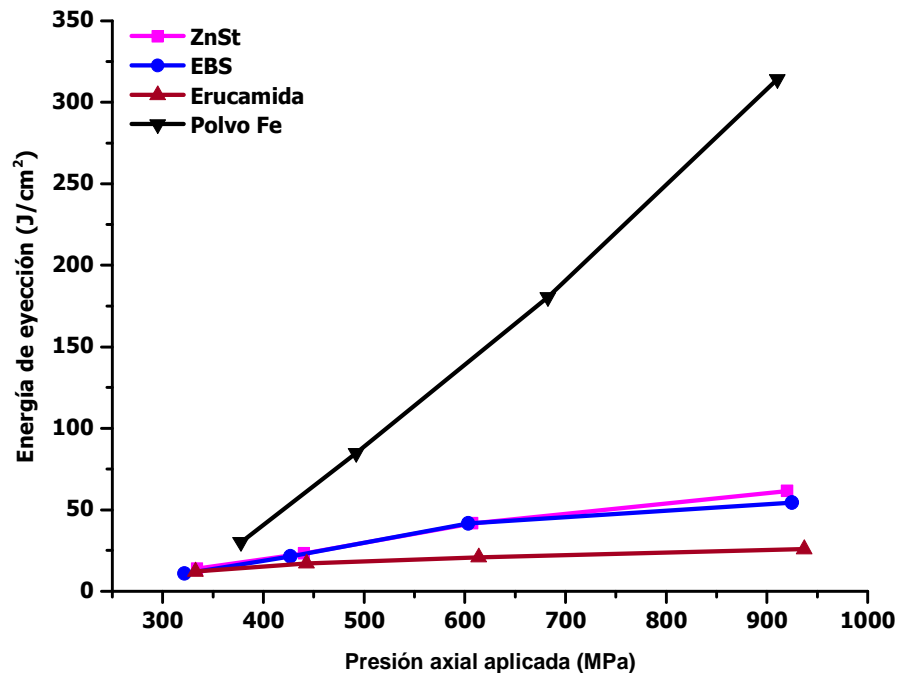


Figura 6.22 Energía de eyección en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (ZnSt, EBS y erucamida) y el polvo de Fe (referencia).

Considerando que el lubricante erucamida evaluado en las mismas condiciones de compactación ha ofrecido un mejor comportamiento en cuanto al coeficiente de fricción y de deslizamiento que los demás lubricantes evaluados (ZnSt y EBS) añadiendo la misma cantidad, se ha llevado a cabo el mismo estudio pero en este caso reduciendo el contenido de erucamida en mezcla a la mitad (0,4% en peso). En la Tabla 6.6 se muestran todos los parámetros estudiados tales como el coeficiente de deslizamiento, μ , el coeficiente de fricción por la relación de tensiones radial/axial, μ_z , la densidad en verde alcanzada a las presiones axiales estudiadas y finalmente la energía de eyección de las piezas en verde. Se puede decir que todos los parámetros evaluados presentan valores muy parejos en ambas mezclas estudiadas.

Tabla 6.6 Comparativa de los parámetros de la compactación uniaxial a diferentes alturas (y presiones) de las mezclas de polvo de Fe con un 0,8% de ZnSt y un 0,4% de erucamida.

P_{aplicada} (MPa)	Fe + 0,8% ZnSt				Fe + 0,4% Erucamida			
	335	441	609	922	346	464	619	890
η	0,580	0,610	0,690	0,750	0,570	0,610	0,670	0,730
μ_z	0,145	0,124	0,094	0,071	0,140	0,125	0,100	0,081
Densidad (g/cm³)	6,48	6,83	7,13	7,33	6,43	6,77	7,10	7,37
E^{ia} eyección (J/cm²)	13,9	23,3	41,6	61,5	15,7	26,5	39,2	51,8

El coeficiente de deslizamiento es prácticamente igual en todas las presiones estudiadas, así como los valores de μ_z . Puntualizar, que en este caso no podemos suponer que z es constante para las mismas presiones evaluadas entre mezclas, ya que en este caso al reducir la cantidad de lubricante en mezcla la relación de tensiones radial/axial disminuye, por lo que z

disminuye; pero además no podemos saber cuánto reduce ya que como se ha visto con anterioridad el comportamiento del lubricante ZnSt y la erucamida es diferente, el primero queda posicionado allí donde esté en cambio el segundo sí es capaz de desplazarse a la superficie dentro del rango de presiones evaluadas. Por este motivo el coeficiente de fricción, se representa en función de z . Además, en la extracción de las piezas en verde ambas mezclas necesitan de la misma energía para expulsarlas. Por lo tanto, el uso de un 0,4% de erucamida en mezcla actúa de la misma manera que si le añadimos el doble de ZnSt (0,8%) a la mezcla.

6.2.2 Estudio de las propiedades de extracción de cada una de las mezclas base Fe con los diferentes lubricantes

Una consecuencia directa de la tensión radial residual (σ_r) generada durante el compactado de la pieza es la fuerza sustancial que se requiere para extraer la pieza de la matriz [29]. Dicha fuerza condiciona la propia recuperación elástica del compacto al salir (*spring-back*) y su valor está directamente relacionado con la integridad del compacto tras la expulsión. Por este motivo se realizaron varios estudios de las propiedades que presentan los lubricantes estudiados frente a la etapa de extracción de las piezas en verde compactadas.

Se realizó un estudio del efecto que tenía el tiempo de compactación de mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante añadido en las propiedades de extracción de la matriz de las piezas en verde y por lo tanto si el tiempo influía en la cuantía de lubricante que era capaz de migrar a las paredes de la pieza disminuyendo la fricción estática y dinámica del proceso de expulsión. Los lubricantes evaluados fueron el ZnSt, la EBS, el Lube PM y el GMS. La compactación de las diferentes mezclas se llevó a cabo en una prensa hidráulica automática de 100 t, y se prensaron a una presión de 800 MPa a tres tiempos de compactado diferentes 1 segundo, 30 segundos y 60 segundos. En la Figura 6.23 se muestran los perfiles de extracción de las piezas prensadas a los tres tiempos diferentes de cada una de las mezclas con los correspondientes lubricantes evaluados. Se realizaron tres repeticiones por cada tiempo evaluado y se escogieron los valores medios para la representación de cada variable evaluada.

Como se puede observar en los perfiles de extracción en la Figura 6.23 no existe una clara tendencia en ninguna de las mezclas con los cuatro lubricantes evaluados de que el lubricante mejore la eyección de las piezas en verde al aumentar el tiempo de compactado de las mismas. Por lo tanto, el hecho de prolongar el tiempo durante el prensado (en los tiempos estudiados) no facilita que el lubricante, cualquiera de ellos, migre en más cantidad a la intercara de la pared de la matriz-superficie radial de la pieza en verde, reduciendo así la energía necesaria para expulsar la pieza de la matriz. Por lo tanto no es necesario modificar los tiempos de compactado de piezas para ayudar a una mejor expulsión. Sin embargo sí hay una clara diferencia en los perfiles de extracción entre los cuatro lubricantes evaluados. Un perfil típico de expulsión de una pieza metálica en verde de una matriz presenta la aparición de un pico inicial (*stripping pressure*) relacionado con la cantidad de presión necesaria para empezar a mover el compacto en verde una vez prensado o también denominado resistencia estática de la pieza, y a continuación, una vez superada dicha presión, aparece una línea normalmente saturada (*sliding pressure*) la cual está relacionada con la cantidad de presión necesaria para mantener la pieza en movimiento hasta que sale de la cavidad de la matriz, también llamada resistencia dinámica de la pieza [30]. Tanto el polvo de Fe que contiene ZnSt como lubricante como el que contiene EBS ofrecen un perfil de expulsión de las piezas en

verde muy similar, presentando una resistencia de expulsión estática muy marcada y con valores elevados de $20,8 \pm 0,28 \text{ N/mm}^2$ y $19,2 \pm 0,86 \text{ N/mm}^2$, respectivamente. En cambio, muestran un comportamiento creciente en la resistencia dinámica, alcanzando valores superiores a la presión estática de expulsión. Este comportamiento lo muestran típicamente las piezas que no están suficientemente lubricadas y la fricción del compacto en verde con la pared de la matriz causa efectos de soldadura en frío y delaminación en el mismo, así como un comportamiento típico de adhesión-deslizamiento (*stick-slip behaviour*) de la pieza durante su salida de la matriz [25].

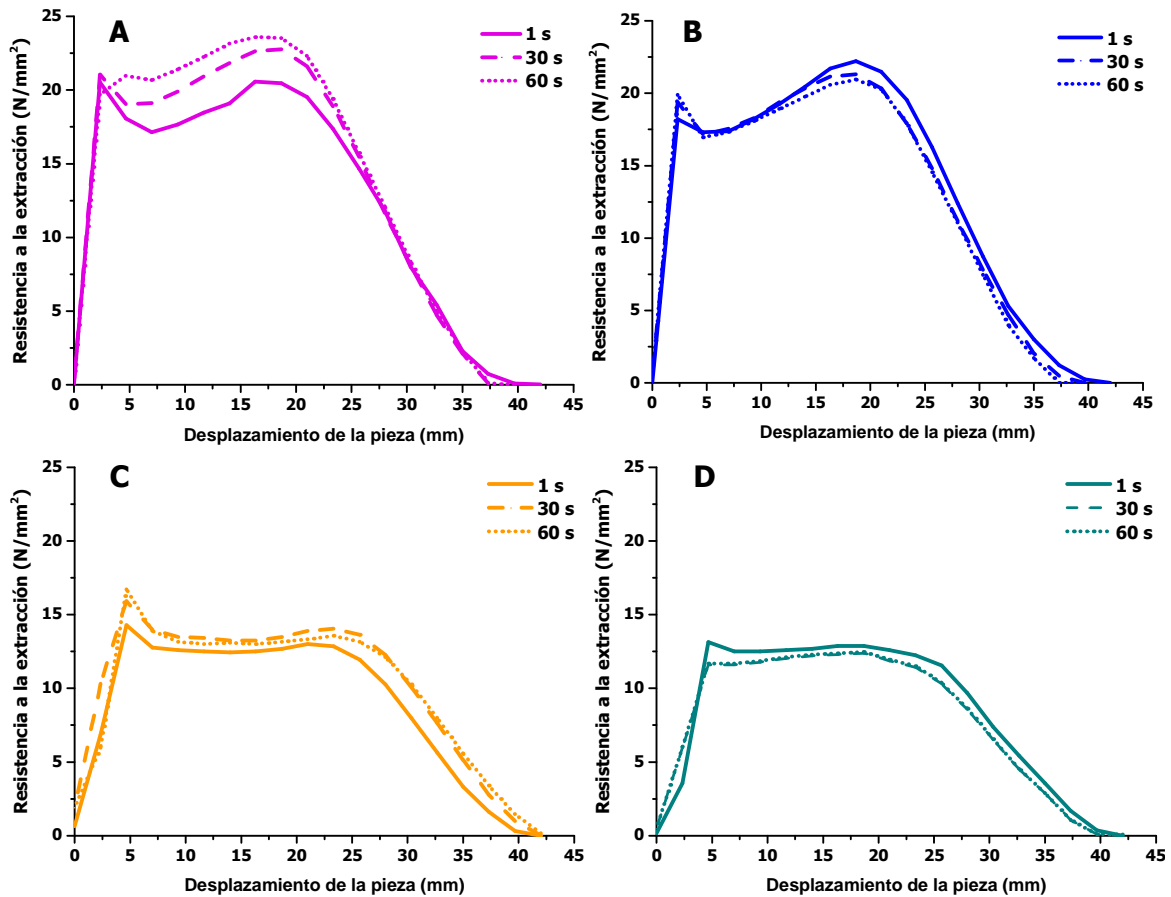


Figura 6.23 Perfiles de extracción de piezas prensadas a 800MPa y a tres tiempos diferentes: 1 s, 30 s y 60 s. Las mezclas de Fe con un 0,8% lubricante han sido; A) ZnSt, B) EBS, C) Lube PM y D) GMS.

Las mezclas con los lubricantes Lube PM y GMS muestran un perfil de extracción mucho menos marcado y más típico de una correcta lubricación durante la expulsión, ofreciendo valores de resistencia dinámica bajos de $15,6 \pm 1,24 \text{ N/mm}^2$ y $12,1 \pm 0,86 \text{ N/mm}^2$, respectivamente; además de una resistencia dinámica continua durante la completa eyección de la pieza. Por lo que coincide cada uno de los comportamientos a expulsión ofrecidos por los cuatro lubricantes estudiados con las propiedades intrínsecas a compresión encontradas en los ensayos anteriores, dónde el GMS y el Lube PM mostraron su punto de cedencia a presiones elevadas de compactado a una temperatura moderada de 40°C.

Debido a la influencia que ejerce la temperatura en la reología de los lubricantes, especialmente en el caso del GMS, el Lube PM y la erucamida, y por lo tanto en su capacidad para deslizarse y migrar entre las partículas de polvo metálico durante el prensado, se realizó un ensayo de las propiedades extractivas que presentan mezclas de Fe con un 0,8% en peso

de lubricante a diferentes condiciones de presión y temperatura. Los lubricantes estudiados fueron el ZnSt, la EBS, el Lube PM, el GMS y la erucamida. Las mezclas se prensaron a presiones de 137 MPa, 400MPa, 800MPa y en los casos que ofrecieron buenas propiedades frente a la extracción, se prensaron también a 1000 MPa. Las temperaturas evaluadas fueron a temperatura ambiente, a 40°C y a 60°C. En las Figura 6.24, 6.25 y 6.26 se representan las resistencias estáticas y dinámicas frente a las diferentes presiones evaluadas de las mezclas de polvo metálico con el 0,6% en peso de los diferentes lubricantes estudiados a T^a ambiente, a 40°C y 60°C, respectivamente.

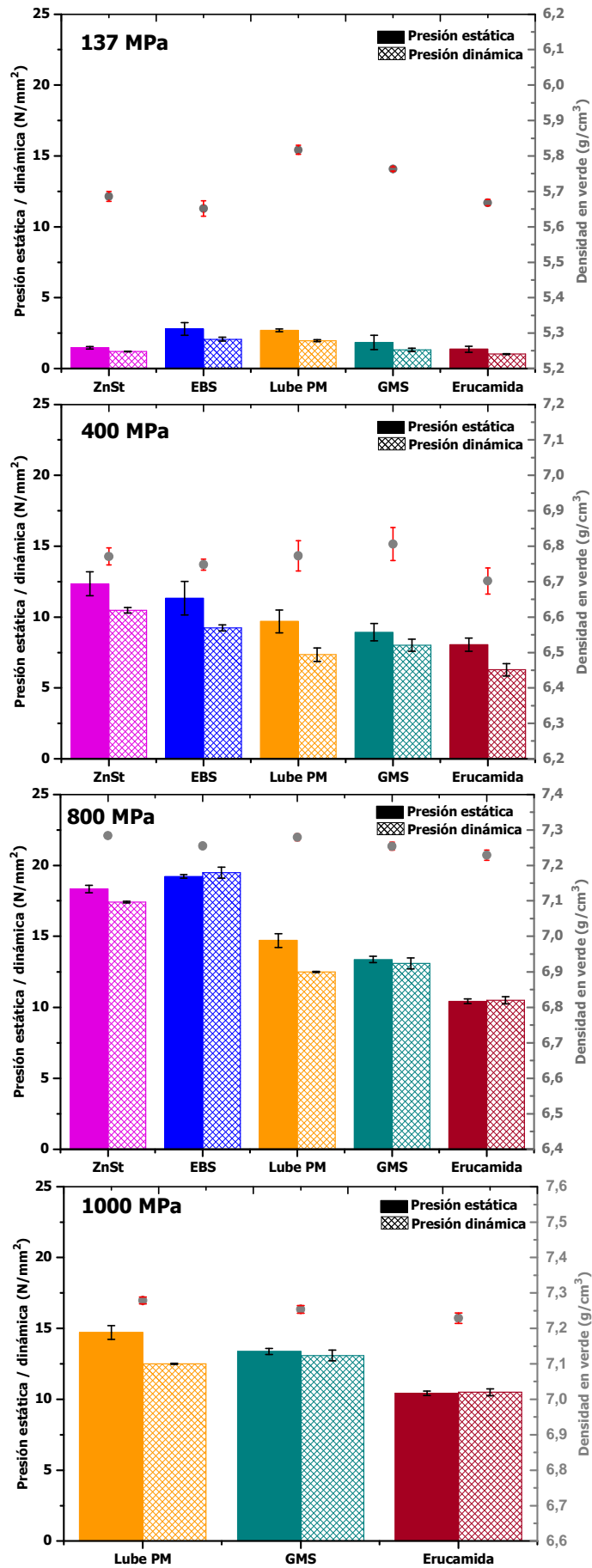


Figura 6.24 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante a temperatura ambiente y las densidades en verde alcanzadas (eje derecho).

Solo se evaluó a temperatura ambiente las propiedades de extracción que mostraba cada una de las mezclas a baja presión, concretamente a 137 MPa, ya que no presentaron grandes diferencias en los valores de extracción obtenidos como a presiones superiores; en cambio, sí mostraron mayor variabilidad en la densidad en verde alcanzada, siendo el Lube PM y el GMS los que obtuvieron mayor densidad. La mezcla con Lube PM presentó una densidad en verde de $0,165 \text{ g/cm}^3$ más que la mezcla con EBS, que mostró la menor densidad en verde de todos.

A 400 MPa a temperatura ambiente la mezcla con ZnSt ofreció los mayores valores de resistencia estática y dinámica, $12,4 \pm 0,84 \text{ N/mm}^2$ y $10,5 \pm 0,21 \text{ N/mm}^2$, respectivamente, y la mezcla con erucamida los menores valores ($8,05 \pm 0,47 \text{ N/mm}^2$ y $6,28 \pm 0,47 \text{ N/mm}^2$). Pero ésta última mezcla presentó menor densidad en verde siendo de $6,70 \text{ g/cm}^3$ y en cambio la mezcla con GMS obtuvo la mayor densidad en verde de $6,81 \text{ g/cm}^3$. Al prensar a 800 MPa, los lubricantes convencionales, tanto el ZnSt y la EBS, mostraron mayor diferencia con respecto a los otros tres lubricantes, presentando una presión dinámica y estática de alrededor del 50% mayor que en el caso de la mezcla con erucamida.

Únicamente se evaluaron las propiedades extractivas a 1000 MPa de las mezclas con Lube PM, GMS y erucamida como lubricante ya que los otros dos lubricantes convencionales al mostrar, una elevada resistencia a la extracción a los 800 MPa, podrían gripar o dañar la matricería. La erucamida, a dichas condiciones de prensado y a temperatura ambiente, resultó ser la mezcla con mejores propiedades frente a la extracción. En cambio el Lube PM y el GMS ofrecieron valores mayores. La mezcla con Lube PM mostró una resistencia estática del 30% más y una resistencia dinámica mayor del 16% que en el caso de la mezcla con la erucamida. En cambio las tres mezclas ofrecieron una densidad en verde muy parecida.

En la Figura 6.25 se observa una tendencia muy parecida en los parámetros de extracción de todas las mezclas con los diferentes lubricantes estudiados a una temperatura de compactación de 40°C , tanto a la presión de prensado a 400 MPa como a 800 MPa. Además los lubricantes convencionales muestran un empeoramiento en la resistencia a la extracción de las piezas a dicha temperatura, donde la mezcla con ZnSt prensada a 800 MPa alcanza valores de presión de extracción estática de casi 25 N/mm^2 , en cambio el Lube PM, el GMS y la erucamida rondan los 10 N/mm^2 bajo las mismas condiciones de ensayo.

A la presión de 1000 MPa a 40°C , la tendencia de los parámetros de extracción de las piezas de las mezclas con Lube PM, GMS y erucamida es similar a la encontrada a temperatura ambiente, con la diferencia de que los tres lubricantes han reducido su resistencia a la extracción estática en un 26%, 12% y 10%, respectivamente y frente a la resistencia a la extracción dinámica en un 17%, 5% y 7%. Con lo que el Lube PM, parece que mejora sus propiedades lubricativas al aumentar ligeramente la temperatura de compactación.

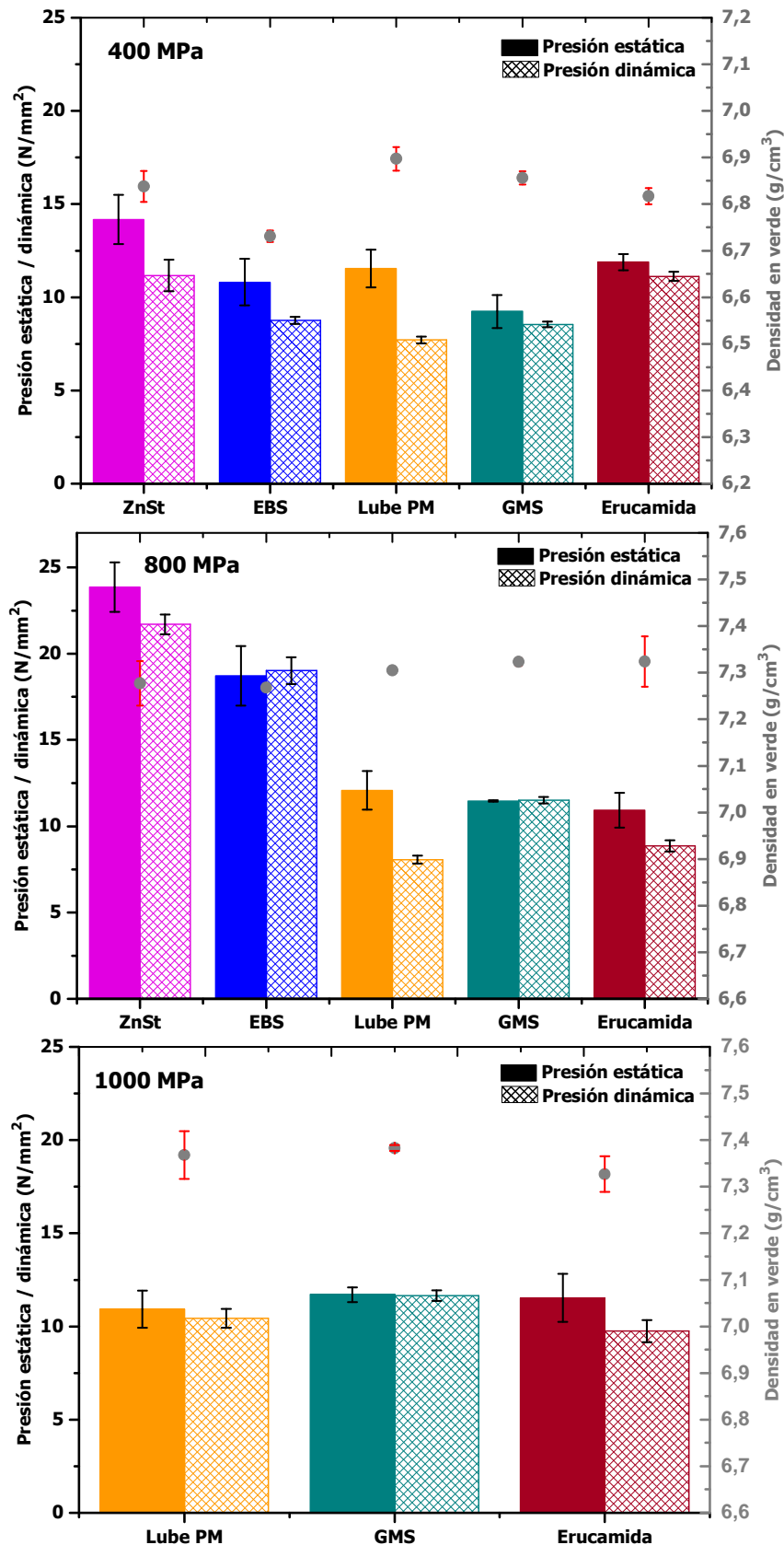


Figura 6.25 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante a $T^a=40^{\circ}\text{C}$ y las densidades en verde alcanzadas (eje derecho).

Incrementando la temperatura de compactación a 60°C, los resultados de extracción de las cinco mezclas (Figura 6.26) en todas las presiones evaluadas fueron bastante similares que los obtenidos en el ensayo a 40°C.

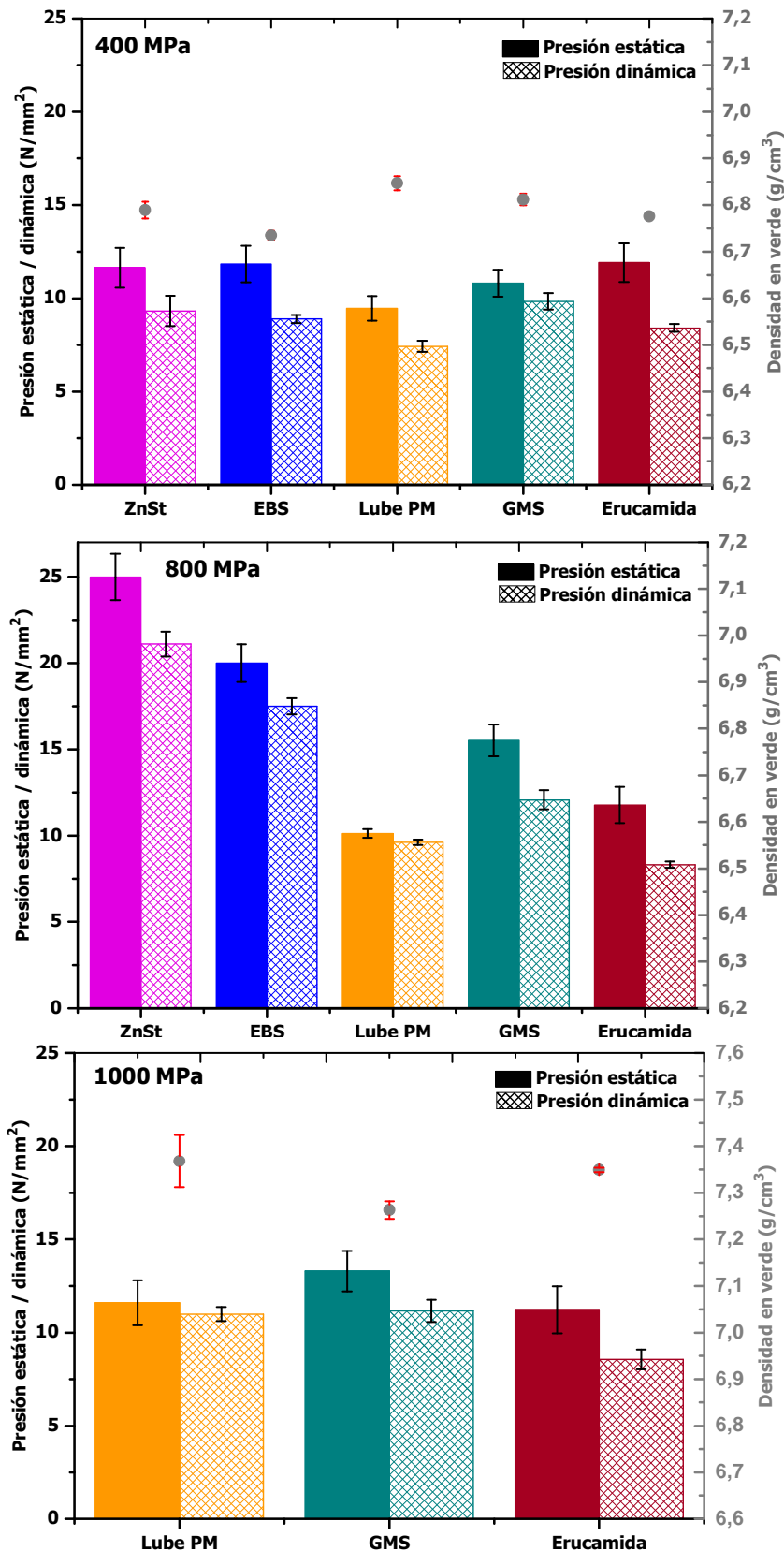


Figura 6.26 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante a $T^a=60^{\circ}\text{C}$ y las densidades en verde alcanzadas (eje derecho).

Únicamente la mezcla con Lube PM a 800 MPa, mostró una reducción del 30% en la presión de extracción estática a 60°C con respecto a la ofrecida en el ensayo a 40°C.

A la presión de compactación de 1000 MPa tanto la mezcla con Lube PM como la mezcla con erucamida ofrecieron valores muy similares a los que presentaron a la misma presión de prensado a 40°C. Por el contrario la mezcla que contenía GMS como lubricante empeoró sus propiedades extractivas al aumentar la temperatura a 60°C. Probablemente esto se debe a que la temperatura del ensayo era muy próxima a su temperatura de fusión, lo que provoca un aumento en las propiedades extractivas debido a la aparición de un posible fenómeno de adhesión-deslizamiento del compacto con la pared de la matriz [31, 32].

En la Figura 6.27 se pueden ver los perfiles de extracción de las diferentes mezclas con los correspondientes lubricantes estudiados a las tres condiciones térmicas evaluadas. Se detecta que tanto el ZnSt como el EBS se muestran invariables al aumentar la temperatura de compactado ya que sus perfiles son iguales. Hecho que concuerda con los resultados vistos en el compactado intrínseco de los mismos lubricantes a diferentes temperaturas, donde no se observó transformación ni desplazamiento de los mismos a ninguna de las condiciones estudiadas. Sí se observa que la resistencia que opone la pieza a ser expulsada en el caso de la EBS es menor que en el caso del ZnSt.

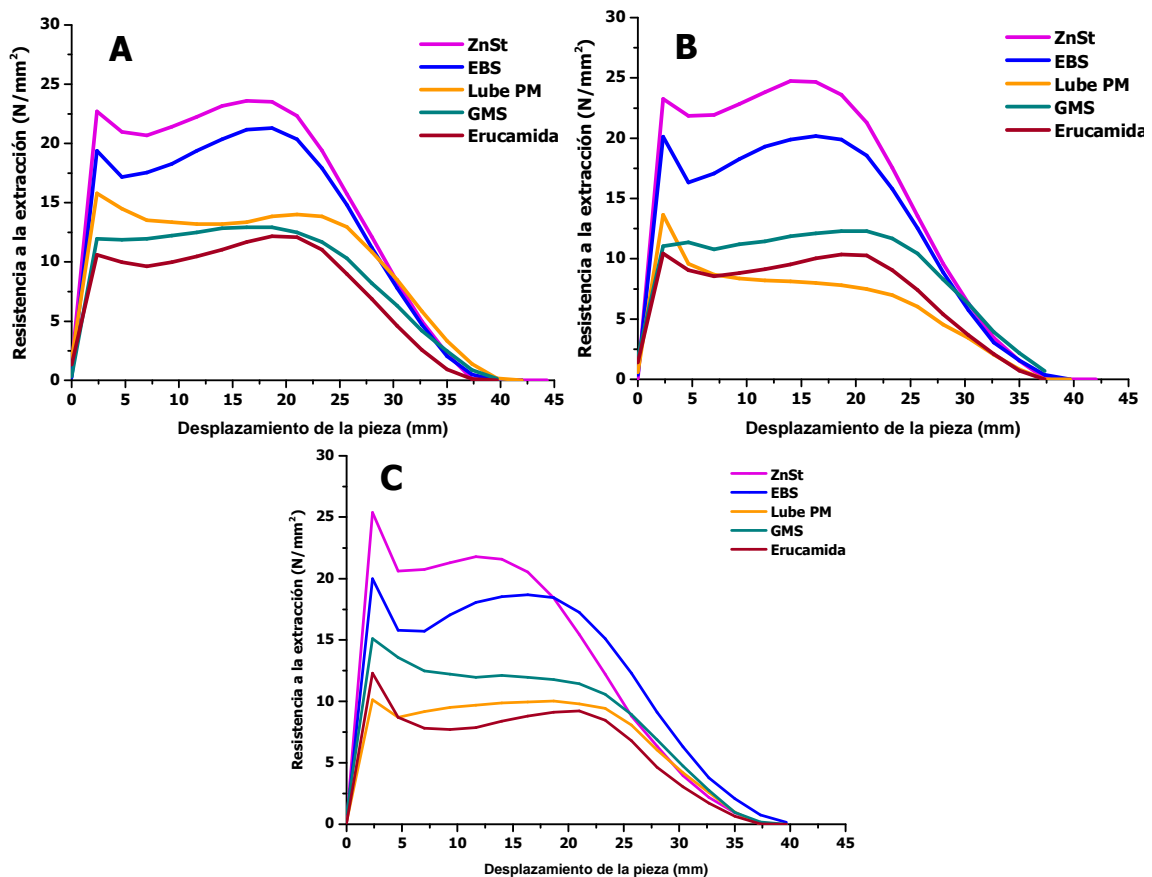


Figura 6.27 Perfiles de extracción de piezas prensadas a 800 MPa y a tres temperaturas diferentes: A) T^a ambiente, B) a 40°C y C) a 60°C.

Tanto a temperatura ambiente como a 40°C ambos lubricantes (ZnSt y EBS) siguen mostrando una resistencia dinámica superior a la estática. En cambio a 60°C, estos lubricantes muestran un aumento de la resistencia durante el recorrido de expulsión de la pieza pero en este caso la resistencia dinámica es inferior a la estática.

En cambio los otros tres lubricantes, Lube PM, GMS y la erucamida, mostraron perfiles de extracción de las piezas prensadas a 800 MPa mucho más idóneos, ya que además de ofrecer menores presiones estáticas, mostrando valores de entre 10-15 N/mm² a todas las temperaturas ensayadas, también mostraron una saturación lineal de la presión dinámica menor a la estática. Este comportamiento indica que los tres lubricantes presentan muy buenas propiedades lubricativas durante el prensado de la mezcla, además de facilitar su salida a la superficie radial de la pieza en verde por efecto de la presión de compactación. Este último hecho, se extrae del comportamiento lineal que muestra la presión de expulsión necesaria realizada por el punzón inferior para liberar la pieza de la matriz, sin mostrar efecto de adhesión-deslizamiento por la fricción entre paredes metálicas. El GMS, tanto a temperatura ambiente como a 40°C, muestra un comportamiento muy favorable en la expulsión de las piezas, en cambio al aumentar la temperatura a 60°C se ve empeorada la presión estática necesaria para mover la pieza, aún así sigue mostrando mejores propiedades lubricantes que el ZnSt o el EBS. El Lube PM se comporta peor que el GMS a temperatura ambiente, pero al aumentar la temperatura a 60°C presenta un óptimo perfil de extracción. La erucamida ha demostrado ser la menos variante en su comportamiento lubricativo al variar la temperatura de prensado, pero se ha de puntualizar que tanto a 40°C como a 60°C ofrece mejores propiedades de extracción que a temperatura ambiente.

A veces se hace difícil discernir qué lubricante es el que presenta mejores propiedades lubricantes ya que en algunos casos el pico de presión estática es mayor para uno que para el otro pero en cambio la presión dinámica presenta un valor menor (tal y como sucede en el caso de la erucamida y el Lube PM en la Figura 6.27 B, y en la Figura 6.27 C). A fin de unificar un criterio se calcula el área comprendida bajo la curva de todos los perfiles de extracción con el fin de saber la energía total necesaria que ha de realizar el punzón inferior para expulsar la pieza de la matriz por completo.

Por este motivo en la Figura 6.28 se recogen las energías de eyección de las piezas con las distintas mezclas a todas las presiones y temperaturas estudiadas. En la Figura 6.28 A, se determinaron las energías de eyección de las mezclas con los distintos lubricantes a diferentes presiones axiales aplicadas por el punzón superior a temperatura ambiente. Se observa que a medida que aumenta la presión de compactación las energías de eyección de las piezas entre los distintos lubricantes evaluados van aumentando su diferenciación, ya que a 137 MPa, los cinco lubricantes (ZnSt, EBS, Lube PM, GMS y erucamida) presentan energías de eyección muy similares debido a que no ha habido suficiente presión para poder provocar un movimiento radial en aquellos lubricantes que presentan dicha característica permitiéndoles llegar a la superficie de la pieza. En cambio al prensar a 800 MPa, se aprecia una gran diferencia entre las energías de eyección de las piezas de unos lubricantes a otros. La EBS ofreció el mayor valor de energía de eyección, siendo de 55,2 J/cm², seguido por el ZnSt con un valor de 48,7 J/cm². En cambio el Lube PM, el GMS y la Erucamida presentaron valores de energía más bajos, comparados con la energía mostrada por la EBS redujeron sus energías en un 32%, un 31% y un 46%, respectivamente.

Las mezclas con ZnSt y EBS no se evaluaron a la presión de 1000 MPa ya que a 800MPa ya mostraron una elevada energía para expulsar la pieza. Los otros tres lubricantes estudiados presentaron una confluencia en los valores de las energías de eyección de las piezas a los 1000 MPa, alrededor de los 34 J/cm².

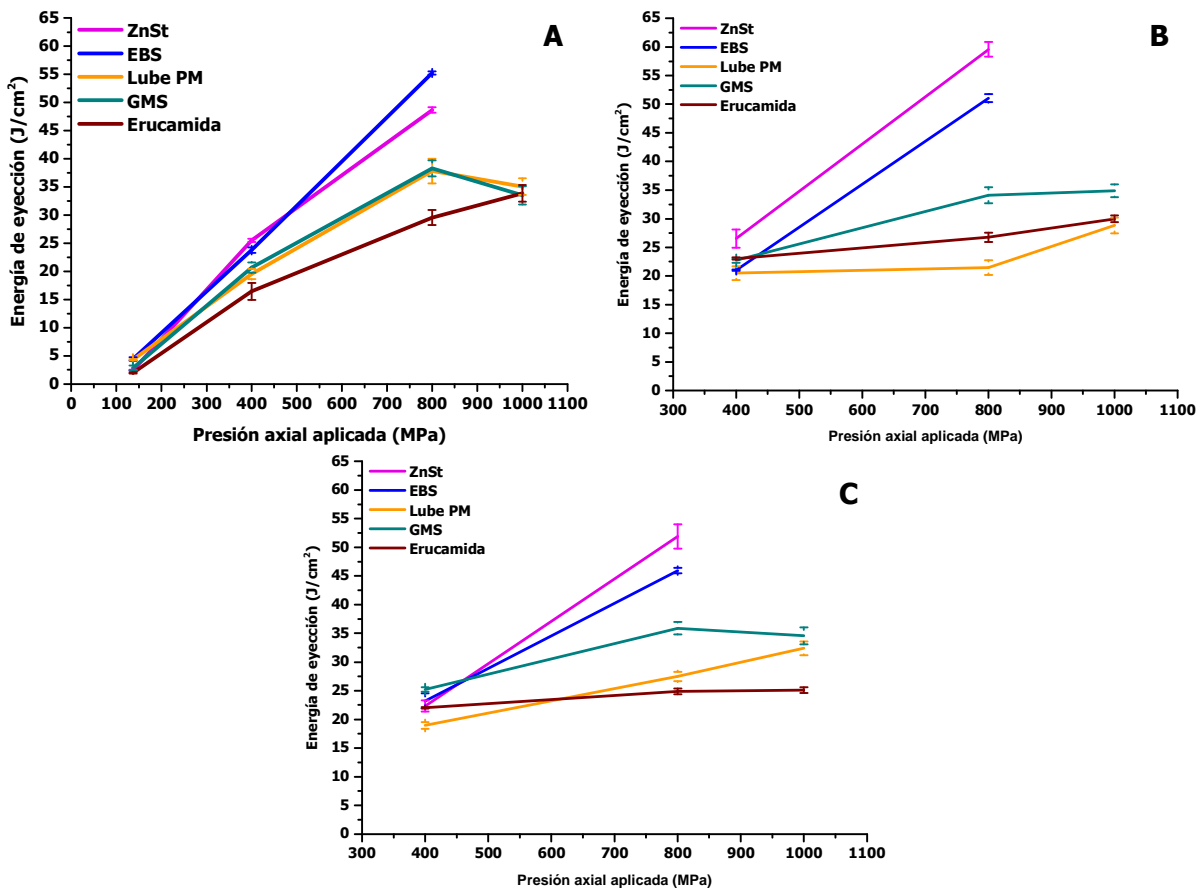


Figura 6.28 Energías de eyección de las mezclas de Fe con un 0,8% de lubricante (ZnSt, EBS, Lube PM, GMS y erucamida) a las diferentes condiciones de presión evaluadas y a las tres temperaturas ensayadas: A) T^a ambiente, B) a 40°C y C) a 60°C.

Al aumentar la temperatura de compactación, tanto a 40°C como a 60°C, la mezcla de polvo de Fe con ZnSt y la mezcla con EBS mostraron comportamientos muy parecidos en la eyección de las piezas. Ambos alcanzan valores de entre 46 J/cm² y 60 J/cm² en condiciones de presión de 800MPa, en ambas temperaturas. En el caso del Lube PM, el GMS y la erucamida, al aumentar la temperatura, tanto a los 40°C como a los 60°C, las energías de eyección al aumentar la presión de compactación muestran un crecimiento más paulatino que el que mostraron a T^a ambiente, incluso llegando al valor de energía constante entre los 400 MPa y los 1000 MPa. Cabe destacar que el lubricante Lube PM y la erucamida, tanto a 40°C como a 60°C, muestran valores muy similares a todas las presiones estudiadas. El Lube PM a 40°C muestra valores más bajos de energía a presiones entre 400 MPa y 800 MPa, y alcanza un valor de energía similar al de la erucamida, alrededor de 30 J/cm² bajo una presión de compactación de 1000 MPa. En cambio a 60°C, las energías de eyección mostradas por el lubricante Lube PM a medida que aumenta la presión van en aumento hasta alcanzar un valor de 33 J/cm² a la presión de prensado de 1000 MPa, mientras que la erucamida mantiene constante sus valores de energía de eyección bajo las tres presiones de compactación estudiadas, presentando un valor cercano a los 22 J/cm².

6.2.3 Análisis de la distribución del lubricante en la superficie radial de las piezas en verde de cada mezcla estudiada

Según los resultados obtenidos se ha podido discernir qué lubricantes de los estudiados mostraban una mayor capacidad a migrar y deslizarse a la superficie radial de las piezas en verde durante la etapa de prensado y por lo tanto convirtiéndose en grandes candidatos para ser aplicados como lubricantes orgánicos en polvo para la tecnología PM. Con el propósito de acabar de analizar si los lubricantes que se han visto que muestran prometedoras capacidades lubricativas para el proceso de compactación se ha realizado un estudio cuantitativo de la distribución superficial de los lubricantes en la superficie de cada pieza en verde tras el proceso de compactación. El estudio se ha llevado a cabo usando un microscopio electrónico de barrido SEM-EDS realizando mapas de distribución de carbono de la superficie con el fin de detectar el lubricante en la superficie de la pieza mediante electrones retrodispersados (BSE).

Se han caracterizado las piezas en verde prensadas a 800 MPa a temperatura ambiente procedentes de las mezclas de Fe con un contenido en lubricante del 0,8% en peso (ZnSt, EBS, Lube PM, GMS y erucamida). En la Tabla 6.7 se muestra un ejemplo de las micrografías BSE, el mapa de distribución de C de cada una de las superficies radiales de las piezas cilíndricas ($\varnothing=25,4$ mm) en verde evaluadas. Además también se presenta un ejemplo de análisis de imagen de una de las imágenes BSE de cada mezcla mediante el método del valor umbral, con el fin de determinar el % de la distribución superficial de cada uno de los lubricantes involucrados en la superficie de cada pieza, junto con el valor de la desviación estándar de los valores obtenidos del cálculo del % de distribución del lubricante de 10 micrografías BSE.

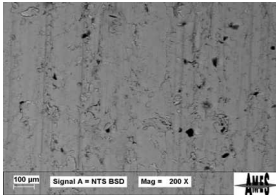
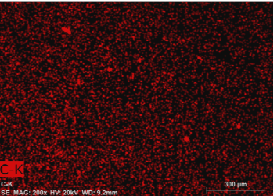
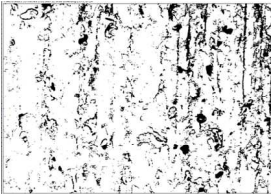
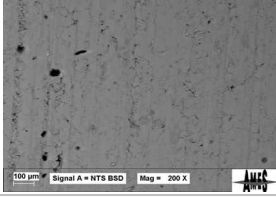
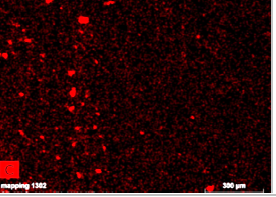
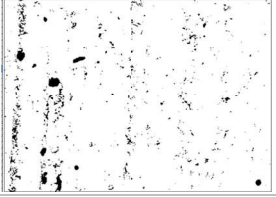
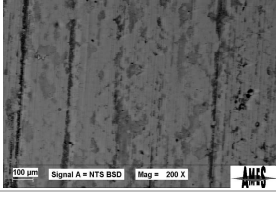
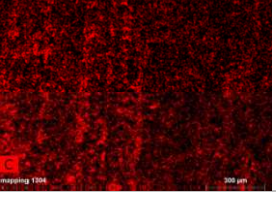
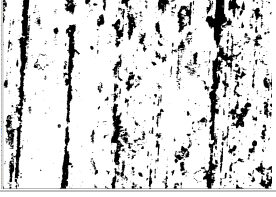
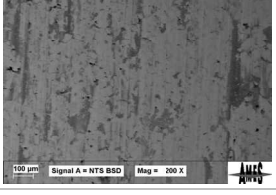
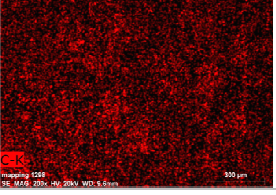
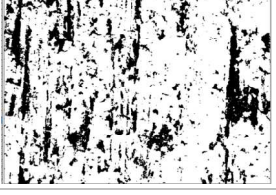
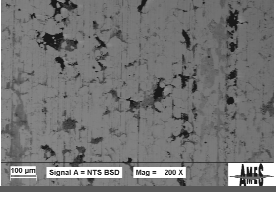
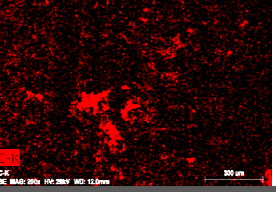
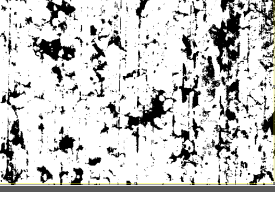
Como se puede observar en la Tabla 6.7, tanto las imágenes BSE como los mapas de distribución de C de todas las muestras nos dan una idea de la cantidad de lubricante que ha migrado a la superficie durante el prensado para facilitar la eyección de las piezas en verde. Tanto el ZnSt como la EBS, muestran una superficie radial de las piezas con algunas acumulaciones puntuales de C distribuidas aleatoriamente, correspondientes a partículas de lubricante. La distribución de ambos lubricantes en la superficie ha sido del 8% y 7% respectivamente.

En cambio en los otros tres lubricantes (el Lube PM, el GMS y la erucamida) muestran una mayor distribución del lubricante en la superficie como se pueden ver en las micrografías BSE y los mapas de distribución de C. Además se ha obtenido una presencia superficial de dichos lubricantes de 17%, 18% y 19%, respectivamente. Estos lubricantes, como se había definido anteriormente en todos los estudios realizados, tienden a migrar en la dirección radial de prensado (la dirección de deslizamiento) durante el compactado generando varias zonas de lubricación superficial (mediante lubricación por límites) entre la pared de la matriz y la del compacto en verde. Al expulsar la pieza, el lubricante que se encuentra entre las dos superficies metálicas friccionadas tiende a deformarse formando láminas en la dirección de expulsión de las piezas. Lo que se observan son las manchas más oscuras detectadas en las micrografías BSE.

La acumulación puntual de partículas de lubricante en la superficie de la pieza tanto en el caso del lubricante ZnSt como en el de la EBS se debe seguramente a que dichas partículas durante el llenado de la matriz con la mezcla (polvo metálico + partículas de lubricante) cayeron de manera aleatoria en una posición muy cercana a la pared de la matriz, las cuales se mantuvieron en el mismo sitio una vez prensado el polvo. Por lo tanto ni el ZnSt ni la EBS

migran a la superficie radial para ayudar a la expulsión de las piezas, sino que aleatoriamente, si se encuentran ubicadas en esa zona, ayudan a reducir la energía de eyección pero con poca efectividad.

Tabla 6.7 Micrografías BSE, mapas de distribución de C, análisis de imagen binario de las topografías BSE, y el % de distribución superficial de cada lubricante en piezas prensadas a 800 MPa a Tª ambiente.

Fe + 0,8% lubricante	Micrografías BSE	Mapas de distribución de C	Análisis de imagen	% área (σ)
ZnSt				8% 2,2
EBS				7% 3,4
Lube PM				17% 4,6
GMS				18% 4,1
Erucamida				19% 5,7

Vale la pena puntualizar, que el estudio de la distribución de lubricante radial en la pieza nos da una idea de si el lubricante ha migrado o no a la superficie y si es así, si ha ayudado en mayor o menor grado a la expulsión de la pieza como se ha visto en el estudio anterior. Pero este tipo de análisis, el % de lubricante obtenido en superficie, no debe tomarse como valor absoluto, sino sólo con fines comparativos entre los lubricantes estudiados. Lo que se puede observar en el caso de la mezcla que contiene erucamida, la cual presenta una elevada intensidad tanto en la señal de los electrones BSE como la emitida por los rayos-X de carbono, es que se trata del lubricante que tiene más facilidad para salir a la superficie y facilitar la formación de mayor puntos de deslizamiento para que la pieza salga con mayor facilidad.

Hecho que concuerda con las propiedades que ha presentado la erucamida tanto en el estudio de su comportamiento reológico en condiciones de compresión como la reducción del coeficiente de fricción que ha mostrado durante la etapa de compactación de la mezcla de Fe con el 0,8% de dicho lubricante, así como la reducida energía de eyección que necesita el punzón inferior para eyectar las piezas con dicho lubricante a las temperaturas de compactación evaluadas.

6.3 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS CON EL USO DE DIFERENTES LUBRICANTES EN UNA MEZCLA CONVENCIONAL

Una vez se han evaluado todas las propiedades y el comportamiento que presentan los diferentes lubricantes estudiados, logrando averiguar cuáles son los más idóneos para su uso en la tecnología PM, otra de las cuestiones importantes a tener en cuenta es el estudio de la influencia que presentan estos lubricantes en las propiedades de la mezcla, tales como la fluidez y la densidad aparente, las propiedades de la pieza en verde como la compresibilidad y la resistencia en verde; así como las propiedades de eyección que confieren a las piezas. Si estos lubricantes alteran de manera negativa dichas propiedades lo más probable es que se descarte su uso en la línea de producción ya que no pueden ir en detrimento en ninguna de las etapas de fabricación de las piezas.

En la Figura 6.29 se muestra un gráfico de tipo radar con el conjunto de propiedades que han ofrecido cada una de las mezclas las cuales contienen un 0,6% en peso de lubricante. Los lubricantes estudiados han sido los mismos que hasta el momento, EBS, ZnSt, GMS, Lube PM y erucamida y la composición de la matriz metálica ha sido de 1,5% Cu 0,5 %Mo 4 %Ni 0,8 % grafito y el % restante polvo de Fe.

La resistencia en verde se ha llevado a cabo prensando las probetas de tipo flexión a 600MPa, igual que la compresibilidad de tacos cilíndricos que se realizaron prensándolos también a 600 MPa.

En el gráfico radar se han incluido las propiedades de las mezclas con lubricantes diferentes: fluidez y densidad aparente de la mezcla, densidad y resistencia del compacto en verde y propiedades de la eyección. Cada una de estas propiedades se representa en un eje (radio del gráfico radar) diferente con un origen común que toma valores en función de los obtenidos en cada una de las propiedades a medida que se aleja de este origen. Por lo que el eje de fluidez tiene un orden descendiente en cuanto a valores, ya que a medida que disminuye el tiempo de fluidez mejor fluye dicha mezcla y a la inversa sucede en el caso de la propiedad de resistencia en verde, tiene un orden creciente ya que se busca que la mezcla muestre elevada resistencia en verde para evitar que se desmorone una vez la pieza ha sido prensada.

La unión de todos los puntos procedentes de cada una de las 7 propiedades (variables) evaluadas conlleva a la obtención de un heptágono para cada mezcla analizada. La mezcla que muestre el heptágono de mayor tamaño y con mayor simetría coincidirá con la que presente un balance de propiedades optimizado.

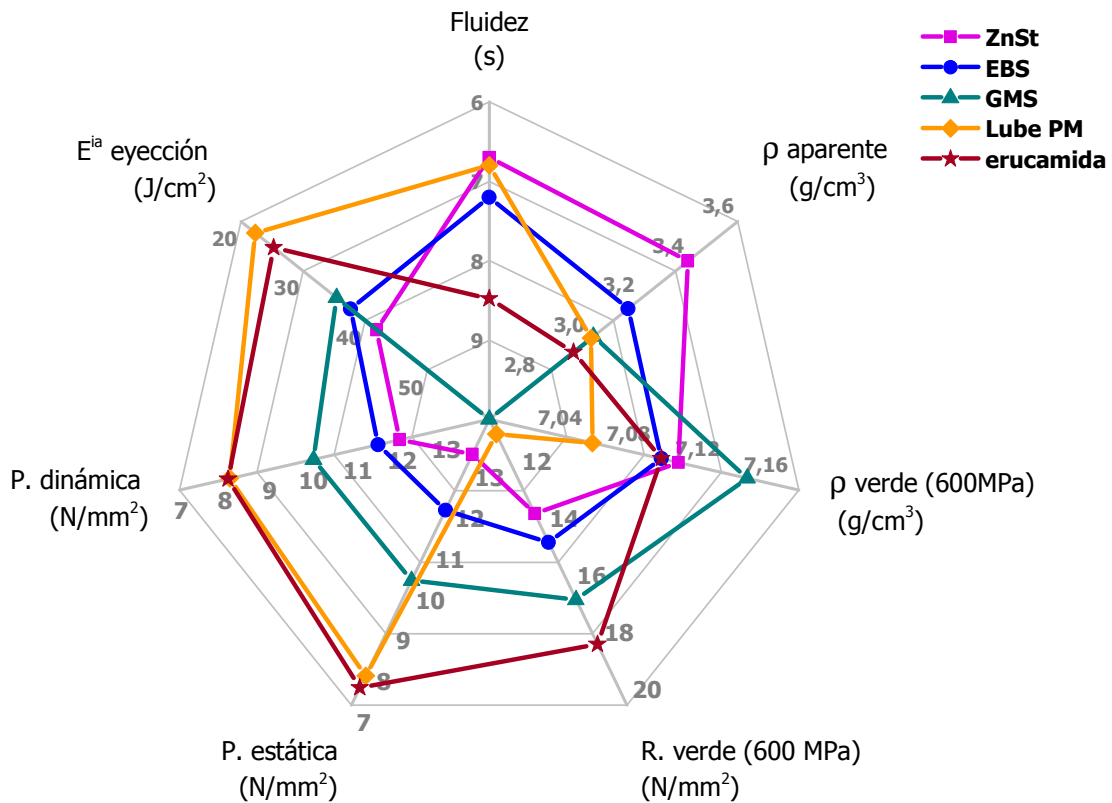


Figura 6.29 Propiedades de las mezclas (1,5%Cu 0,5%Mo 4%Ni 0,8%grafito + 0,6% lubricante); fluidez, densidad aparente, resistencia en verde, compresibilidad (densidad en verde a P=600MPa) y las propiedades de extracción de las piezas.

En este estudio se detecta que la mezcla que contiene erucamida como lubricante ha mostrado el polígono de mayor tamaño seguida por la mezcla que contiene Lube PM. En cuanto a propiedades de eyección, como se ha visto anteriormente, tales como la presión de extracción estática y dinámica así como la energía de eyección, ambas mezclas muestran propiedades idóneas para el procesado de compactación de piezas PM y valores muy similares entre ellas. La propiedad menos ventajosa en el caso de la mezcla con erucamida, es la fluidez, ya que presenta una velocidad de flujo de 8,5 s. En cambio la mezcla con Lube PM fluye (en ensayo Carney) a 6,8 s, siendo un valor muy similar a la mezcla que contiene ZnSt. En cuanto a la fluidez de la mezcla que contiene GMS, es nula; esto se debe a la capacidad ligante que ha demostrado tener. Dicho material tiende a formar muchos enlaces débiles de tipo puente o de van der Waals que llegan a ser superiores a las fuerzas gravitacionales, por lo que impiden su fluidez.

La mejora que muestra la mezcla que contiene erucamida respecto a la de Lube PM es la resistencia en verde; la mezcla con erucamida presenta una resistencia en verde (P=600 MPa) de 7,3 N/mm² superior a la mezcla con Lube PM. En cuanto a la densidad en verde alcanzada en ambos casos es muy similar, la erucamida muestra una sutil mayor compresibilidad de 0,04 g/cm³ con respecto a la de Lube PM.

Tal y como se ha visto anteriormente, las mezclas que contienen EBS y ZnSt como lubricante han mostrado en las piezas en verde las peores propiedades de eyección así como de la resistencia en verde que muestran valores intermedios, de 14 y 13 N/mm², respectivamente. Ambas mezclas han demostrado tener propiedades bastante homogéneas, ya que se han obtenido heptágonos bastante simétricos, pero con valores bastante inferiores. La mezcla con ZnSt solo destaca, como era de esperar, en la densidad aparente lograda ya que se trata del

lubricante con mayor densidad ($1,2 \text{ g/cm}^3$). Pero la densidad aparente, de todas las propiedades valoradas quizás es la más asumible, sí y solo sí, el valor ofrecido no es tan pequeño que impida obtener la cámara suficiente para prensar las piezas en las prensas de la línea de producción.

La mezcla que contiene el GMS, presenta valores intermedios entre los mostrados por las mezclas con Lube PM y erucamida y las mezclas con EBS y ZnSt.

6.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS DIFERENTES LUBRICANTES ESTUDIADOS

Una vez el lubricante ha cumplido su cometido ayudando a la compactación y extracción de las piezas durante la etapa de prensado, se le exige que durante la etapa térmica previa a la sinterización de las piezas, la etapa de delubricación, se elimine completamente de la misma de una manera fácil y limpia. Como se ha visto en capítulos anteriores una ineficaz delubricación conlleva la aparición de defectos en las piezas tales como *blistering* que se trata de la expansión del gas (volátiles de descomposición del lubricante) debido a una sobrepresión en el interior de la porosidad de una pieza en verde (causado por un calentamiento muy rápido o a porosidad cerrada) que provoca que la estructura de la pieza no soporte dicha expansión y forme ampollas en la superficie, u otros defectos como formación de hollín, microporosidad, segregación del carbono, entre otros, así como contaminación y daños irreparables en las cintas de los hornos de sinterización [33, 34].

En la práctica la eliminación completa del lubricante es difícilmente controlable, lo que a menudo conduce a menores rendimientos en los procesos de fabricación de piezas PM. El lubricante N,N etilen bis-estearamida (EBS) o cera, es el lubricante comúnmente usado en la tecnología PM del hierro ya que posee unas propiedades favorables frente a la descomposición térmica, puesto que se elimina de forma relativamente limpia en un amplio rango de atmósferas [35, 36]. Cabe esperar que durante la pirólisis del lubricante se produzcan una serie de complejos procesos químicos y físicos, a menudo simultáneos, entre el inicio de la descomposición del lubricante y la sinterización. Estos incluyen la descomposición de especies orgánicas; la interacción química entre dichas especies y la superficie de las piezas compactadas; el transporte masivo de reactivos, especies volátiles a través del lubricante y la porosidad libre, así como la distribución del lubricante en estado líquido a través de la porosidad para salir al exterior de la pieza. A pesar de que la descomposición térmica del lubricante ocluido en las piezas PM se ha realizado y estudiado durante muchos años, todavía falta una comprensión básica de los procesos químicos asociados [36].

Con el fin de determinar las temperaturas de descomposición de los lubricantes ZnSt, EBS, GMS y erucamida así como los productos mayoritarios de emisión durante la pirólisis de los mismos, se ha realizado un estudio mediante análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a un espectrómetro de masas (TGA-MS). En la Figura 6.30 se muestra el análisis térmico de la descomposición de los cuatro lubricantes estudiados.

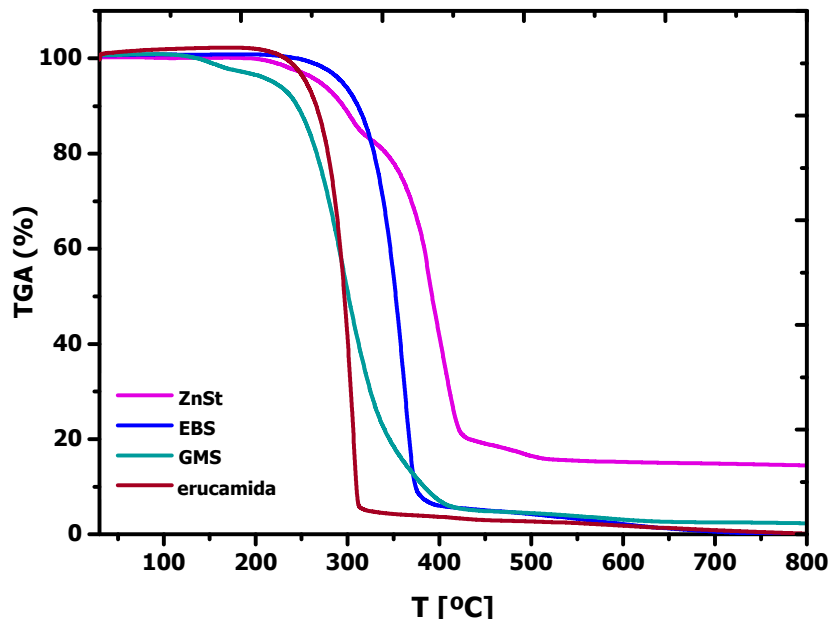


Figura 6.30 TGA, análisis térmico de la descomposición de los lubricantes ZnSt, EBS, GMS y erucamida, en atmósfera de Ar+5%H₂, en un rango de temperaturas de 30-800°C y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

La descomposición de la EBS transcurre en una única etapa y de forma muy rápida, en un intervalo de tan solo 50°C, y sin dejar residuo final [37]. En cambio el lubricante ZnSt [37, 38] muestra una pirolisis más progresiva que en el caso de la EBS, mostrando varias etapas de descomposición en un rango de temperatura desde los 250°C hasta los 600°C, dejando un residuo de alrededor del 17%, que probablemente corresponde a ZnO [39]. La prolongada descomposición del ZnSt, se debe a su naturaleza iónica con respecto al catión Zn²⁺. Dicho grupo iónico juega el papel de estabilizar y anclar la cadena alquílica retardando la escisión de la misma [40, 41].

La descomposición del ligante desarrollado y sintetizado en el laboratorio, el GMS, presenta una descomposición que inicia a los 150°C, seguramente dicha sutil pérdida de masa esté relacionada con la descomposición de los reactivos remanentes (glicerina + ácido esteárico) presentes en el material sintetizado, y finaliza como la EBS, a los 400°C. La erucamida presenta una descomposición idónea, en una sola etapa y dentro del intervalo de temperatura de los 225°C a los 325°C aproximadamente, sin dejar residuo alguno. Dicho lubricante presenta una completa pirolisis pasados 50°C desde su inicio de descomposición pero su inicio es más temprano que en el caso de la EBS. Además de mostrar unas propiedades lubricativas excelentes también presenta una descomposición limpia y a temperaturas bajas.

Cabe destacar que la descomposición de todos los lubricantes es ideal, ya que se evalúa la pirolisis del material sin estar embebido en una pieza y en condiciones de temperatura y atmósfera muy controladas, cosa que en los hornos de producción es muy difícil controlar, pero sirve para comparar la descomposición de cada uno de los lubricantes estudiados sobretodo comparándolo con la EBS como referencia, ya que se trata del lubricante más limpio por excelencia.

A continuación se detalla, en la Figura 6.31, las señales de mayor intensidad registradas por el espectrómetro de masas de las especies volátiles procedentes de la descomposición de cada uno de los lubricantes. Estas señales pertenecen a fragmentos orgánicos ionizados de bajo peso molecular y de mayor abundancia en la descomposición térmica de cada uno de ellos. La

relación masa-carga (m/z) de cada una de las especies registradas fueron las siguientes; $m/z=29$ sólo registrada en la EBS, $m/z=41$ obtenida de todos los lubricantes menos de la erucamida, $m/z=43$ de todos los lubricantes y $m/z=44$ para el ZnSt, la EBS minoritario y el GMS.

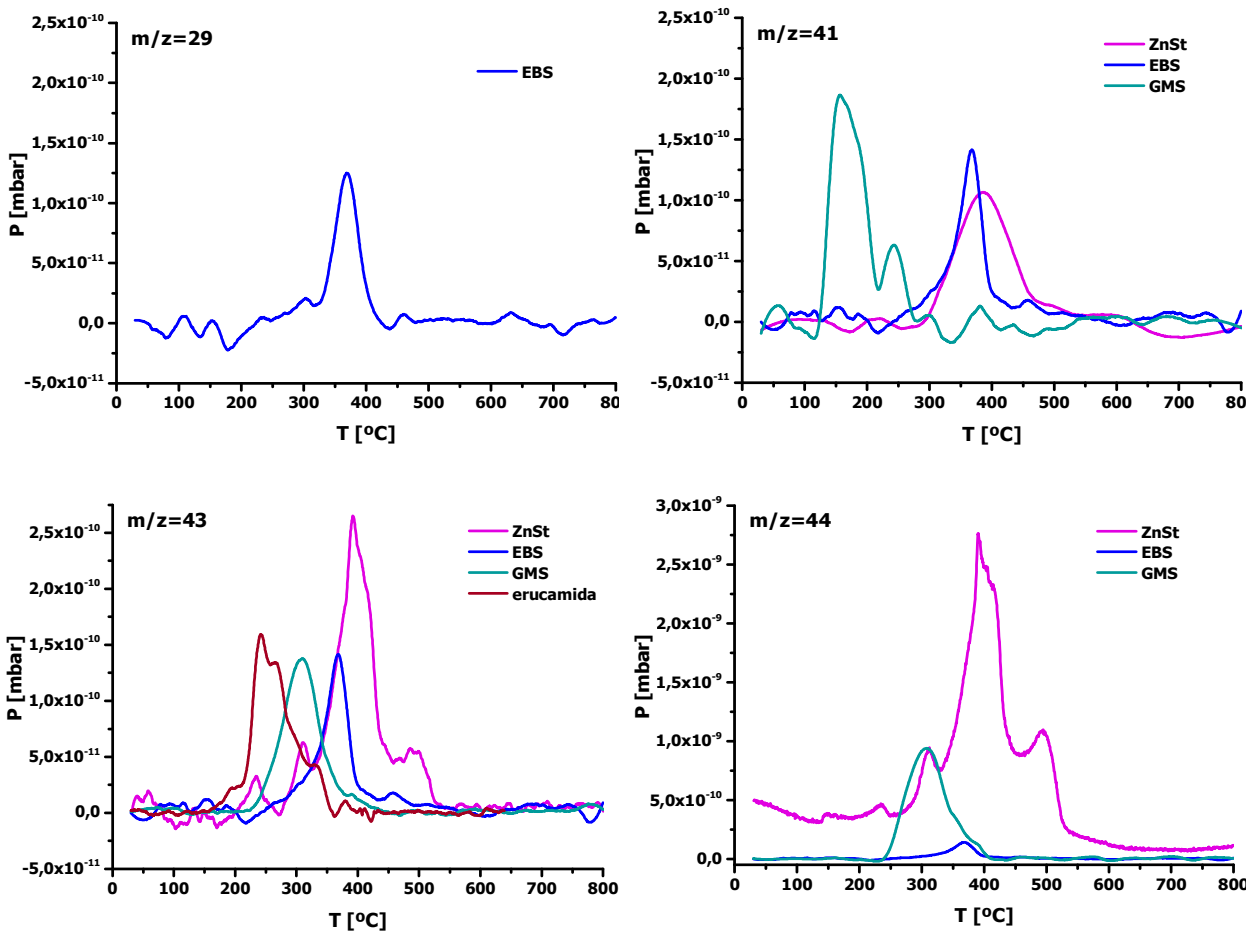


Figura 6.31 Señales obtenidas de las especies volátiles de la descomposición de cada uno de los lubricantes estudiados mediante espectrómetro de masas. Arriba (de izquierda a derecha) las señales m/z 29 y 41, abajo (de izquierda a derecha) las señales m/z 43 y 44.

En la Tabla 6.8 se asigna cada una de las señales obtenidas de MS a una especie determinada siguiendo la base de datos del NIST [42]. El lubricante EBS muestra la presencia de las 4 relaciones m/z identificadas. Las cuatro señales coinciden con su descomposición obtenida en una sola etapa analizada mediante el TGA, dentro del rango de temperaturas entre 250°C y 400°C, siendo a 300°C dónde cada uno de los picos ofreció su mayor intensidad siendo el pico de CO_2 ($m/z=44$) el que presenta menor intensidad. El ZnSt mostró señales mucho más amplias, desde los 200°C a los 550°C aproximadamente, hecho que concuerda con su análisis TGA, presentando un gran pico de la especie con $m/z=43$ correspondiente a escisiones de la cadena molecular pertenecientes a radicales propilo (C_3H_7) o acetilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), y aún mayor en la emisión de CO_2 ($m/z=44$), en el rango de 300°C a 550°C. El GMS, mostró un pico de gran intensidad de las especies con relación de masa-carga $m/z=41$, la cual corresponde a radicales alilo (C_3H_5) o isocianato de metilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), a temperaturas tempranas a 100°C y finalizando su emisión a los 300°C. Entre los 250°C y los 350°C presentó un pico similar al mostrado por la EBS de las especies con $m/z=43$. Finalmente, entre los 250°C y los 400°C se registró su señal correspondiente a la emisión de CO_2 . Dicha señal ofreció una intensidad

intermedia entre la señal del dióxido de carbono presentado por el ZnSt y la del EBS. La erucamida, sólo mostró un pico entre los 200°C y los 300°C de las especies con una $m/z=43$, hecho que concuerda perfectamente con el análisis termogravimétrico de su descomposición.

Tabla 6.8 Asignación de picos en el análisis MS de las especies detectadas de la descomposición de cada lubricante [42].

m/z	Iones	Especie volátil
29	C ₂ H ₅	Radical etilo
	CHO	Radical formilo
41	C ₃ H ₅	Radical alilo
	C ₂ H ₃ N	Radical isocianato de metilo
43	C ₃ H ₇	Radical propilo
	C ₂ H ₃ O	Radical acetilo
44	CO ₂	Dióxido de carbono

La emisión de dichos compuestos volátiles de cada uno de los lubricantes durante la etapa previa al sinterizado (la etapa de delubricación finaliza normalmente a los 550-600°C) no ha de suponer un problema al proceso de sinterización de las piezas. No obstante, si el flujo de gas de la atmosfera es incapaz de arrastrar dichos gases fuera del horno, o el gradiente de temperatura en la carga másica del horno (la masa total de las piezas en la cinta) no es homogéneo y ocurre en un corto periodo de tiempo, o debido a la complejidad o masa de la pieza dichos gases se quedan atrapados dentro de la pieza; al alcanzar temperaturas de 600-700°C estas especies carbonosas son estables y pueden descomponer en carbón inactivo (hollín) depositándose en la superficie y en el interior de las piezas así como en la cavidad del horno [43], tal y como les sucede a los lubricantes derivados de estearatos metálicos (como el ZnSt). Además también pueden provocar los indeseados defectos en las piezas, tales como grietas, *blistering*, manchas, etc.... Por lo tanto para evitar al máximo que ocurran tales situaciones durante la descomposición del lubricante, es necesario que estos materiales descompongan lo antes posible, como sucede en el caso del lubricante EBS, ampliamente conocido, y sobre todo en la erucamida, haciendo de éste un mejor candidato desde el punto de vista de descomposición térmica.

6.5 CONCLUSIONES PARCIALES

La metodología de estudio seguida en este capítulo para la evaluación de las distintas propiedades que ofrecen cada uno de los lubricantes estudiados ha demostrado ser completa y eficaz, por lo que en posteriores estudios de este tipo de materiales se podrá seguir perfectamente la línea de estudio como protocolo para la selección de aquellos lubricantes óptimos para el proceso PM.

Dicha metodología consta de las siguientes etapas:

1- Evaluación de las propiedades intrínsecas de los lubricantes en estudio mediante:

- La determinación de sus propiedades nanomecánicas y viscoelásticas mediante AFM.
- El estudio del comportamiento que ofrecen bajo esfuerzos a compresión.

2- Evaluación de la interacción de cada lubricante con las partículas de polvo base Fe durante la etapa de prensado, a través de:

- La caracterización de las condiciones de fricción generadas durante el compactado uniaxial de piezas en función del lubricante empleado mediante la determinación del coeficiente de deslizamiento (η) y el coeficiente de fricción (μ) producido entre la pieza en verde y la pared de la matriz.
- El estudio de las propiedades de eyección de las piezas en verde tales como la presión de extracción estática y dinámica como la energía necesaria para su completa extracción que muestra el comportamiento de cada uno de los lubricantes estudiados durante la compactación de las distintas mezclas en función de las siguientes variables ejercidas:
 - el tiempo
 - la presión
 - la temperatura
- El análisis de la distribución del lubricante en la sección radial de las piezas en verde.

3- Evaluación de las distintas propiedades en mezcla (la fluidez y la densidad aparente) y de las propiedades de las piezas en verde (densidad en verde, resistencia en verde y propiedades de eyección) aportadas por cada uno de los lubricantes estudiados usando una misma base metálica de tipo convencional.

4- Finalmente, evaluación de la descomposición térmica de cada uno de los materiales lubricantes estudiados.

Siguiendo dicho protocolo se ha podido valorar el comportamiento que muestra cada uno de los materiales lubricantes en estudio en todas las etapas del proceso pulvimetalúrgico en las que tienen gran implicación.

I. Relativas al comportamiento intrínseco mostrado por cada uno de los lubricantes en estudio:

- Según el estudio de las propiedades nanomecánicas de los distintos lubricantes ensayados mediante AFM se han podido observar diferencias claras entre ellos. En el caso del ZnSt ha presentado un comportamiento más puramente elástico, debido a su

reducida energía de disipación y adhesión. En el caso del EBS y el GMS, ambos muestran un comportamiento mecánico intermedio combinando propiedades tanto elásticas como viscosas. En cambio, en el caso de la erucamida y en mayor grado en el del Lube PM, han demostrado tener un comportamiento más viscoso cuando se someten a una carga mecánica ya que han ofrecido valores de disipación muy elevadas junto con valores de adhesión altos pero con módulos de Young bastante moderados.

- El lubricante erucamida muestra un bajo punto de cedencia (punto en el que la deformación es irreversible y el material se desplaza mediante el mecanismo predominante de deslizamiento entre las cadenas del material) al ejercer reducidas fuerzas axiales (3-10 kN) a todas las condiciones térmicas evaluadas (a T^a ambiente, a 40°C y 60°C). Por lo tanto este compuesto orgánico muestra una reducida resistencia a cizalladura lo que le confiere mayor facilidad a deslizarse y migrar a la superficie. De esta manera, posee habilidades lubricativas muy favorables para su uso en la PM. En cambio, los lubricantes convencionales, tanto el ZnSt como la EBS, no han mostrado propiedades deslizantes bajo ninguna de las presiones ni temperaturas evaluadas.
- La gran capacidad que ha demostrado tener la erucamida a desplazarse bajo condiciones de compactación ha permitido la evaluación de sus propiedades reológicas en estado sólido mediante un ensayo ad hoc emulando la técnica de reología capilar. La erucamida ha presentado, bajo las condiciones del ensayo, un comportamiento reológico característico de los fluidos viscoplásticos o plásticos de Bingham los cuales necesitan un cierto esfuerzo cortante para que inicien su fluencia. En el caso de la erucamida el rango de presiones ha sido de entre 50-200 MPa, por lo tanto durante la etapa de compactación de piezas será capaz de deslizarse y migrar a la superficie ya que las presiones normalmente alcanzadas son de mayor rango. Además se ha comprobado que la viscosidad de este material no se ve alterada al aumentar la sección del canal de salida. Si se extrapola, sea cual sea el canal de poro o la porosidad dentro de la pieza la erucamida mostrará la misma viscosidad, eso sí a mayor porosidad mayor cantidad de material será capaz de migrar a la superficie de la pieza y facilitar en mayor grado a la eyección de la misma.

II. Relativas a la interacción entre las partículas de Fe y las partículas de lubricante:

Estudio del prensado uniaxial simple:

- La erucamida ha demostrado ser el lubricante que mejor transmite la presión aplicada por el punzón superior durante la compactación simple ofreciendo un coeficiente de deslizamiento superior al 12%, a todas las presiones evaluadas, con respecto a las mezclas base Fe que contenían EBS y ZnSt como lubricantes. Tal resultado conlleva a deducir que la mezcla de Fe que contiene la erucamida mostrará una menor fricción entre la pared de la matriz y la pieza. Tal hecho lo corrobora el valor obtenido del coeficiente de fricción de la mezcla con erucamida que ha sido de un 15% menor que la mezcla con EBS.

- La reducción del contenido de erucamida en el polvo de base Fe a la mitad ha demostrado ofrecer valores muy similares tanto de los coeficientes de fricción y deslizamiento como de la energía necesaria para eyectar las piezas a la mezcla de ZnSt con un contenido de lubricante del 50% en peso mayor.

Estudio de la extracción de las piezas en verde:

- La modificación del tiempo de prensado no ha ofrecido mejoras en la extracción de las piezas en ninguna de las mezclas con los lubricantes valorados.
- El Lube PM, el GMS y la erucamida mostraron notables mejoras en las propiedades de eyección, tanto en las presiones de extracción estática y dinámica como en las energías de extracción, a presiones elevadas de entre 800 y 1000 MPa con respecto a las obtenidas en las mezclas con EBS y ZnSt, a todas las temperaturas evaluadas. Tanto la mezcla de Fe con Lube PM como con erucamida han presentado valores de energía bajos (20-25 J/cm²) y además constantes entre las presiones de 400 MPa y 1000 MPa a las temperaturas de 40°C y 60°C. En contrapartida las mezclas con EBS y ZnSt, han alcanzado valores de energía alrededor de los 50 J/cm² a la presión de 800 MPa en todas las temperaturas, por lo que no se procedió a valorar su comportamiento a mayores presiones.
- La distribución superficial del lubricante en la sección radial de las piezas en verde ofrecieron respuesta y concordancia con las propiedades de eyección observadas en todas las mezclas con los distintos lubricantes, ya que la EBS y ZnSt presentaron un área de distribución de lubricante muy reducida y puntual, y en cambio el Lube PM, el GMS y la erucamida, como era de esperar, se obtuvo una buena distribución del lubricante en superficie. Además la elevada intensidad de la señal tanto en el mapa de distribución de carbono para su identificación y localización como en la micrografía BSE de las zonas de las piezas correspondientes a la mezcla con erucamida muestran que además de la correcta salida de la erucamida a la superficie este compuesto parece salir en mayor cantidad que los demás evaluados.

III. Relativas a la interacción de los distintos lubricantes en las propiedades de las mezclas y las de la pieza en verde en una mezcla convencional:

- El conjunto de propiedades evaluadas tanto de la mezcla (fluidez y densidad aparente) como de la pieza en verde (densidad en verde, resistencia en verde y propiedades de eyección), en el caso de las mezclas metálicas (de composición: 1,5% Cu 0,5% Mo 4% Ni 0,8% grafito) con el EBS y el ZnSt como lubricantes han mostrado valores peores que en el resto de las mezclas pero con cierta homogeneidad entre todas las propiedades estudiadas. En cambio la mezcla con Lube PM y erucamida, han presentado muy buenas propiedades de extracción, pero en el caso del Lube PM ha ofrecido mejor fluidez pero peor resistencia en verde que la erucamida. La mezcla con erucamida presentó un conjunto de propiedades muy competitivas dentro del proceso PM aunque la fluidez, una de las propiedades más importantes para alcanzar una

buena homogeneidad de carga de la matriz y por lo tanto una elevada productividad, fue inferior a la observada en las muestras con Lube PM.

IV. Relativas a la descomposición térmica de los lubricantes estudiados:

- La erucamida ofreció una descomposición térmica más temprana, entre los 225-325°C, que la presentada por el lubricante por excelencia que muestra mejores propiedades en frente a la descomposición, como es la EBS. Además, apenas dejó residuo al terminar la descomposición. Solo mostró descomponer en un tipo de compuesto volátil en radicales propilo o acetilo, y no emitió CO₂, como el resto de lubricantes. Dicha descomposición presentada por la erucamida es muy favorable, sobre todo por su pronta eliminación, ya que evitará que los gases de su descomposición entren en la zona del horno más caliente e influyan en la sinterización de la pieza, eliminando así el riesgo de formación de hollín, carburización o defectos en las piezas. En cambio el ZnSt, como es sabido, muestra una descomposición completa tardía y prolongada, entre 250-600°C, dejando un alto contenido residual y emitiendo grandes cantidades de compuestos volátiles de bajo peso molecular y sobre todo CO₂. Esto genera el riesgo de la formación de hollín entre otros defectos típicos que suelen hallarse en las piezas sinterizadas con este tipo de lubricante.

Como conclusión general resaltar las propiedades tan beneficiosas aportadas por el lubricante erucamida tanto en sus propiedades intrínsecas como su ventajoso comportamiento frente a la compactación y extracción de las piezas que le confieren excelentes propiedades lubricativas. Además, su adecuada descomposición térmica hace de este material una apuesta segura en su aplicación como lubricante en la tecnología PM. Sin embargo, se debería mejorar la velocidad de flujo que otorga a las mezclas metálicas para evitar potenciales problemas de carga y por consiguiente de homogeneidad de densidad de la pieza.

6.6 REFERENCIAS

1. F. Chagnon, Effect of Blending Techniques on Properties of Metal Powder Mixes, in ASM Handbook Powder metal technologies and applications. 1998, ASM International: USA. p. 252-255.
2. N.P. Awasthi, S.K. Upadhyay and R. Singh, Kinetic investigation of erucamide synthesis using fatty acid and urea. Journal of oleo science, 2008. vol. 57 (9): pp. 471-475.
3. K.S. Markley, Fatty acids: their chemistry, properties, production, and uses. 1960: Interscience.
4. A. Maltby, T. Tikuisis, G. Arnould, J. Huang and F. La Rocque. Investigation of Slip Migration in Co-extruded LLDPE Film Structures. in proceedings of TAPPIPLC Conference, San Diego 2001.

5. K. Coupland and A. Maltby, Modification of the surface properties of polyethylene plastomer films by the use of additives. *Journal of plastic film and sheeting*, 1997. vol. 13 (2): pp. 142-149.
6. G. Wypych, *Handbook of antiblocking, release, and slip additives*. 2005: ChemTec Publishing.
7. N. Solimanjad, M. Larsson and A. Höganäs. Tribological properties of lubricants used in PM process. in *EuroPM 2005* 2005. Praga.
8. G.A. Gegel and S. Luk, Test Device and Method for Evaluation of Lubricants for P/M Compaction. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2002 (3): pp. 3-12.
9. L. Mansot, Y.Bercion, L.Romana and J.M.Martin, Nanolubrication. *Brazilian Journal of Physics*, 2009. vol. 39 (1A).
10. B. Bhushan, Nanotribology, nanomechanics and nanomaterials characterization. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2008. vol. 366 (1869): pp. 1351-1381.
11. C. Gómez Castro, Modelo teórico cuantitativo para el estudio del microscopio de fuerzas: análisis de los procesos de disipación de energía y recuperación de la interacción punta-muestra. 2012, Universidad Complutense de Madrid.
12. A.A.J. Sullcahuamán, Fractura de materiales poliméricos a altas velocidades de sollicitación, in *Departament de Ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica*. 2001, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
13. M. Bedoya and N. Cardona, Estudio comparativo de modelos reológicos para lodos de perforación, in *Facultad de Minas. Escuela de Procesos e Energía 2009*, Universidad Nacional de Colombia: Sede Medellín.
14. J. Hernández Velázquez, J. Barroso-Flores and A. Gama Goicochea, Ab Initio Modeling Of Friction Reducing Agents Shows Quantum Mechanical Interactions Can Have Macroscopic Manifestation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016. vol. 120 (46): pp. 9244-9248.
15. P.U. Dhanvijay, V.D. Gharat and V.V. Shertukde, Synthesis and characterization of slip additive functioning as an intercalating agent. *International Journal of Plastics Technology*, 2014. vol. 18 (1): pp. 100-112.
16. A.V. Shenoy, *Rheology of filled polymer systems*. 2013: Springer Science & Business Media.
17. R.S. Lenk, *Polymer rheology*. 2012: Springer Science & Business Media.
18. J.L.M. Poiseuille, Experimental investigations upon the flow of liquids in tubes of very small diameter. Vol. 1. 1940.

19. G. Schneider and S. Osisanya, A Practical Well Control Methodology While Drilling Without Returns. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1999. vol. 38 (13).
20. Z. Tadmor and C.G. Gogos, *Principles of polymer processing*. 2013, New Jersey: John Wiley & Sons.
21. E. Mitsoulis, Flows of viscoplastic materials: models and computations. *Rheology reviews*, 2007. vol. 2007: pp. 135-178.
22. G.S. Blair, J. Hening and A. Wagstaff, The Flow of Cream through Narrow Glass Tubes. *Journal of Physical Chemistry*, 1939. vol. 43 (7): pp. 853-864.
23. J. Vlachopoulos and D. Strutt. The role of rheology in polymer extrusion. in *New Technology for Extrusion Conference*. Milan, Italy. Nov 2003.
24. S. Turenne, C. Godère and Y. Thomas, Evaluation of friction conditions in powder compaction for admixed and die wall lubrication. *Powder metallurgy*, 1999. vol. 42 (3): pp. 263-268.
25. Y. Thomas, S. Pelletier and J. McCall. Effect of compaction temperature on the lubrication behavior of different lubricant/steel powder compositions. in *1998 International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials 1998*. Princeton, NJ, MPIF.
26. W. Kaplonek and K. Nadolny, Advanced 3D laser microscopy for measurements and analysis of vitrified bonded abrasive tools. *Journal of Engineering Science & Technology*, 2012. vol. 7 (6): pp. 714-732.
27. G. Bocchini and H. Schaidl, Powder and mix properties, tooling and innovative presses, suitable to avoid cracks in P/M part compacting. *Advances in Powder Metallurgy*, 1991. vol. 1: pp. 59-88.
28. J.C. Wang and A.V. Nadkarni, Theoretical analysis of powder compaction and density distribution in long parts. *Progress in Powder Metallurgy*, 1981. vol. 37: pp. 371-382.
29. Höganäs Handbook of Sintered Components. Vol. 2. 2013: Höganäs AB.
30. I. Warzel and T. Roland. Stainless steel mixes with improved performance. in *World PM 2014*. Orlando, 2014.
31. S. St-Laurent, F. Chagnon and Y. Thomas, Study of compaction and ejection properties of powder mixes processed by warm compaction. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2000. vol. 1 (1/3): pp. 3-79.
32. R. Mallender, C. Dangerfield and D. Coleman, The variation of coefficient of friction with temperature and compaction variables for iron powder stearate-lubricated systems. *Powder metallurgy*, 1974. vol. 17 (34): pp. 288-301.

33. G. White and H. Nayar, Monitoring of the delubrication process under production conditions. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 1996. vol. 3: pp. 10.
34. S. Karamchedu, E. Hryha and L. Nyborg. Influence of delubrication process on the properties of sintered PM components. in *Euro PM2013*. Göteborg, 2013.
35. S. Karamchedu, E. Hryha and L. Nyborg, Changes in the surface chemistry of chromium-alloyed powder metallurgical steel during delubrication and their impact on sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015. vol. 223: pp. 171-185.
36. M. Baum, R. Becker, A. Lappas, J. Moss, D. Apelian, D. Saha and V. Kapinus, Lubricant pyrolysis during sintering of powder metallurgy compacts. *Metallurgical and materials transactions B*, 2004. vol. 35 (2): pp. 381-392.
37. C. Schade, M. Marucci and F. Hanejko, Improved powder performance through binder treatment of premixes. *Fenmo Yejin Jishu(Powder Metallurgy Technology)*, 2011. vol. 29 (6): pp. 468-473.
38. T. KAWANO, T. ONO and Y. OZAKI, Analysis of Dewaxing Behavior of Iron Powder Compacts Based on a Direct Observation of Decomposing Lubricant During Sintering in a Furnace. 2011, JFE Technical Report.
39. C. Schade, P. Sokolowski and K. McQuaig. Improved Lubricant System for Enhanced Premix Performance. in *EuroPM 2013*. Göteborg, 2013.
40. T. Ishioka, K. Maeda, I. Watanabe, S. Kawauchi and M. Harada, Infrared and XAFS study on structure and transition behavior of zinc stearate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000. vol. 56 (9): pp. 1731-1737.
41. H. Kim, J. CY, S. Kim, Y. Lee and S. DS, Effects of the decomposition residue of compound additive on resintering behavior. *Nuclear Engineering and Technology*, 2002. vol. 34 (4): pp. 323-330.
42. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. NIST Mass Spectrometry Database.
43. T. Holm, A. Malas and S. Wiberg, *Furnace atmospheres N° 8: Sintering of steels*. Linde Gas, 2011 (8): pp. 14.

Capítulo 7

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE LA FORMULACIÓN ESPECÍFICA DE UN SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE PARA EL PROCESO PM

7.1 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	217
7.1.1 SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA	217
7.1.2 OBTENCIÓN DE LA MEZCLA ÍNTIMA DE TODOS LOS COMPONENTES DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE.....	219
7.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE DESARROLLADO	223
7.2.1 ESTUDIO DE LA VISCOELASTICIDAD DE LOS LUBRICANTES MEDIANTE AFM	223
7.2.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE A COMPRESIÓN	224
7.2.3 ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE EN UN ENSAYO AD HOC A COMPRESIÓN	228
7.3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE FE	230
7.3.1 ENSAYO DE COMPACTACIÓN SIMPLE: EVALUACIÓN DE LA PRESIÓN TRANSMITIDA Y EL COEFICIENTE DE FRICCIÓN QUE APORTA EL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE.....	230
7.3.2 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE EXTRACCIÓN DE CADA UNA DE LAS MEZCLAS BASE FE CON EL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE.....	233
7.3.3 ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DEL LUBRICANTE EN LA SUPERFICIE RADIAL DE CADA MEZCLA REALIZADA.....	240
7.4 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS BASE FE CON EL USO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	241
7.5 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE	247
7.6 PRESUPUESTO PARA LA FABRICACIÓN DEL LIGANTE GMS A ESCALA LABORATORIO.....	249
7.7 CONCLUSIONES PARCIALES.....	254
7.8 REFERENCIAS	257

7.1 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE

7.1.1 Selección de los componentes del sistema

En los últimos diez años se han dedicado grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevos sistemas lubricantes para la tecnología PM [1-4]. Estos se han basado en el uso de ceras compuestas que consisten en ceras sintéticas como la EBS, estearatos metálicos como el ZnSt y otros aditivos, además de lubricantes poliméricos. No obstante, como se ha visto en capítulos anteriores, se requiere el desarrollo de estudios específicos con el objetivo de explorar de una forma adecuada la viabilidad del desarrollo de nuevos sistemas lubricantes para su aplicación en PM. Además el comportamiento lubricativo a presión de las mezclas de polvo metálico que contienen lubricantes orgánicos puede verse significativamente influenciado por el tipo de compuesto orgánico empleado así como por las condiciones de proceso usadas como el nivel de presión ejercido, la temperatura o la tasa de compactación [5].

Como también se ha visto anteriormente, no todos los lubricantes exhiben una resistencia a cizalla adecuada por lo que en algunos casos la capacidad lubricante de ciertos materiales es insuficiente durante la compactación y la eyección de las piezas en verde. Esto se debe a la diferente naturaleza, estructura y peso molecular del compuesto orgánico que hacen que estos lubricantes tengan propiedades mecánicas y térmicas inherentes muy diferentes lo que afecta gravemente a su comportamiento deslizante bajo esfuerzos de cizalla, por lo tanto a sus propiedades lubricativas en el proceso pulvimetalúrgico [6].

Se cree que la habilidad que presentan algunos materiales lubricantes (o poliméricos) de poseer adecuadas propiedades lubricativas se debe al reordenamiento de sus cadenas moleculares y la facilidad que muestran para deslizarse unas con otras cuando se someten a fuerzas de cizalladura. Este comportamiento ofrecido por las moléculas de erucamida se ha podido observar en el capítulo anterior y por ello este es un firme candidato para formar parte del sistema lubricante-ligante a desarrollar en el presente capítulo. La erucamida ha presentado baja resistencia a los esfuerzos de cizalla lo que facilita que deforme plásticamente y que sus moléculas deslicen y lo hagan también entre las partículas metálicas que conforman la pieza mientras está siendo compactada. Este efecto provoca una reducción en la tensión de cizalladura generada durante el prensado y por lo tanto una reducción en el coeficiente de fricción así como en las fuerzas necesarias para la eyección de la pieza.

Teniendo en cuenta los hallazgos encontrados a lo largo de la tesis se ha querido ir un paso más allá investigando el desarrollo de una nueva y específica formulación para la obtención de un sistema lubricante-ligante para usar en el proceso pulvimetalúrgico.

Se ha apostado por un sistema orgánico bifuncional con el fin de adquirir en la línea de producción la ventaja de añadir un solo compuesto a la mezcla metálica y que este sistema actúe como ligante, reduciendo la segregación y la pérdida de elementos composicionales de la mezcla metálica; así como lubricante, reduciendo las fuerzas de fricción entre las partículas metálicas durante la compactación y ayudando a la eyección de la pieza. Consecuentemente el sistema ha de ofrecer robustez y homogeneidad en la fabricación de las piezas PM, además de intentar evitar al máximo el uso de mezclas comerciales prealeadas principalmente por su elevado coste y por su baja compresibilidad debido al efecto de endurecimiento en solución sólida que presentan los elementos de aleación sobre cada partícula de polvo [7].

La elección de los candidatos a formar parte de la **formulación del nuevo sistema lubricante-ligante** ha sido:

- como **material base**: una cera sintética, la N,N'-etilen bisestearamida (EBS).
- como **aditivo de prensado**: la erucamida.
- como **ligante**: el material desarrollado y sintetizado en la presente tesis, el monoestearato de glicerol (GMS).

La EBS se ha usado como constituyente mayoritario entre un 60-70% en peso. Los otros dos componentes se han añadido en menor cantidad y por lo tanto se consideran aditivos para el material base. La cantidad de erucamida usada en el sistema ha sido entre el 20-35% de la formulación ya que ha demostrado ser un aditivo de prensado o lubricante con una gran capacidad para deslizarse entre las partículas metálicas que están siendo compactadas y salir al exterior de la pieza en verde para ayudar de manera beneficiosa a la extracción de las piezas. No se ha adicionado en mayor cantidad por la insuficiente fluidez que demostró tener en mezcla. Finalmente, el ligante GMS se le ha añadido en una proporción de entre 5-15% en peso.

Para el análisis térmico y las propiedades viscoelásticas de dicho sistema se han usado valores centrados de los rangos preestablecidos de cada uno de los constituyentes de la formulación del sistema lubricante-ligante, resultando en la siguiente composición química:

60% EBS + 30% erucamida +10% GMS

Teniendo en cuenta la composición de la formulación del sistema lubricante-ligante seleccionada, en la Tabla 7.1 se especifica el % de cada uno de los componentes del sistema que estarán presentes en la mezcla metálica en función del % en peso total del sistema añadido en la mezcla, teniendo en cuenta que habitualmente se suele añadir entre un 0,6-1% de material orgánico total a las mezclas metálicas. Se puede concluir que la cantidad de GMS apropiada para añadir al sistema lubricante-ligante ha de ser de un 10% en peso mínimo para asegurar que haya suficiente material para que actúe como ligante en la mezcla a la que pertenece.

Tabla 7.1 Porcentaje en peso de cada constituyente del sistema lubricante-ligante presente en la mezcla de polvo metálica en función del % en peso total de sistema añadido a la mezcla.

	Sistema lubricante-ligante (60EBS-30Eruc-10GMS)		
	0,6% sistema añadido en mezcla	0,8% sistema añadido en mezcla	1% sistema añadido en mezcla
EBS (%)	0,36	0,48	0,60
Erucamida (%)	0,18	0,24	0,30
GMS (%)	0,06	0,08	0,10

En cambio, para el análisis y la evaluación del comportamiento lubricativo del sistema lubricante-ligante bajo el efecto de la presión en el ensayo a compresión uniaxial, se han llevado a cabo diferentes formulaciones del sistema, todas ellas dentro de los rangos

seleccionados previamente, con el fin de determinar qué composición presenta las mejores propiedades lubricantes.

7.1.2 Obtención de la mezcla íntima de todos los componentes del sistema lubricante-ligante

Cada uno de los componentes seleccionados para formar parte del sistema lubricante-ligante presenta una morfología y un tamaño de partículas muy diferentes entre ellos. Con el fin de conseguir una mezcla con una distribución completamente uniforme de todos los aditivos que componen la formulación se llevó a cabo el mezclado mediante una mezcla de alta intensidad. Este tipo de mezclado implica un cambio de estado físico de los componentes por lo que hay que aplicar temperatura hasta fundir los componentes y además se requieren fuerzas de cizalla o cortantes bastante elevadas para distribuir y homogeneizar los mismos [8]. Una vez realizada la etapa de mezclado y obtenida la mezcla íntima de las proporciones seleccionadas de los componentes (60EBS-30Eruc-10GMS), el sistema lubricante-ligante se escama y se microniza.

En la Figura 7.1 se muestran las micrografías SEM de las partículas del lubricante comercial EBS (Figura 7.1 A) y las del sistema lubricante-ligante desarrollado y procesado descrito en este capítulo (Figura 7.1 B). Las dos imágenes ilustran la diferencia en la morfología de las partículas en ambos materiales probablemente debido al diferente proceso de reducción de tamaño de partícula que se ha usado en los dos casos. En el caso de las partículas de EBS comercial, se observa una forma más globular y esférica que en el caso del sistema lubricante-ligante que además de presentar tamaños de partícula mayores muestra una morfología más irregular y plana y presenta mayor aglomeración de las partículas finas en las de mayor tamaño.

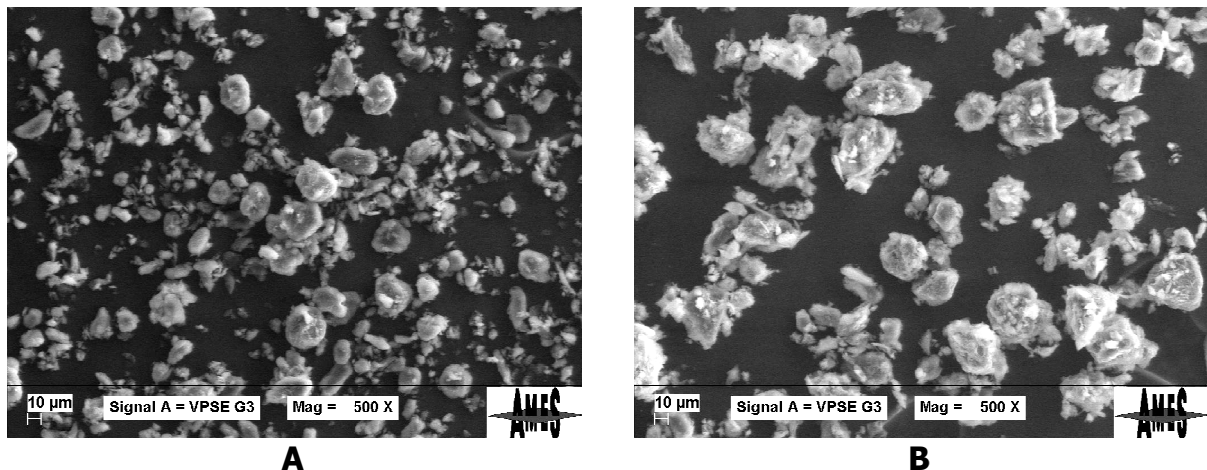


Figura 7.1 Micrografías SEM del lubricante EBS (A) y el sistema lubricante-ligante (B) cribado <100 µm.

El criterio de miscibilidad de una mezcla formada por dos o más componentes viene determinado por la energía libre de Gibbs, ΔG^m , de manera que para que el sistema corresponda a una disolución homogénea la variación de energía libre debe ser negativa, o lo que es lo mismo debe cumplirse:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - \Delta S^m < 0 \quad (7.1)$$

El cálculo de la entropía sigue la ecuación 7.2 [9] :

$$\Delta H^m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (7.2)$$

donde V es el volumen molar de la mezcla, δ son los parámetros de solubilidad y ϕ es la fracción volumétrica de los componentes de la mezcla. Como la energía libre de mezclado ha de ser negativa cuando se mezclan varias sustancias, la entalpía de mezclado ha de ser próxima a cero o la entropía muy negativa. Por lo tanto si los parámetros de solubilidad de los materiales son lo más próximos posible ($\delta_1 = \delta_2$) esto resultará en una óptima compatibilidad entre componentes.

Los parámetros de solubilidad (Hildebrand) de los diferentes componentes del sistema lubricante-ligante se detallan en la Tabla 7.2. Como la diferencia entre los tres parámetros de solubilidad es cercana a 2 unidades, se puede afirmar que los componentes serán compatibles.

Tabla 7.2 Parámetros de solubilidad de Hildebrand de los diferentes componentes del sistema lubricante-ligante.

	EBS	erucamida	GMS
δ (MPa^{1/2})	17,5 [10]	19,8 [9]	17,5 [10]

Estos parámetros son valores que pueden servir de guía ya que existen más parámetros que influyen en la compatibilidad como son la polaridad entre componentes, la temperatura y la concentración del material que va a ser disuelto.

La temperatura favorece el término de la entropía por lo que el aumento de la temperatura ayuda a solubilizar en mayor grado los componentes.

Los componentes del sistema se mezclan en estado fundido. Después de la solidificación las diferentes proporciones de los componentes se combinan físicamente y no mediante reacción química. La utilización del calorímetro diferencial de barrido (DSC) permite analizar los procesos de fusión que se presentan en los componentes puros así como la mezcla de ellos.

La Figura 7.2 muestra el análisis DSC de los compuestos orgánicos puros que formarán parte del sistema lubricante-ligante. En el termograma se observa el primer pico endotérmico correspondiente a la fusión del ligante GMS (60-69°C), este pico muestra un cierto ensanchamiento debido a que el compuesto se ha desarrollado en el laboratorio a partir de una mezcla de ácidos grasos (ácido esteárico y ácido palmítico) por lo tanto el producto final es una mezcla de ambos reactivos. A continuación observamos un pequeño pico entre 63-67°C correspondiente al compuesto erucamida. Este pico probablemente proviene de la fusión de las impurezas que contiene el material las cuales provienen de la síntesis del compuesto, ya que según la especificación del proveedor (TCI Chemicals) la pureza del producto es del

85%. Entre (81-87°C) aparece el pico endotérmico asociado a la fusión de la erucamida. La EBS presenta tres picos endotérmicos a las condiciones del ensayo. Los picos que se observan entre 68-75°C y entre 98-105°C corresponden a las fases polimórficas que presenta este lubricante (fase α y fase β). El polimorfismo es la distinta manera de organizar ordenadamente las moléculas de la EBS en estado sólido. Finalmente aparece en el termograma el pico endotérmico de fusión de la EBS (143-149°C).

Según el tratamiento térmico realizado al lubricante EBS se puede conseguir fases puramente α o puramente β . La fase α , presenta los dos picos endotérmicos igual que cuando hay mezcla de las dos fases, por este motivo es difícil discernir la proporción de ambas fases presentes en el producto mediante un análisis DSC y es necesario recurrir a técnicas de infrarrojos (FTIR). En cambio la fase β , muestra un pico endotérmico agudo a temperaturas entre 108-110°C. Normalmente, la EBS comercializada presenta una composición mixta de ambas fases, pero suele contener alrededor de un 60% de fase α . Según los proveedores, durante la obtención de la EBS intentan maximizar el contenido en fase α , en el producto final, ya que su ordenación en esta fase ayuda a que el polvo se aglomere en menor grado.

Pocos estudios existen de la influencia del polimorfismo del lubricante EBS en las distintas etapas del proceso tecnológico PM. Únicamente McCall y Blachford [11] realizaron un estudio de diferentes EBS comerciales así como de sus polimorfismos puros, en el que observaron que la fase α mostraba una resistencia en verde de las piezas entre un 10-15% superior que en la fase β . No encontraron diferencias en la energía de eyección necesaria para expulsar las piezas de la matriz entre las dos fases.

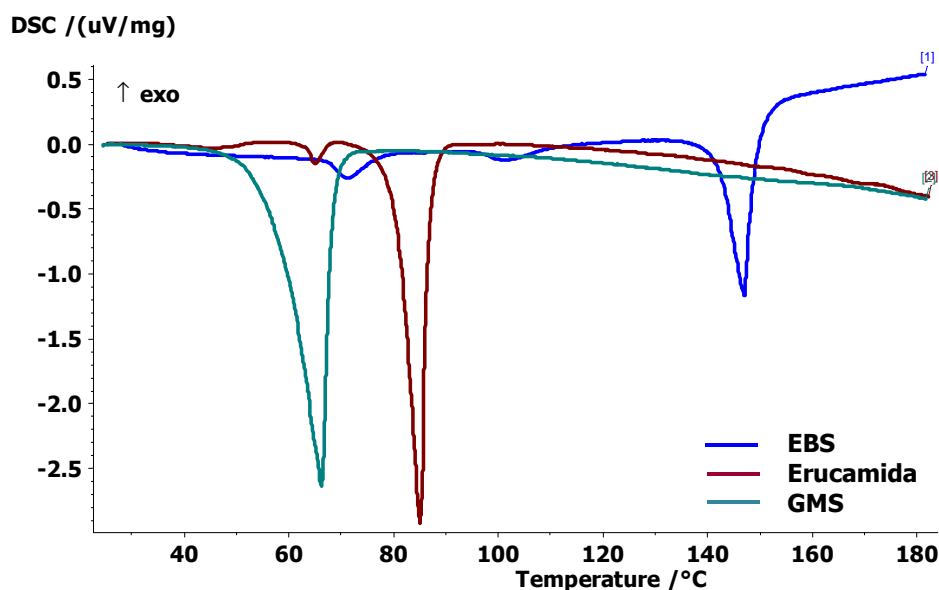


Figura 7.2 Análisis DSC de los componentes puros que forman parte del sistema lubricante-ligante bajo condiciones de atmósfera de N_2 , de 30-180°C y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Se realizó el mismo análisis térmico del sistema lubricante-ligante (60EBS-30Eruc-10GMS) desarrollado (Figura 7.3). En el termograma se identifican el mismo número de picos endotérmicos mostrados por los constituyentes puros en el termograma anterior (Figura 7.2), con la diferencia de que los puntos de fusión de los componentes descienden. En la Tabla 7.3 se muestran el inicio (onset) y el pico correspondientes a las temperaturas de fusión de los componentes puros y del sistema lubricante-ligante así como la entalpía de fusión de cada

uno de ellos. Se observa que los puntos de fusión tanto del GMS como de la erucamida descienden unos 12°C y el de la EBS unos 19°C. Además todos los picos presentan un ensanchamiento típico de mezclas con varios componentes.

El descenso de la temperatura de fusión del componente mayoritario se considera a menudo como criterio de miscibilidad o miscibilidad parcial [12], por lo tanto se corrobora que se ha obtenido una mezcla óptima de los tres componentes.

Puntualizar que debido al tratamiento realizado para mezclar todos los componentes, incremento de la temperatura y enfriamiento al aire, la EBS ha cambiado su fase cristalina predominante, ha pasado de fase α mayoritaria a fase β , ya que aunque se detecta el pico de la fase α (62-66°C) aparece un pico muy agudo entre 103°C y 107 °C correspondiente a la fase β .

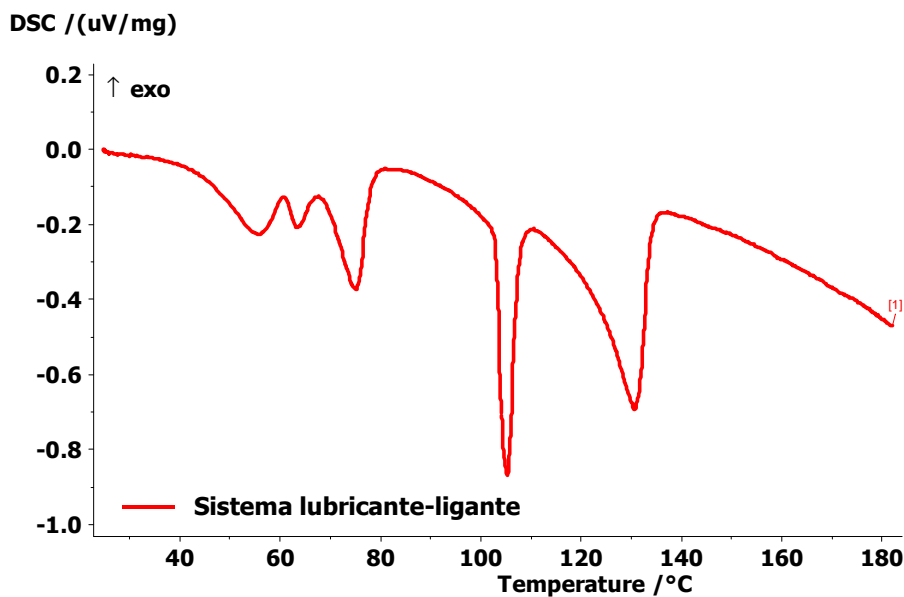


Figura 7.3 Análisis DSC del sistema lubriante-ligante bajo condiciones de atmósfera de N₂, de 30-180°C y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Tabla 7.3 Temperatura y entalpía de fusión mostrado por los componentes del sistema lubriante-ligante puros y los observados por el sistema lubricante-ligante.

	GMS	Erucamida	EBS	Sistema lubricante-ligante
T_{fusión (onset)} (°C)	58,8	81,0	142,7	46,4 / 69,8 / 123,4
T_{fusión (pico)} (°C)	66,5	85,2	147,3	55,5 / 75,3 / 130,8
$\Delta H_{fusión}$ (J/g)	-201,9	-158,5	-80,6	-10,7 / -16,9 / -64,1

A continuación se evaluarán según el protocolo descrito en el capítulo anterior las características y viabilidad del sistema lubricante-ligante para la tecnología PM, así como si existe sinergia entre el conjunto de propiedades mostradas por cada uno de los constituyentes que lo componen o si se mejoran.

Debido a que el compuesto mayoritario en el sistema lubricante-ligante desarrollado es la EBS, en todos los estudios llevados a cabo a continuación para evaluar las propiedades y la

capacidad lubricativa ofrecida por el sistema se comparará con las propiedades y comportamiento mostrado por la EBS (resultados observados en el capítulo anterior).

7.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTRÍNSECO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE DESARROLLADO

7.2.1 Estudio de la viscoelasticidad de los lubricantes mediante AFM

Las propiedades viscoelásticas del sistema lubricante-ligante desarrollado (60EBS-30Eruc-10GMS) en el presente capítulo, tales como el módulo de Young (E), la adhesión y la energía de disipación, se evaluaron mediante la microscopia de fuerzas atómicas (AFM). Teniendo en cuenta que el compuesto base del sistema lubricante-ligante es la EBS se compararán las propiedades mostradas en el capítulo anterior por este lubricante con las aportadas por el sistema, con el objetivo de determinar qué tipo de modificaciones experimenta la EBS en su comportamiento nanomecánico al añadir diferentes aditivos a su formulación.

En la Figura 7.4 se muestran las imágenes topográficas de los análisis de AFM de la EBS en la Figura 7.4 A y del sistema lubricante-ligante en la Figura 7.4 B, ambos escaneados en una superficie de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. La topografía del sistema lubricante-ligante muestra una morfología escalonada formando placas o láminas. En cambio como se ha visto en el capítulo anterior el lubricante EBS muestra una morfología mucho más esférica. La texturización de ambos lubricantes viene marcada por el comportamiento que muestran las partículas sólidas en el conformado y preparación de las muestras para su posterior análisis por AFM. El efecto de la presión (de compresión) ejercida para conformar las muestras en el caso de las partículas de EBS las comprime, aplana y une pero sin perder la forma esférica inicial de las partículas, en cambio las partículas del sistema lubricante-ligante al ser prensadas se deforman más fácilmente exfoliándose y formando capas entre ellas, efecto similar al ocurrido en el GMS y la erucamida.

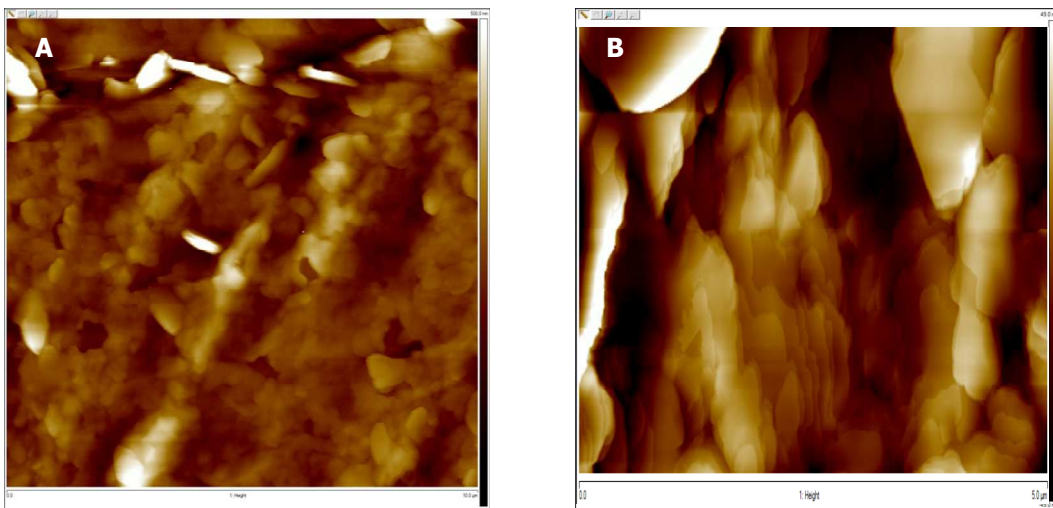


Figura 7.4 Imágenes topográficas AFM de diferentes lubricantes en una superficie de análisis de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. A) topografía del EBS y B) topografía del sistema lubricante-ligante.

El estudio mediante AFM de mezclas poliméricas inmiscibles (heterogéneas) revela disimilitudes en las propiedades nanomecánicas de los componentes, que se expresan en variaciones de la energía disipada por la sonda de AFM que interactúa con dichos

componentes además de no ofrecer correlación en las propiedades tales como el módulo elástico, la adhesión o la viscoelasticidad entre las distintas fases de la mezcla polimérica [13]. Este no ha sido el caso de la evaluación del sistema lubricante-ligante ya que ha mostrado, en cada uno de las repeticiones del ensayo de AFM realizado al sistema, valores de cada una de las propiedades nanomecánicas estudiadas muy parecidos entre ellos. Esto denota que la distribución de cada componente en la matriz (EBS) es homogénea y estable.

Las propiedades nanomecánicas mostradas por ambos lubricantes se detallan en la Tabla 7.4, donde se observa que el módulo de elasticidad del sistema desarrollado aumenta con respecto a la EBS como material base, y pasa de 1 GPa a 3 GPa. Además el sistema lubricante-ligante posee una mayor adhesión entre la punta de AFM y el material, que en el caso de la EBS (12-16 nN) alcanzando valores de entre 25-30 nN. Lo mismo sucede en el caso de la energía de disipación que alcanza valores de 5000 eV en el sistema lubricante-ligante. El incremento de la energía de disipación viene influenciado por el incremento de la fuerza de adhesión [14], como se muestra en la ecuación (7.3):

$$W_{disipación} = \frac{F_{adhesión}^2}{2k \cdot \tan\alpha} \quad (7.3)$$

Además existen otros efectos como el comportamiento viscoso del material (la deformación plástica de la muestra) que afectan al incremento de la energía de disipación [14]. Por lo tanto, se puede decir que el sistema lubricante-ligante aún aumentando su elasticidad, presenta un comportamiento más viscoso que en el material base (EBS) y por lo tanto con menor resistencia a la deformación plástica.

A la vista está que los aditivos añadidos en la formulación del sistema, tanto la erucamida como el GMS, provocan un cambio en las propiedades viscoelásticas de la EBS.

Tabla 7.4 Propiedades nanomecánicas de los lubricantes EBS y el sistema lubricante-ligante obtenidas mediante análisis por AFM.

Propiedades mecánicas	EBS	Sistema lubricante-ligante
E (GPa)	0,80-1,1	2,5-3,5
Adhesión (nN)	12-16	25-30
Disipación (eV)	900-1300	4000-6000

7.2.2 Estudio del comportamiento intrínseco del sistema lubricante-ligante a compresión

Con el objetivo de determinar el comportamiento a compresión del sistema lubricante-ligante desarrollado en el presente capítulo y su capacidad de alcanzar el punto de cedencia durante el ensayo de prensado, se llevó a cabo un estudio de las propiedades mostradas por cada uno de los componentes que conforma el sistema así como varias de sus formulaciones (variando las composiciones de cada uno de los componentes que conforman el sistema lubricante-ligante dentro de los rangos preestablecidos con anterioridad), en condiciones de presión

normales en el procesado de piezas PM. El ensayo realizado se encuentra descrito en el apartado 3.5.2 del capítulo 3.

En la Figura 7.5 se observan el conjunto de comportamientos bajo compresión que han mostrado los materiales evaluados a temperatura ambiente y a una velocidad de 1 mm/min; siendo (—) el comportamiento correspondiente a los compuestos orgánicos individuales que conformarán el sistema lubricante-ligante, (- - -) el comportamiento a compresión de varias mezclas de los aditivos específicos añadidos en el sistema lubricante-ligante (erucamida y GMS) y (.....) es el comportamiento de las diferentes formulaciones del sistema lubricante-ligante ensayadas las cuales han sido: entre un 60-70% de EBS, entre un 20-35% de erucamida y entre un 5-15% de GMS.

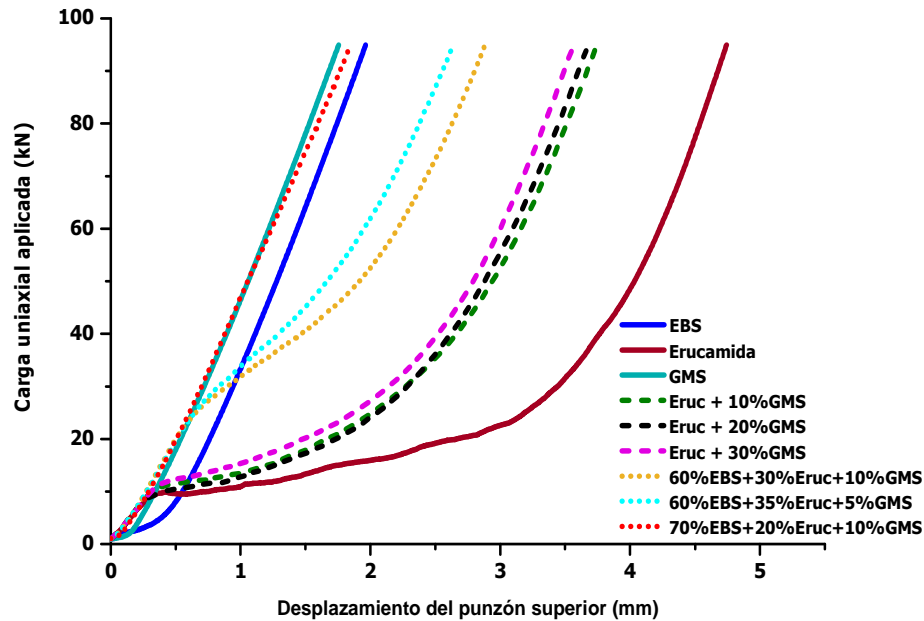


Figura 7.5 Comportamiento a compresión de los diferentes compuestos que conforman el sistema lubricante-ligante y diferentes formulaciones del mismo, a una $v=1$ mm/min y a temperatura ambiente.

Como se ha visto en el capítulo anterior, a las condiciones del ensayo establecidas, la EBS y el GMS muestran un comportamiento puramente más elástico sin ofrecer punto de cedencia por las fuerzas de cizalla provocadas por el punzón superior al prensar el material, hecho que sí se observó en la erucamida. Por otro lado las diferentes formulaciones ensayadas de los aditivos añadidos al sistema lubricante-ligante, la erucamida (como aditivo de prensado) y el GMS (aditivo ligante), tanto el 10% como el 20% y el 30% de GMS añadido a la erucamida, han mostrado que bajo las condiciones de prensado las tres cantidades diferentes de GMS añadido no modifican en gran medida el comportamiento de fluidez de la erucamida, ya que como se muestra en la Tabla 7.5 la presión aplicada necesaria para que las distintas formulaciones fluyan ha sido de 10 kN, 10 kN y 12 kN, respectivamente. Además la cantidad de material fluido al exterior en los tres casos ha sido similar, alrededor del 60% del material total ensayado.

El % de GMS en el sistema ha sido bajo teniendo en cuenta que su función principal es la de actuar como ligante, y como se ha determinado en los capítulos 4 y 5 el contenido (% en peso) de ligante en mezcla es preferible que no supere el 0,1%. Las formulaciones 60EBS-30Eruc-10GMS y 60EBS-35Eruc-5GMS han demostrado que son capaces de deslizarse y fluir a

una presión de compactación específica y mayor que en el caso de las formulaciones de la erucamida+GMS, a 24 kN y 26 kN y moviendo a la superficie un % total másico del 39 y 29%, respectivamente. En cambio la formulación del sistema lubricante-ligante con la siguiente composición: 70EBS-20Eruc-10GMS, no ha mostrado tener buenas propiedades deslizantes bajo las condiciones estudiadas, ya que se ha comportado de la misma manera que el compuesto base de su formulación, como la EBS.

Consecuentemente, con el fin de obtener un sistema lubricante-ligante con dichos aditivos, es necesario que el contenido en EBS no exceda el 60% en mezcla, ya que si es así la erucamida no es capaz de modificarle sus propiedades lubricativas frente a la compresión.

Tabla 7.5 Conjunto de presiones necesarias para alcanzar el punto de fluidez de los compuestos y formulaciones del sistema lubricante-ligante ensayados a compresión y la masa (%) fluida; a T^aambiente y a v=1 mm/min.

	P. aplicada (kN) (punto de fluidez)	Masa fluida (%)
EBS	---	0%
GMS	---	3%
Erucamida	10	92%
Erucamida +10%GMS	10	61%
Erucamida +20%GMS	10	61%
Erucamida +30%GMS	12	57%
60%EBS+30%Eruc+10%GMS	24	39%
60%EBS+35%Eruc+5%GMS	26	29%
70%EBS+20%Eruc+10%GMS	---	5%

Como se ha mostrado en el capítulo anterior, al aumentar la velocidad de prensado a 10 mm/min algunos materiales no eran capaces de comportarse de la misma manera y dejaban de ofrecer la capacidad de fluir alcanzada una cierta presión. Este no era el caso de la erucamida, como se muestra en la Figura 7.6, y de ahí su gran habilidad como aditivo de prensado, aunque la presión necesaria para hacer fluir el material a dicha velocidad fue más elevada (de 10 kN a 16 kN), y la cantidad de masa fluida fue inferior (de 92% a 60%) que las propiedades mostradas a la velocidad de prensado de 1 mm/min. Lo mismo les sucede a los tres compuestos de erucamida con el 10%, 20% y 30% de GMS que al aumentar la velocidad de prensado, tales mezclas necesitan aumentar la presión aplicada entre 7 y 9 kN, para alcanzar su punto de fluidez o cedencia, además de que la reducción de tiempo para que el material salga a la superficie hace que la masa fluida sea de un 20% menor. En el caso de las diferentes formulaciones de sistema lubricante-ligante estos experimentan el mismo efecto de la velocidad de prensado, llegando a necesitar una presión de 41 kN y 35 kN, en las formulaciones de 60EBS-30Eruc-10GMS y 60EBS-35Eruc-5GMS para conseguir fluir un % másico de 9 y 13, respectivamente.

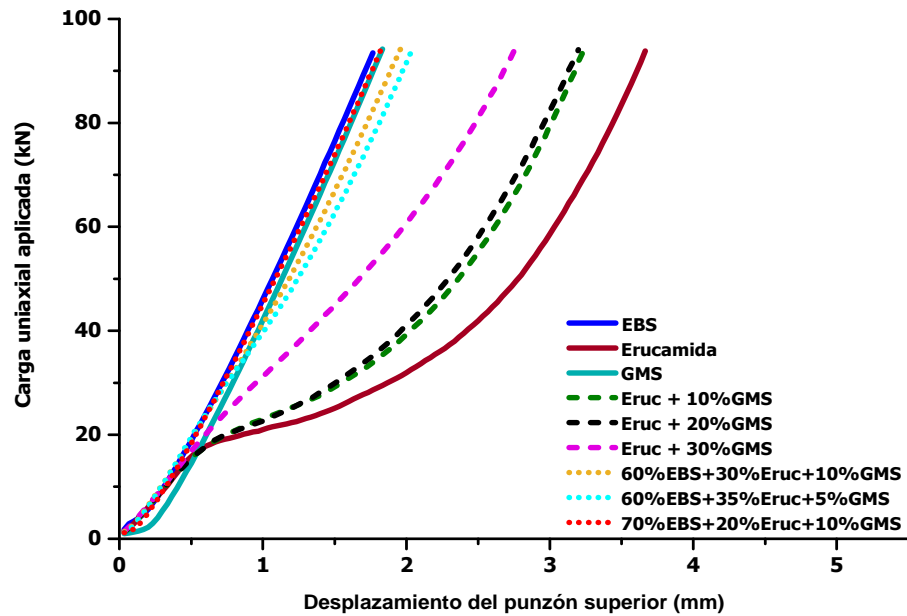


Figura 7.6 Comportamiento a compresión de los diferentes compuestos que conforman el sistema lubricante-ligante y diferentes formulaciones del mismo, a una $v=10$ mm/min y a temperatura ambiente.

Tabla 7.6 Conjunto de presiones necesarias para alcanzar el punto de fluidez de los compuestos y formulaciones del sistema lubricante-ligante ensayados a compresión y la masa (%) fluida; a T^a ambiente y a $v=10$ mm/min.

	P. aplicada (kN) (punto de fluidez)	Masa fluida (%)
EBS	---	0%
GMS	---	3%
Erucamida	16	60%
Erucamida +10%GMS	17	46%
Erucamida +20%GMS	17	43%
Erucamida +30%GMS	21	31%
60%EBS+30%Eruc+10%GMS	41	9%
60%EBS+35%Eruc+5%GMS	35	13%
70%EBS+20%Eruc+10%GMS	---	3%

En la etapa de prensado dentro de la tecnología PM, este fenómeno se ve exponencialmente acusado ya que las velocidades de compactado de piezas corresponden a un simple golpe de la mezcla (alrededor de 30 mm/s en las prensas mecánicas y 12 mm/s en las hidráulicas) para conseguir un alto rendimiento en la productividad de piezas en verde. La presión de compactación se aplica a tal velocidad que el material en vez de comportarse más plásticamente tenderá a comportarse como un material viscoelástico. Al aumentar la velocidad del estímulo (la presión en este caso) el material se comporta más elásticamente y hay que

intentar compensar dicha condición de prensado con la temperatura aplicada al sistema, con el fin de intentar disminuir la viscosidad del sistema lubricante-ligante y reducir así las presiones necesarias para que el material llegue al punto de fluidización y migre a la pared de la matriz.

7.2.3 Estudio de la reología del sistema lubricante-ligante en un ensayo ad hoc a compresión

Con el fin de determinar las propiedades reológicas, en concreto la viscosidad, que muestra el sistema lubricante-ligante en función de la temperatura aplicada al sistema de prensado, se ha llevado a cabo el ensayo ad hoc de la viscosimetría capilar, descrito en el capítulo 6 (apartado 6.1.2.1), usando la sección anular de 0,358 mm² como canal de salida del lubricante a la superficie de la matriz.

El sistema lubricante-ligante escogido en este estudio ha sido el 60EBS-30Eruc-10GMS, ya que ha demostrado que es capaz de deformarse y deslizarse a la superficie y además el % en peso de GMS se adecua mejor al % máximo que ha de estar involucrado en mezcla para que realice su función como ligante sin deteriorar otras propiedades de la mezcla.

El estudio de la viscosidad del sistema lubricante-ligante escogido en su estado sólido se ha realizado en función de la fuerza (F) necesaria para conseguir que el material fluya a través de la sección anular de la matriz que conforma el útil del ensayo. Para ello se han realizado medidas del punto de cedencia que presenta el sistema lubricante-ligante a diferentes velocidades de prensado ($v = 0, 1, 0,5, 1, 5, 10$ mm/min) a 40°C y 60°C. En la Tabla 7.7 se muestran los parámetros reológicos (el esfuerzo de corte (τ), la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y la viscosidad (η)) extraídos de los ensayos a compresión realizados al sistema 60EBS-30Eruc-10GMS, a 40°C (valores en negro) a 60°C (valores en rosa) y el de referencia ensayado a $v = 1$ mm/min (0,017 mm/s) a temperatura ambiente (valores en azul).

Tabla 7.7 Parámetros reológicos del sistema (60EBS-30Eruc-10GMS) evaluados a $T^a = 40^\circ\text{C}$ (valores en negro) y a $T^a = 60^\circ\text{C}$ (valores en rosa). Los valores en azul corresponden al estudio del sistema a T^a ambiente y $v = 1$ mm/min (referencia).

v (mm/s)	F (kN)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ (dinas/cm ²)x10 ⁷	η (Poise)x10 ⁶
0,002	17,6 0,84	1,05	32,9 1,57	313 14,9
0,008	20,5 2,50	5,26	38,3 4,64	72,8 8,82
0,02	33,1 26,5 4,20	10,5	61,9 49,6 7,90	58,8 47,1 7,50
0,08	30,5 25,1	52,6	57,1 46,8	10,8 8,90
0,2	32,3 22,7	105,3	60,4 42,5	5,73 4,04

En la Figura 7.7 se observa que el comportamiento de la viscosidad del sistema lubricante-ligante ensayado a 40°C presenta una disminución brusca al aumentar sutilmente la velocidad de corte. Además parece mostrar la misma viscosidad que el sistema lubricante-ligante evaluado a Tª ambiente. En cambio a 60°C, la viscosidad del sistema muestra una reducción del 95% respecto a la viscosidad que presenta el sistema a 40°C, en la primera velocidad de corte evaluada (1,05 s⁻¹). Al aumentar γ , la viscosidad del sistema a 60°C se mantiene constante llegando a confluir con la viscosidad del sistema lubricante-ligante evaluada a 40°C a la velocidad de corte de 52 s⁻¹.

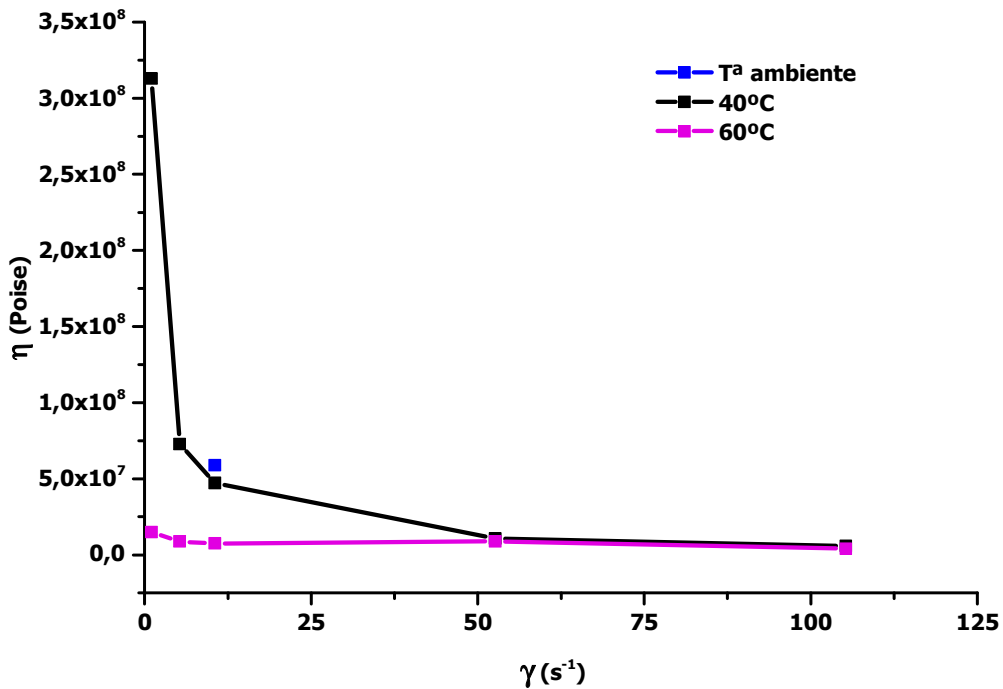


Figura 7.7 Viscosidad del sistema lubricante-ligante (η) en función de la velocidad de corte (γ), a Tª ambiente, a 40°C y a 60°C.

Parece ser que la viscosidad del material está más influenciada por la velocidad de corte que por las temperaturas evaluadas en este ensayo. Por lo que si extrapolamos en el gráfico alcanzando una velocidad de corte similar a la velocidad de prensado (aproximadamente 7×10^3 s⁻¹ para una prensa hidráulica y 19×10^3 s⁻¹ para una prensa mecánica) podríamos decir que el sistema lubricante-ligante tendrá una viscosidad alrededor de los 4 o 5×10^6 Poise a las diferentes temperaturas evaluadas si la tendencia no varía, y que igualmente podría ser capaz de deslizarse a la superficie radial de la pieza en verde, aunque probablemente en menor grado y limitado sólo a las partículas de lubricante más cercanas a la pared de la matriz.

En cambio fijando la velocidad de corte y aumentando la temperatura de prensado, como se demuestra en la Figura 7.8, el esfuerzo de corte necesario para que el sistema lubricante-ligante alcance su punto de cedencia y migre a la superficie se reduce. Fijando la velocidad de corte en $10,5$ s⁻¹, el esfuerzo de corte a 40°C se reduce en un 20% y a 60°C en un 87%, con respecto al τ necesario a Tª ambiente.

Teniendo en cuenta este resultado, durante el prensado de polvo metálico con dicho sistema lubricante-ligante adicionado, si se aumenta la temperatura de prensado dicho lubricante específico iniciará su movimiento a la superficie gracias al deslizamiento de sus cadenas moleculares a una menor presión aplicada.

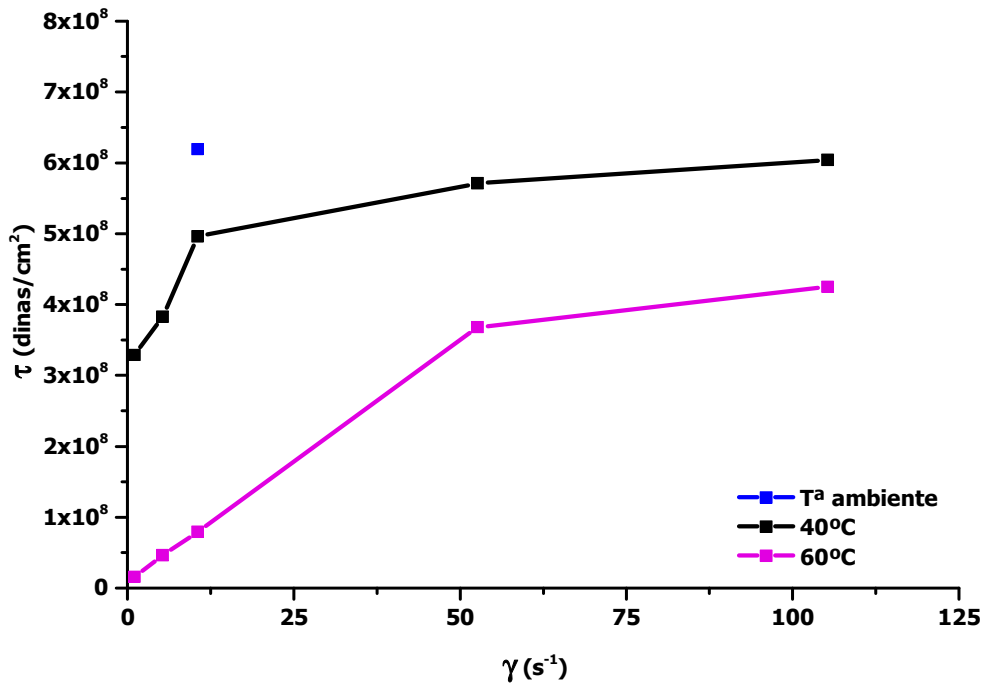


Figura 7.8 Esfuerzo de corte (τ) en función de la velocidad de corte (γ) del sistema lubricante-ligante a Tª ambiente, a 40°C y a 60°C.

7.3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE EN COMBINACIÓN CON EL POLVO BASE FE

7.3.1 Ensayo de compactación simple: evaluación de la presión transmitida y el coeficiente de fricción que aporta el sistema lubricante-ligante

Se realizó un estudio de las condiciones de fricción generadas durante la etapa de prensado uniaxial del sistema lubricante-ligante añadido en polvo de base Fe y comparado con el lubricante convencional EBS. El porcentaje en peso añadido de ambos lubricantes fue de 0,8%, y en el caso del sistema lubricante-ligante se evaluó otra composición reduciendo el contenido a la mitad para valorar su comportamiento frente a la fricción durante el compactado y a la extracción reduciendo la cantidad. El ensayo realizado se detalla en el capítulo 6 en el apartado 6.2.1.

En la Figura 7.9 se muestra el coeficiente de deslizamiento, η , alcanzado en cada una de las mezclas con los distintos lubricantes empleados en función de la presión axial aplicada por el punzón superior. De los 400 MPa a los 950 MPa aplicados el coeficiente de deslizamiento de la mezcla con un contenido de 0,8% del sistema lubricante-ligante presenta valores 7% superiores que en el caso de la mezcla que contiene un 0,8% de EBS. En cambio al reducir a la mitad el contenido de sistema lubricante-ligante en la mezcla de polvo de Fe, observamos que a presiones bajas entre 300 y 450 MPa, el coeficiente de deslizamiento empeora entre un 6% y un 9%, comparado con la mezcla que contiene el 0,8% de EBS, esto se debe a que a presiones bajas existe un mayor movimiento relativo de las partículas durante el prensado y el valor de z (relación de tensión radial/axial) no se mantiene constante (además de que no se pueden comparar entre mezclas con diferentes cantidades de lubricante adicionado ya que al

reducir la cantidad de lubricante z , se reduce sin saber en cuánto lo hace ya que el comportamiento de ambos lubricantes bajo presión es diferente). En cambio a mayores presiones, entre 600MPa y 950MPa, debido a que z tiende a comportarse de manera constante a dichas presiones, se observa que el coeficiente de deslizamiento de la mezcla con un 0,4% de sistema lubricante-ligante se aproxima en mayor medida a los coeficientes mostrados por la mezcla con un 0,8% de EBS, dando valores inferiores entre 2% y 4%.

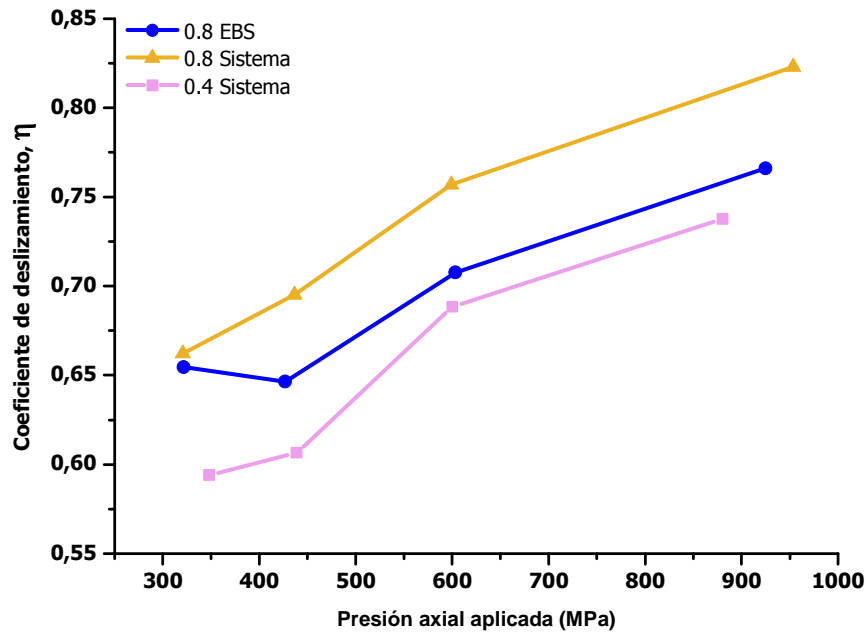


Figura 7.9 Coeficiente de deslizamiento, η , en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (EBS como referencia y el sistema lubricante-ligante) y 0,4% de sistema.

En la Figura 7.10 se detalla el coeficiente de fricción de las tres mezclas valoradas. Corroborando el valor empírico que nos ofrece el coeficiente de deslizamiento anteriormente descrito, se observa que la mezcla con un 0,8% de sistema lubricante-ligante muestra un coeficiente de fricción menor, alrededor de un 23% que en la mezcla con el 0,8% de EBS, en todas las presiones aplicadas. Esto significa que la fricción entre la pared de la matriz y la pieza que está siendo prensada es menor con el sistema lubricante-ligante ya que es capaz de expulsar mayor cantidad de lubricante a la interfaz, tal como también observaron Turenne et al. [15]. En el caso de la mezcla con un 0,4% de sistema lubricante-ligante añadido, a las presiones entre 600 y 950 MPa, presenta un valor de μ_z parecido a la mezcla que contiene 0,8% de EBS. Como se ha mencionado anteriormente z (relación de tensión radial) no es comparable en cada una de las presiones evaluadas si se reduce la cantidad de lubricante tal y como describieron Taniguchi et al. [16]. La reducción a la mitad del sistema en mezcla presenta un valor de coeficiente de fricción de alrededor de un 9% más que en el caso de la EBS. Relativo a este resultado se puede deducir que reduciendo el contenido del lubricante sistema a la mitad actúa de manera muy similar a la EBS con el doble de material en mezcla a elevadas presiones. Asimismo reduciendo menos la cantidad de sistema lubricante-ligante se conseguirán mejores resultados en la etapa de prensado. Con ello se verá aumentada la densidad en verde alcanzada por la pieza en verde tal y como se muestra en la Figura 7.11, dónde la mezcla con 0,4% de sistema lubricante-ligante prensada a 900 MPa alcanza una

densidad mayor al 1% que en el caso de las mezclas con 0,8% de EBS y sistema lubricante-ligante.

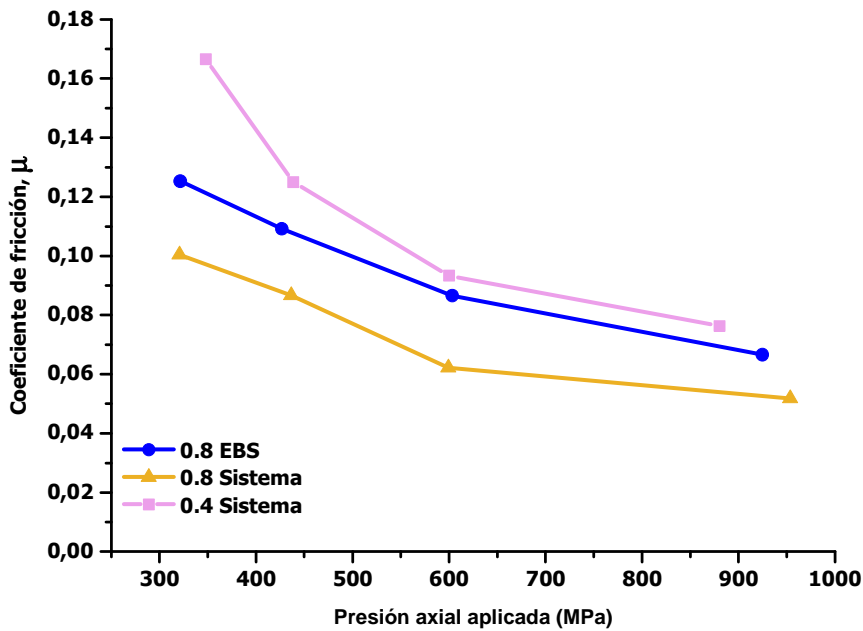


Figura 7.10 Coeficiente de fricción, μ , en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (EBS como referencia y el sistema lubricante-ligante) 0,4% de sistema.

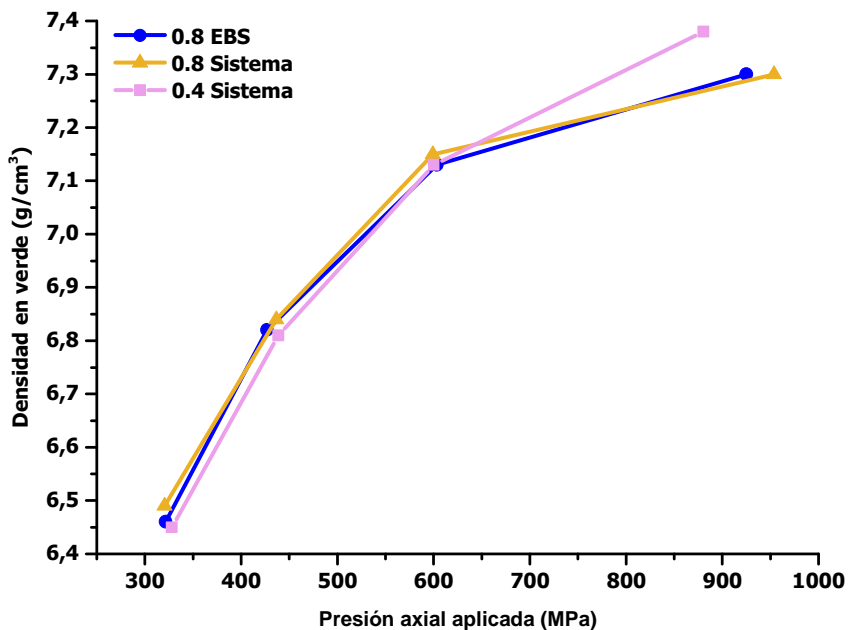


Figura 7.11 Densidad alcanzada en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (EBS como referencia y el sistema lubricante-ligante) 0,4% de sistema.

Teniendo en cuenta la reducción en el coeficiente de fricción que ha presentado en mezcla el sistema lubricante-ligante respecto a la mezcla que contiene EBS, era de esperar que a presiones elevadas la energía de eyección necesaria para expulsar las piezas de la matriz de la mezcla que contiene el sistema fuese menor tal y como se detalla en la Figura 7.12. Se observan como las energías de eyección son inferiores en un 17,6 J/cm² y 24,3 J/cm², para las presiones de 600 MPa y 950 MPa respectivamente, en la mezcla que contiene el 0,8% del sistema comparado con la mezcla con 0,8% de EBS. Por otro lado la mezcla con un 0,4% de sistema lubricante-ligante a presiones entre 300 y 600 MPa ha demostrado necesitar una

energía para eyectar las piezas de la matriz idéntica a la que necesita la mezcla con 0,8% de EBS. En cambio, a presiones alrededor de 900 MPa, la mezcla con 0,4% de sistema lubricante-ligante ha necesitado alrededor de 10 J/cm² más para eyectar las piezas que en el caso de la mezcla con 0,8% de EBS. Por lo tanto se hace visible que la reducción a la mitad del sistema lubricante-ligante en mezcla prensada a elevadas presiones no es capaz de reducir las fuerzas friccionales surgidas durante el prensado probablemente causado por una insuficiente salida a la superficie del mismo, provocado por la elevada presión ejercida y la reducción de la porosidad.

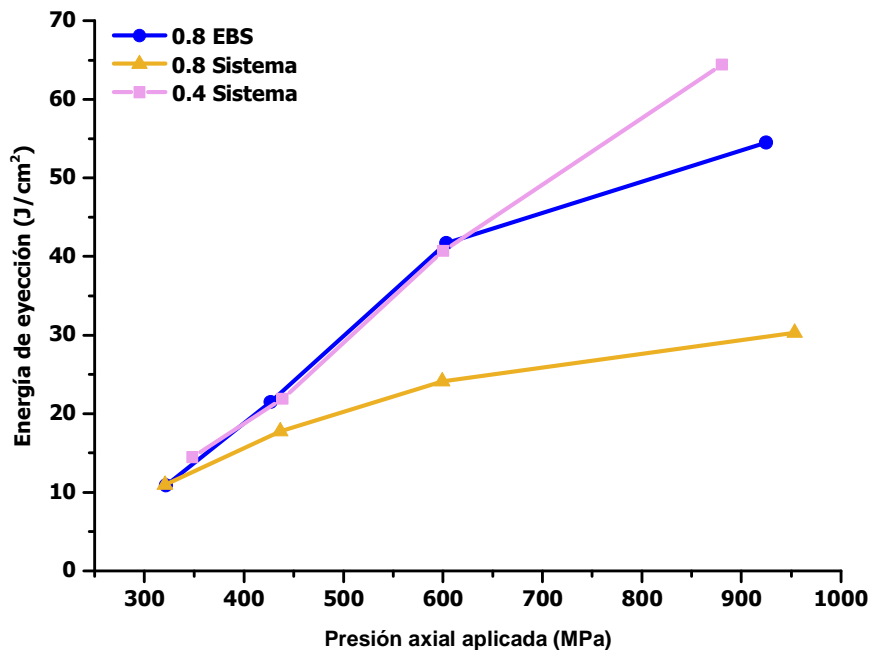


Figura 7.12 Energía de eyección en función de la presión aplicada a las mezclas base Fe con un 0,8% de lubricante (EBS como referencia y el sistema lubricante-ligante).

7.3.2 Estudio de las propiedades de extracción de cada una de las mezclas base Fe con el sistema lubricante-ligante

Con el objetivo de determinar las propiedades de extracción de las piezas que presenta el sistema lubricante-ligante desarrollado en este capítulo en función de las condiciones de prensado establecidas, se llevó a cabo un estudio de la presión de extracción tanto estática como dinámica, y la densidad en verde alcanzada, de las mezclas de polvo de base Fe con un 0,6% de sistema lubricante-ligante a presiones de compactado de 137 MPa, 400 MPa, 800 MPa y 1000 MPa. Estos valores se compararon con las propiedades presentadas por la mezcla que contiene un 0,6% de EBS y la mezcla base Fe que contiene un 0,6% de erucamida. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, a 40°C y 60°C.

En la Figura 7.13 se observa que las propiedades de extracción a bajas presiones (a 137 MPa y 400 MPa) y a temperatura ambiente, en ambas mezclas, tanto la que contiene EBS como la que contiene el sistema desarrollado, no presentan grandes diferencias. En cambio a 800 MPa, presión a la que en función del tipo de lubricante, éste ya es capaz de salir en mayor o menor grado a la superficie radial de la pieza en verde, el sistema lubricante-ligante presenta una mejora reduciendo en un 28% y un 44% las presiones de extracción estática y dinámica

respectivamente, respecto a la mezcla que contiene EBS y a densidades en verde alcanzadas muy similares. A 1000 MPa a temperatura ambiente, como era de esperar, el sistema lubricante-ligante presenta mayores presiones de extracción que en el caso de la erucamida. Vale la pena resaltar que la mezcla con el sistema muestra valores de extracción muy competitivos, ya que en la presión estática presenta 2,5 N/mm² y en la presión dinámica 1,1 N/mm² mayores a la mezcla con la erucamida, por lo que el 30% de erucamida añadida en la formulación del sistema lubricante-ligante es suficiente para que actúe como aditivo de prensado facilitando la expulsión de las piezas en verde.

En la Figura 7.14 se observa un comportamiento de las propiedades de extracción a 40°C muy parecido al que presenta el sistema lubricante-ligante a temperatura ambiente. Aunque a 800 MPa la mezcla con EBS se mantuvo invariante como se vio en el capítulo 6 (apartado 6.2.2) en el caso de la mezcla con el sistema lubricante-ligante, ésta ha mostrado una mejora en la presión de extracción estática y dinámica de 18% y 10%, respectivamente, que la del sistema a la misma presión y a temperatura ambiente. A 1000 MPa a 40°C, el sistema lubricante-ligante mejora sutilmente sus propiedades de extracción respecto a las observadas a la misma presión a temperatura ambiente, pero se iguala a las presiones de extracción tanto estática como dinámica ofrecidas por la mezcla con erucamida. Por lo que parece que el sistema a 40°C muestra una ligera mejora en el comportamiento a extracción de las piezas en verde.

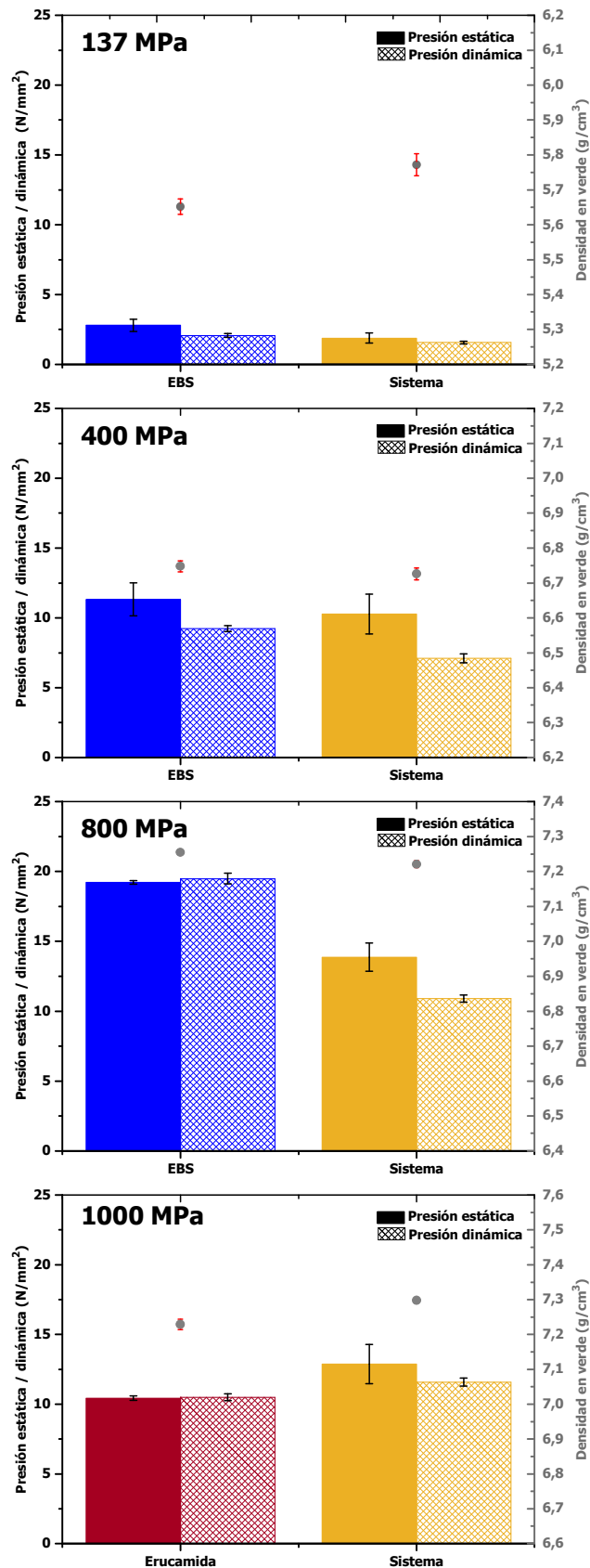


Figura 7.13 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante a temperatura ambiente y las densidades en verde alcanzadas (eje derecho).

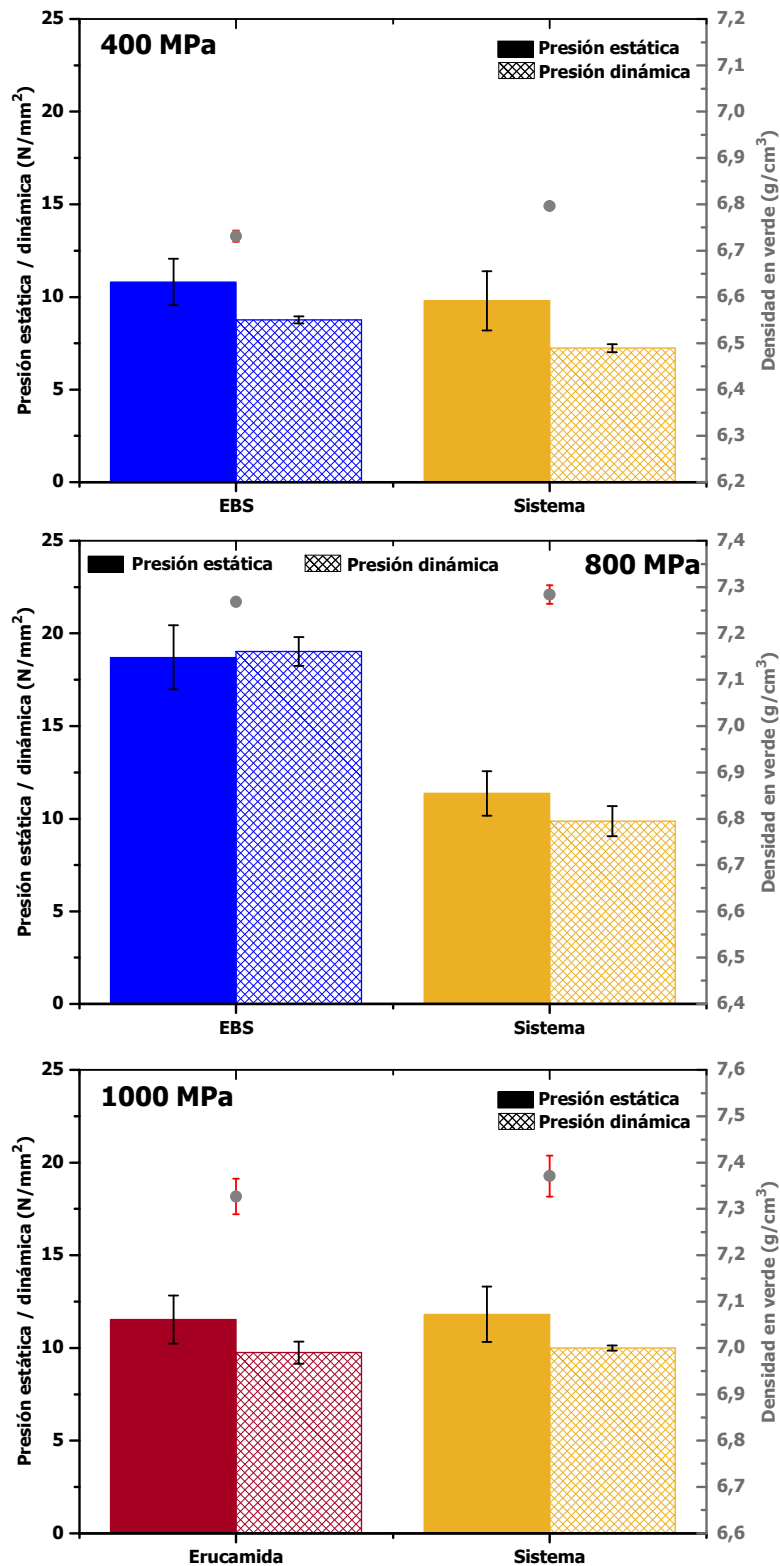


Figura 7.14 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante a $T^a=40^{\circ}\text{C}$ y las densidades en verde alcanzadas.

A 60°C las propiedades de extracción presentadas por el sistema lubricante-ligante (Figura 7.15) tanto a 800 MPa como a 1000 MPa, son prácticamente idénticas que las mostradas a 40°C , sólo que la presión de extracción dinámica en este caso no es inferior a la estática, sino que se iguala en el caso de la mezcla con el sistema lubricante-ligante.

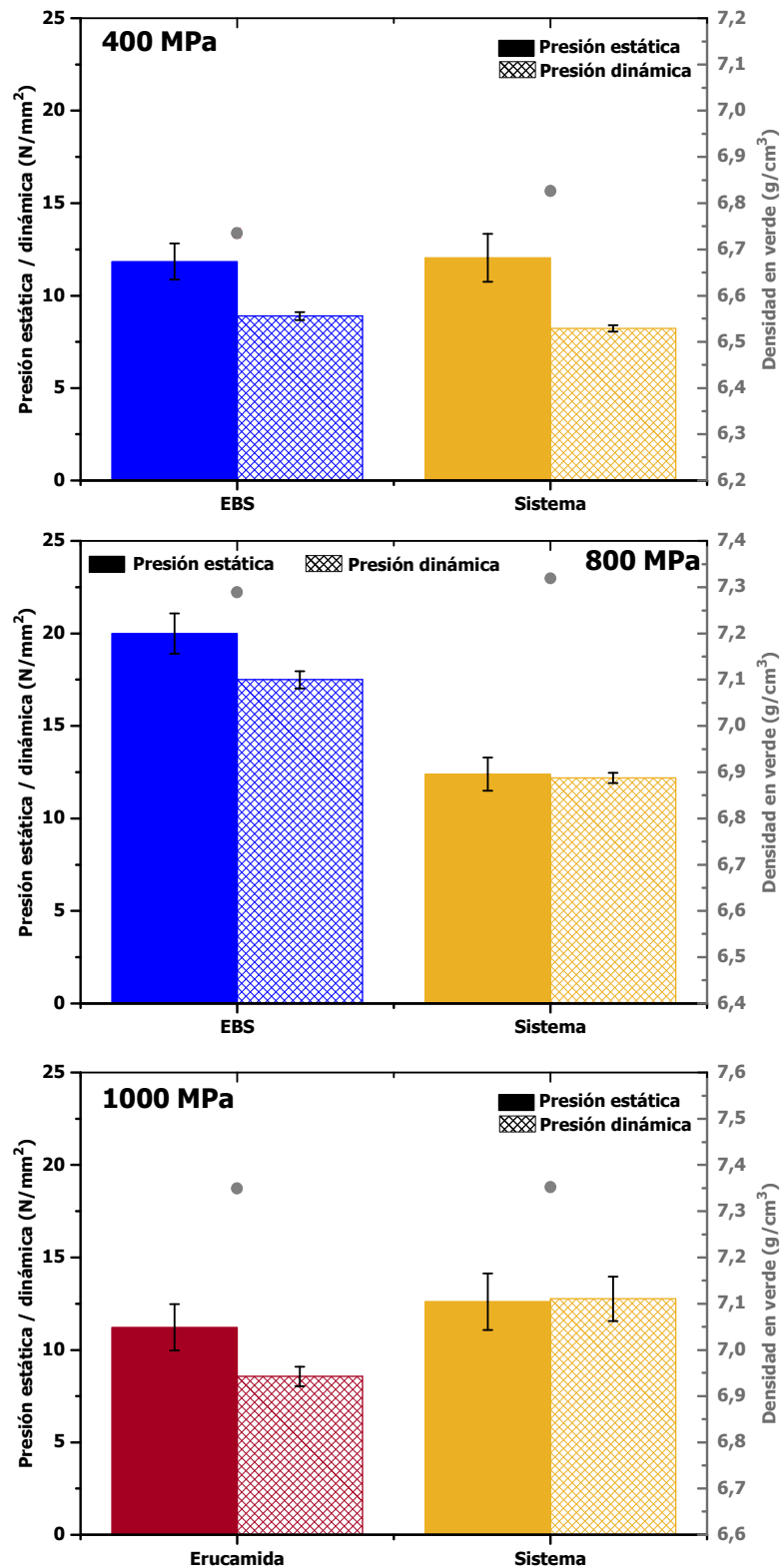


Figura 7.15 Medida de las presiones de eyección (eje izquierdo) de las piezas prensadas de cada una de las mezclas con 0,6% de lubricante, a $T^a=60^{\circ}\text{C}$ y las densidades en verde alcanzadas (eje derecho).

A continuación, en la Figura 7.16, se muestran las energías de eyección necesarias para expulsar cada una de las piezas de las tres mezclas de base Fe con un 0,6% de cada lubricante ensayado evaluadas anteriormente a cada presión y temperatura caracterizada.

A 400 MPa todas las mezclas con los distintos lubricantes añadidos a las tres temperaturas evaluadas muestran una energía de eyección muy parecida entre ellas, ya que la presión aplicada no es suficiente para que haya una diferenciación clara entre ellos.

El 0,6% del sistema lubricante-ligante en mezcla de base Fe a temperatura ambiente, Figura 7.16 A, muestra una tendencia idéntica a la mostrada por la mezcla con el 0,6% de erucamida en cuanto a las energía de eyección en todas las presiones valoradas, aunque aumentando sus valores sutilmente, entre 2 y 3 J/cm². Valores muy inferiores si los comparamos con la elevada energía de eyección (55,2 J/cm²) que necesita la mezcla con 0,6% de EBS a 800 MPa para expulsar las piezas.

A 40°C a las presiones de 800 MPa y 1000 MPa, tal y como muestra la Figura 7.16 B, tanto la erucamida como el sistema lubricante-ligante siguen mostrando la misma tendencia que a temperatura ambiente. Sin embargo el valor de energías para la mezcla con el sistema se ve reducido en 3 y 4 J/cm² en ambas presiones con respecto a las observadas a temperatura ambiente.

En cambio al prensar a elevadas presiones (800 MPa y 1000 MPa) a 60°C, el sistema lubricante-ligante muestra energías de eyección superiores a las obtenidas en la mezcla con 0,6% de erucamida, tal y como muestra la Figura 7.16 C. A 800 MPa (a 60°C) la energía de extracción de la mezcla con el sistema como lubricante ha sido de 38,2 J/cm² en cambio a la misma presión a 40°C la energía de extracción del sistema fue de 29,2 J/cm². A 1000 MPa (a 60°C) la energía necesaria por el sistema para expulsar las piezas ha sido de 39 J/cm², muy similar a la energía necesaria a 800MPa.

Teniendo en cuenta dichos resultados se observa que el sistema lubricante-ligante presenta un comportamiento a extracción similar al aditivo deslizante añadido en su formulación, la erucamida; en cambio a 60°C el sistema muestra un comportamiento frente a la extracción de piezas intermedio entre el mostrado por la EBS y el de la erucamida.

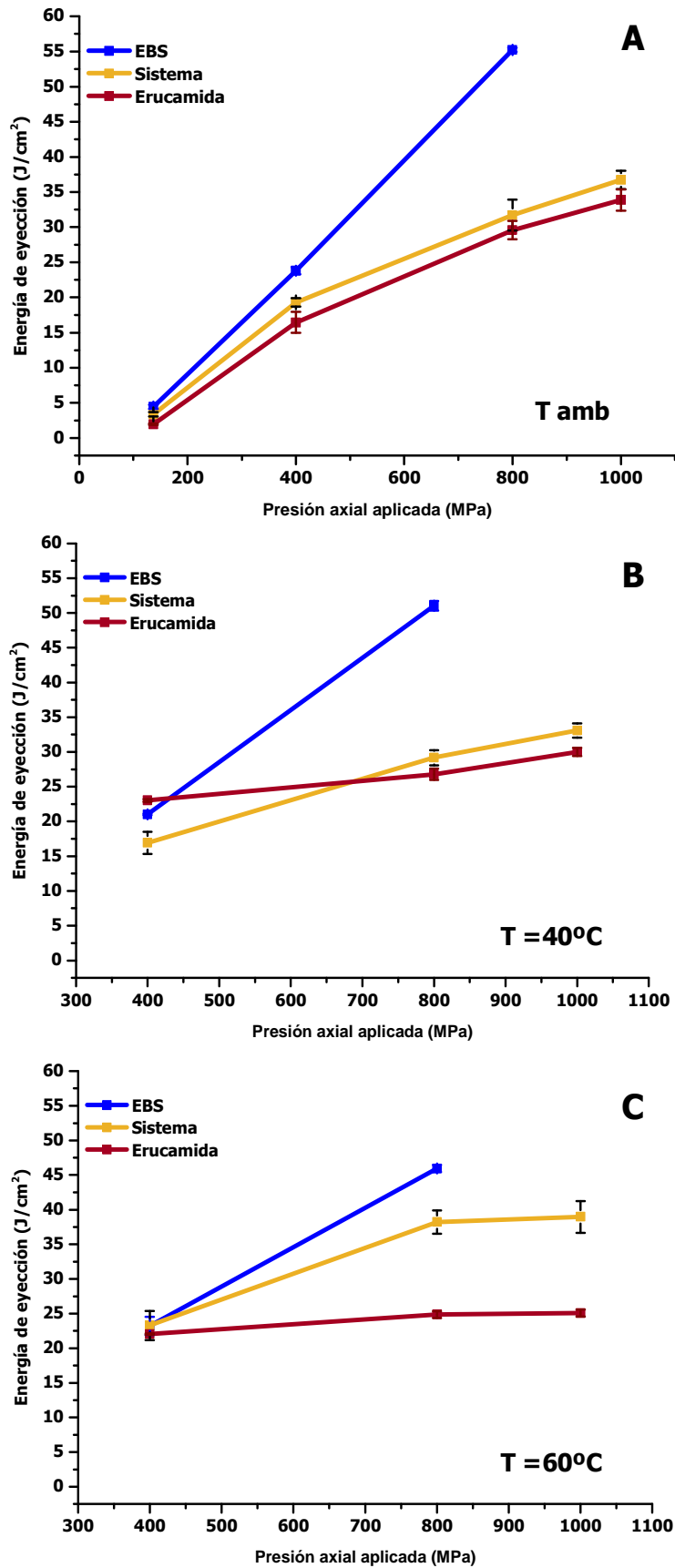


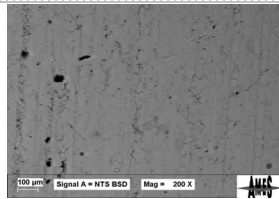
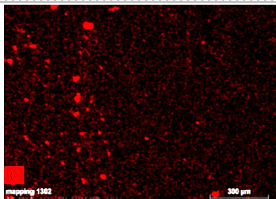
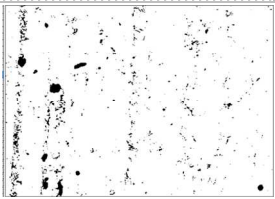
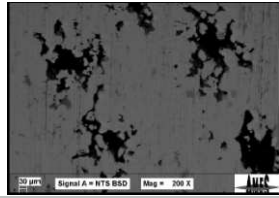
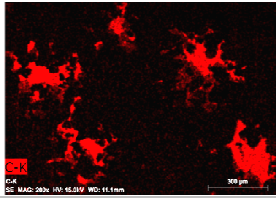
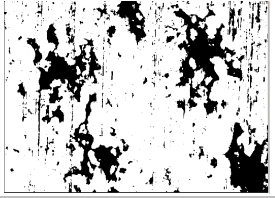
Figura 7.16 Energías de eyección de las mezclas de Fe con un 0,8% de lubricante (EBS, sistema lubricante-ligante y erucamida) a las diferentes condiciones de presión evaluadas y a las tres temperaturas ensayadas: A) T^a ambiente, B) a 40°C y C) a 60°C.

7.3.3 Análisis de la distribución del lubricante en la superficie radial de cada mezcla realizada

Se ha llevado a cabo un estudio de la distribución en superficie del lubricante (sistema lubricante-ligante) en las piezas anteriormente prensadas a 800 MPa a temperatura ambiente, con el objetivo de visualizar e interpretar los buenos resultados obtenidos de dicho lubricante en las propiedades de extracción de las piezas en verde.

En la Tabla 7.8 se muestra un ejemplo de una de las imágenes BSE y su tratamiento de imagen binario realizado en la superficie radial de las piezas en verde tanto de la mezcla de polvo de Fe con 0,6% de EBS como de la mezcla con 0,6% de sistema lubricante-ligante. Además se muestra un ejemplo de distribución de carbono realizados en cada pieza por la técnica de distribución de elementos por EDS y BSE y finalmente el % de área que cubre cada uno de los lubricantes estudiados en la superficie radial de las piezas pensadas.

Tabla 7.8 Micrografías BSE, distribución de C, análisis de imagen binario de las topografías BSE, y el % de distribución superficial de lubricante EBS y sistema lubricante-ligante en piezas prensadas a 800 MPa a T^a ambiente.

Fe + 0,8% lubricante	Micrografías BSE	Distribución de C	análisis de imagen	% área (σ)
EBS				7% 3,4
Sistema lubricante-ligante				20% 2,9

A simple vista, en la Tabla 7.8, se observa la gran diferencia de distribución superficial en ambos lubricantes comparados, tanto en las imágenes (BSE) como en las de distribución de C. El área superficial que cubre el sistema lubricante-ligante ha demostrado ser superior en un 13% a la mezcla con el lubricante convencional EBS hecho que concuerda con los resultados favorables en las propiedades de prensado y extracción ofrecidos por la adición de un 0,6% de sistema lubricante-ligante en polvo de base Fe.

Las partículas del lubricante EBS durante el prensado se mantienen fijas en el lugar dónde aleatoriamente cayeron durante la etapa de llenado de la matriz debido a su elevada resistencia a cizalla que provoca que las cadenas moleculares no deslicen unas con otras y migren con facilidad a la superficie. Las partículas que se observan en la micrografía BSE y en la distribución de carbono son aquellas partículas de EBS que aleatoriamente se encontraban en la interfaz pared de matriz-superficie radial de la pieza durante el compactado y mínimamente hacen su función de ayudar a eyectar la pieza. Contrariamente, el sistema lubricante-ligante, tal y como le sucedía a la erucamida, es capaz de deslizarse y exudar a la superficie radial de la pieza en verde que ha sido prensada y favorecer en mayor grado su expulsión.

7.4 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS BASE FE CON EL USO DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE

Teniendo en consideración las propiedades que ha mostrado tener el sistema lubricante-ligante (60EBS-30Eruc-10GMS) para su aplicación como lubricante en la tecnología PM, otra cuestión importante a valorar son los efectos de dicho sistema lubricante-ligante en las propiedades de la mezcla y de la pieza en verde. Para la realización de cada una de las mezclas se ha utilizado un mezclador Lödige laboratory Ploughshare de 5L para mejorar la homogeneidad de todos y cada uno de los elementos que componen las mezclas y favorecer la relación íntima entre las partículas de base Fe y los elementos de aleación (EA).

En la Figura 7.17 se detallan las estrategias de mezclado llevadas a cabo. Con el objetivo de evaluar las propiedades que aporta el sistema lubricante-ligante desarrollado en este capítulo a la mezcla en las distintas etapas de producción de piezas PM, se ha querido determinar la influencia que tiene dicho sistema en las propiedades evaluadas en función del modo en el que se ha añadido en la mezcla. La composición química de las mezclas ha sido de 1,5%Cu 0,5%Mo 4%Ni 0,8% grafito y el % restante Fe, con una adición de un 0,6% de material orgánico (EBS o sistema lubricante-ligante).

Las estrategias seguidas han sido:

- Uso del sistema como lubricante (mezcla 1): Adicionar el sistema lubricante-ligante micronizado al sistema metálico de la misma manera que se le añade el lubricante EBS a la mezcla de referencia.
- Uso como sistema lubricante-ligante (mezcla 2): Adicionar el sistema lubricante-ligante micronizado previamente con el Fe para distribuir perfectamente el lubricante y posteriormente añadir los EA e incrementar la temperatura hasta los 65-69°C, con el fin de que el GMS que forma parte del sistema, funda y ligue los EA con las partículas de base Fe. Finalmente se deja enfriar la mezcla antes de descargarla del mezclador.
- Uso como sistema lubricante-ligante añadiendo los componentes de la formulación desarrollada de forma individual (mezcla 3): Adicionar el 0,06% en peso de GMS micronizado con las partículas metálicas de Fe y mezclar durante 2 min a temperatura ambiente. Añadir los EA y mezclar a la vez que aumenta la temperatura entre 65-69°C, una vez alcanzada se mantiene constante durante 2 min de mezclado. Se deja enfriar la mezcla hasta alcanzar la temperatura de 40°C y se adiciona en frío el 0,18% de erucamida y el 0,36% de EBS y se mezcla todo durante 4 min. Los % en peso añadidos en dicha mezcla corresponden con las fracciones añadidas de cada material en el sistema lubricante-ligante desarrollado.

Durante el mezclado de las mezclas realizadas en caliente, la mezcla 2 y la mezcla 3, se usaron tanto las palas (300 rpm) como las cuchillas (3000 rpm) para aumentar la homogeneidad de cada uno de los componentes. En cambio al llegar a la temperatura de fusión del GMS, se desactivaron las cuchillas y solo se dejó la acción de las palas para el mezclado íntimo de los elementos.

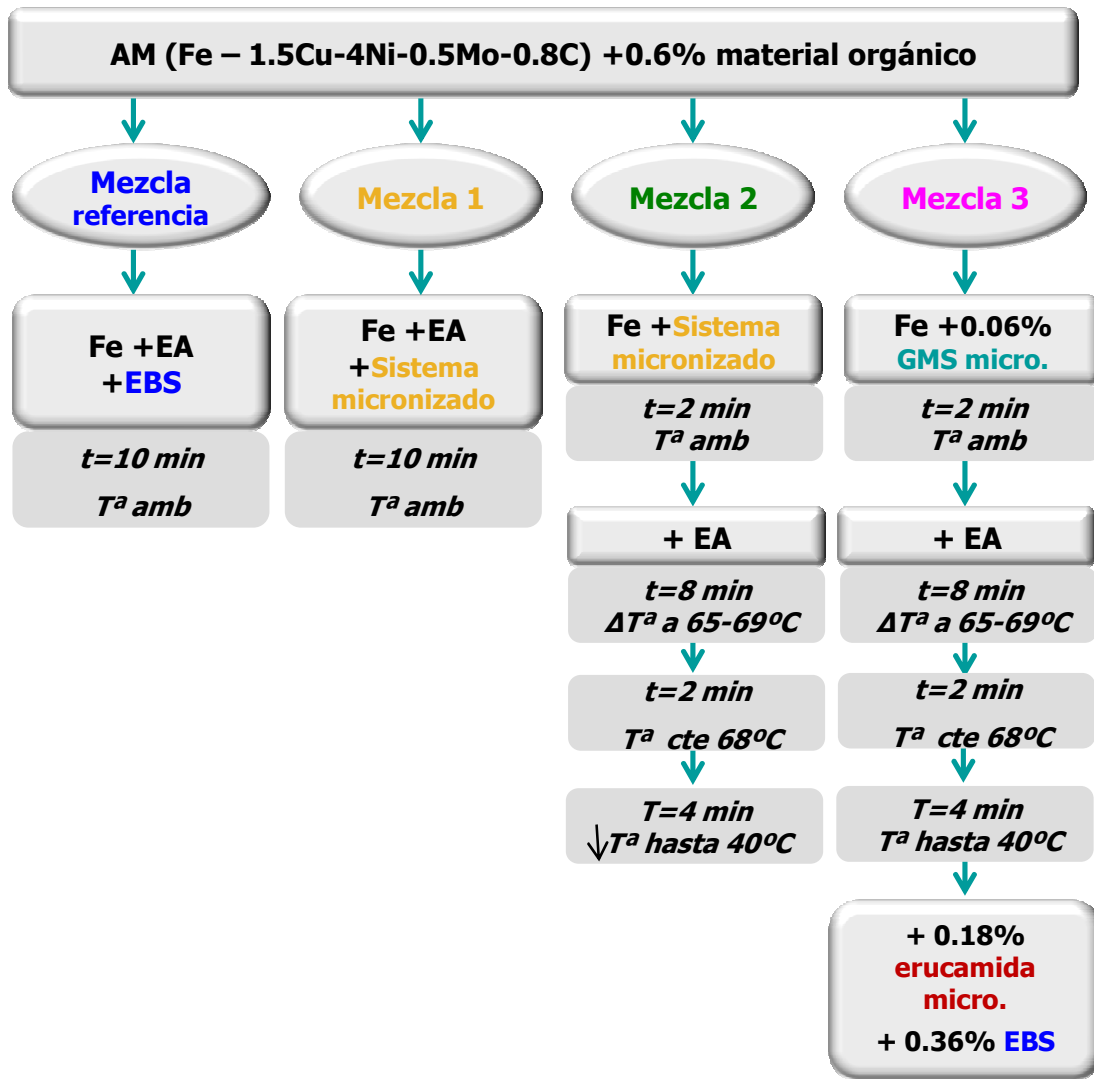


Figura 7.17 Esquema de las estrategias de mezclado llevadas a cabo en el mezclador Lödige para evaluar distintas formas de incorporación del sistema lubricante-ligante en comparación con la mezcla de referencia (dónde EA son los elementos de aleación).

En el gráfico radar de la Figura 7.18 se pueden observar las propiedades de la mezcla, tales como la fluidez determinada mediante el embudo Carney y la densidad aparente, así como la resistencia a la volatilización (*dusting resistance*) del elemento Ni y el C de las mezclas estudiadas. Además de las propiedades de la pieza en verde que presenta cada mezcla, como la compresibilidad (la densidad en verde alcanzada cuando la pieza se prensa a 600 MPa), la resistencia en verde (prensada a 600 MPa) y el comportamiento frente a la expulsión de las distintas mezclas prensadas a 600 MPa.

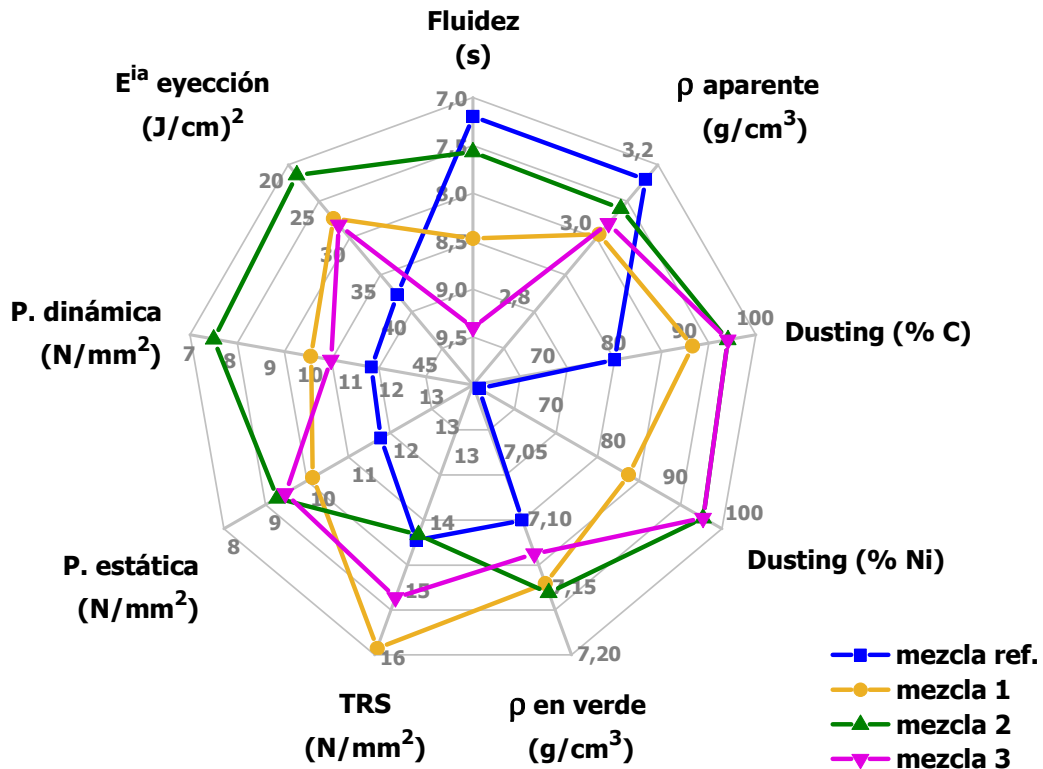


Figura 7.18 Gráfico radar de las propiedades de las mezclas metálicas (1,5%Cu 0,5%Mo 4%Ni 0,8% grafito + 0,6% material orgánico (EBS o sistema lubricante-ligante)) tales como fluidez, densidad aparente, resistencia del C y Ni al espolvoreamiento, compresibilidad, resistencia en verde y propiedades de extracción de la pieza en verde.

La fluidez es una característica física muy importante ya que afecta directamente a la tasa de producción de piezas realizadas mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. La elevada proporción de elementos de aleación presentes en la mezcla metálica base empleada (1,5%Cu 0,5%Mo 4%Ni 0,8%grafito) afecta en gran medida a la fluidez del material. Esto se debe al aumento en el área superficial específica de la mezcla causado por la adición de finas partículas de Ni y grafito, al elevado coeficiente de fricción interparticular provocado por el amplio rango de tamaños de partículas presentes en la mezcla, así como por las diferentes densidades que presentan cada uno de los elementos que constituye la mezcla [17].

Partiendo de la limitada fluidez que presenta el material metálico base, si además le añadimos otro elemento de naturaleza muy distinta como es el lubricante o ligante empeoraremos en mayor medida la capacidad de fluir de la mezcla. Y lo que observamos es que la mezcla de referencia con EBS como lubricante es la que mejor fluye de todas las mezclas evaluadas, con una tasa de fluidez de 7,2 s; seguida muy de cerca por la mezcla 2 con un valor de 7,6 s. En cambio la mezcla 1 y 3 han mostrado una peor fluidez con valores de 8,5 s y 9,4 s, respectivamente.

Este efecto negativo que presentan las mezclas que contienen el nuevo sistema lubricante-ligante desarrollado en la fluidez de las mezclas se debe a la elevada cohesividad que muestran las partículas de material orgánico entre ellas sobre todo por las moléculas de GMS. Por ello hay que llegar a un equilibrio entre el % de ligante añadido en mezcla para reducir potencialmente la segregación de los elementos de aleación sin ir en detrimento de la fluidez de la mezcla global. Sin embargo los resultados muestran que con un sistema optimizado es

posible reducir el contenido de material orgánico adicionado en mezcla y minimizar esta desventaja.

Las tres mezclas que contienen el sistema lubricante-ligante han ofrecido densidades aparente muy similares siendo $3,01 \text{ g/cm}^3$ para la mezcla 1, $3,08 \text{ g/cm}^3$ para la mezcla 2 y $3,04 \text{ g/cm}^3$ para la mezcla 3. En cambio la mezcla de referencia mostró una densidad aparente mayor, $3,16 \text{ g/cm}^3$. Esto puede ser causado por la diferente morfología de los lubricantes añadidos (Figura 7.1). El lubricante EBS muestra una forma de partícula más esférica y gracias a su superficie menos rugosa hace que las partículas se muevan más libremente creando espacios libres que ocupan partículas más pequeñas aumentando la relación masa/volumen. Contrariamente a las partículas en forma de escamas que tienden a formar puentes entre partículas evitando el movimiento y reordenamiento libre entre partículas como sucede al adicionar el sistema lubricante-ligante.

Tal y como se esperaba las mezclas 2 y 3, que han sido procesadas a la temperatura de fusión del compuesto añadido como ligante al sistema, el GMS, han dado los mejores resultados en cuanto a la resistencia a la volatilización del C y el Ni evaluada mediante el test de elutriación de ambas mezclas. En las dos mezclas la retención del C y el Ni ha dado unos valores del 96% y 97%, respectivamente. En cambio la mezcla 1, ha ofrecido valores inferiores de 91% para el C y 85% para el Ni. Aún así, ésta mezcla ha demostrado que el sistema lubricante-ligante ofrece un anclaje mayor de los elementos de aleación que en el caso de la mezcla con EBS como lubricante. Esto se debe a que la cera EBS se compone de dos largas cadenas hidrocarbonadas que le confieren una baja polaridad y eso influye en la ineficaz afinidad por las superficies del polvo metálico [18]. En cambio, si a la EBS se le añaden componentes con capacidades surfactantes como es el caso del GMS por sus dos grupos hidroxilos o la erucamida por su amida terminal (sistema lubricante-ligante), se consigue mejorar su afinidad por las partículas metálicas ya que dichos aditivos se interponen entre ambos [19, 20]. El grupo funcional amida y en mayor grado los grupos hidroxilos que forman parte de las cadenas moleculares de estos aditivos estudiados forman enlaces a través de las interacciones por puentes de hidrógeno con los hidroxilos presentes en la superficie de las partículas metálicas [20].

Las tres mezclas con el sistema lubricante-ligante, con su correspondiente tratamiento de mezclado realizado, han ofrecido mayor compresibilidad a 600 MPa, es decir han obtenido mayor densidad en verde que en el caso de la mezcla referencia. La mezcla 1 y 2 han presentado una compresibilidad mayor a $0,05 \text{ g/cm}^3$ y la mezcla 3 de $0,03 \text{ g/cm}^3$ con respecto a la mezcla de referencia.

En cuanto a la resistencia en verde (a 600 MPa), los resultados han sido parecidos en todas las mezclas. La mezcla 1 y 3 han ofrecido el valor de resistencia en verde mayor con un 16 N/mm^2 y 15 N/mm^2 , respectivamente. En cambio la mezcla 2 ha ofrecido la misma resistencia en verde que la de referencia con un valor de resistencia de 14 N/mm^2 .

Las propiedades de extracción de las tres mezclas con el sistema lubricante-ligante han demostrado una vez más ser superiores a la mezcla de referencia, siendo la mezcla 2 la que ofrece una mejora del 21% en la presión estática, del 34% en la presión dinámica y del 43% en la energía de eyección respecto a la mezcla de referencia.

Considerando las distintas resistencias a la volatilización que presentan los elementos finos añadidos en la mezcla como es el caso del níquel, así como el grafito debido a su menor densidad, se llevó a cabo un estudio de las cuatro mezclas usando el microscopio electrónico

de barrido (SEM). En la Figura 7.19 se muestran las micrografías de las cuatro mezclas estudiadas dónde se observa que en el caso de la mezcla de referencia (Figura 7.19 A) existe una gran cantidad de elementos de aleación, sobretodo el Ni y el grafito, disgregados sin estar ligados a las partículas de polvo base, hecho que corrobora la facilidad de los elementos de aleación a segregarse y volatilizar de la mezcla de la que forman parte y provocar cambios composicionales y cambios en las propiedades finales de las mezclas. En el caso de la mezcla 1 (Figura 7.19 B), este efecto se ve minimizado, aunque su micrografía muestra algunos elementos de aleación libres. En cambio las micrografías de la mezcla 2 (Figura 7.19 C) y la mezcla 3 (Figura 7.19 D) han mostrado ser mezclas bien ligadas ya que se detectan muy pocas partículas de níquel y grafito libres. Las partículas de Fe observadas, en ambas micrografías, están formando agregados con el resto de elementos de aleación de la mezcla. Por lo que se reafirma que gracias a la acción del ligante dichas mezclas presentan una buena retención de los elementos de aleación, esto es ventajoso porque se mostrarán unas propiedades prácticamente invariantes durante su manipulación y procesado, ya que evitara la segregación y la pérdida de elementos composicionales y darán lugar a una mayor homogeneidad de propiedades en todas y cada una de las piezas fabricadas con tales mezclas.

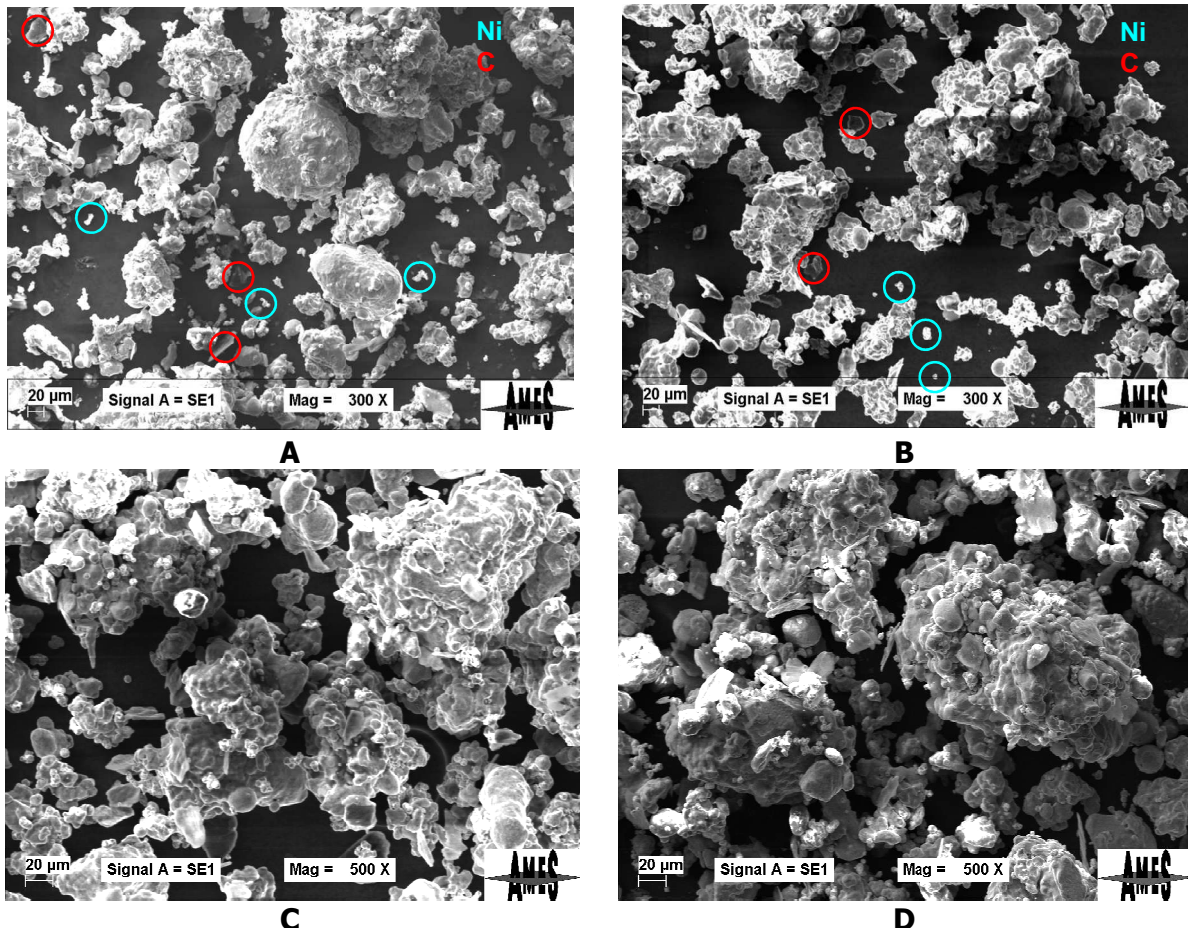
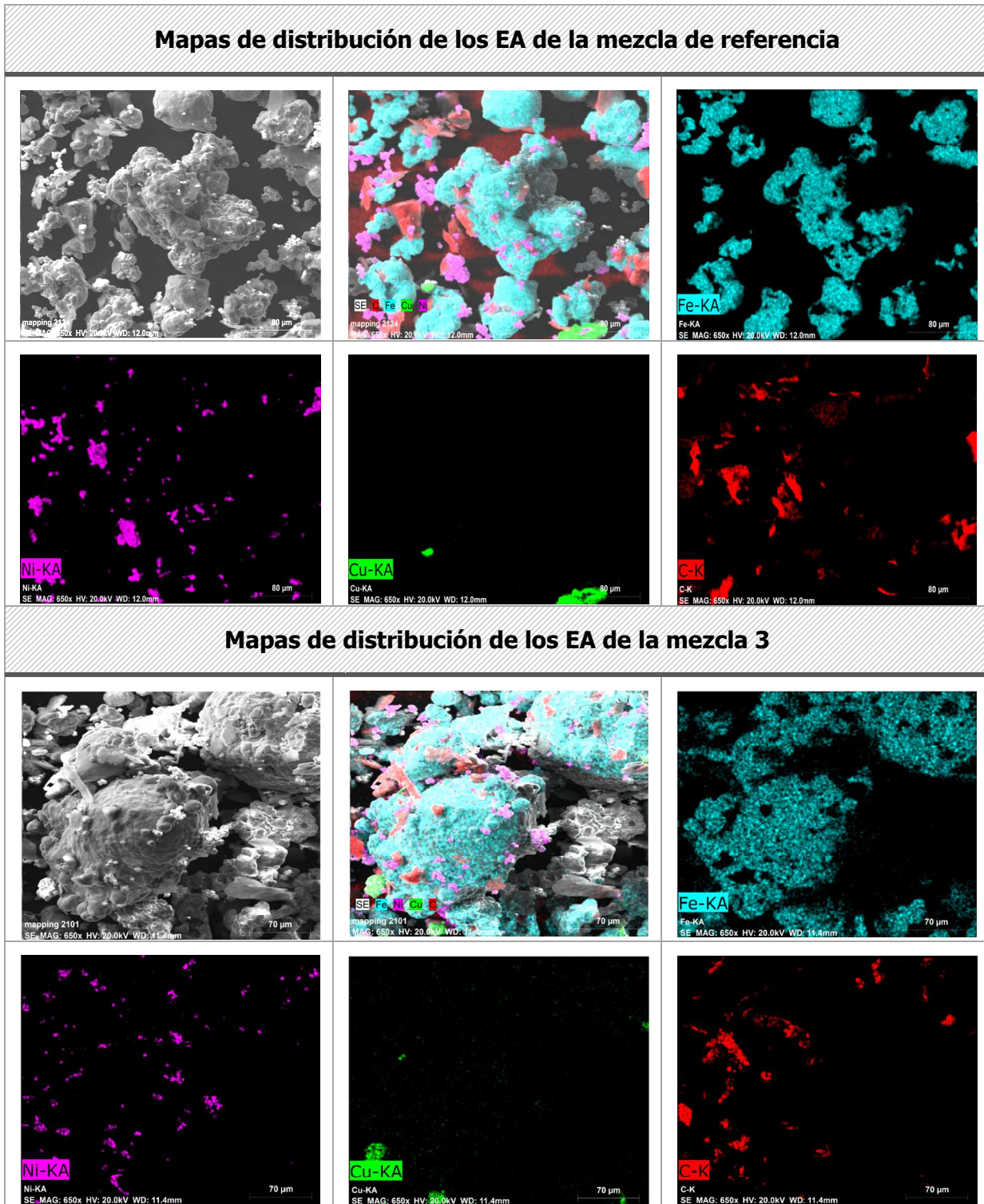


Figura 7.19 Micrografías SEM de las mezclas con composición química 1,5%Cu 4%Ni 0,5%Mo 0,8%grafito + 0,6% lubricante. A) con un 0,6%EBS, B) con el 0,6%sistema lubricante-ligante micronizado, C) con el 0,6% sistema lubricante-ligante micronizado añadido en caliente (65-69°C) y D) con el 0,6% sistema añadido componente por componente (10%GMS a 65-69°C + 30% erucamida y 60% EBS en frío.

Se ha llevado a cabo un estudio de la distribución de los elementos de aleación en las partículas de Fe de algunas de las mezclas estudiadas mediante mapas de distribución elemental mediante SEM. En la Tabla 7.9 se muestran dos mapas de distribución de los elementos Cu, Fe, Ni y C de la mezcla de referencia y la mezcla 3.

Tabla 7.9 Mapas de distribución de los elementos de aleación (EA): Ni, Cu, C y la base metálica Fe de la mezcla de referencia y la mezcla 3.



En el mapa de distribución de elementos de aleación de la mezcla de referencia se observa que muchas partículas de níquel y carbono (tanto de grafito como de lubricante) y alguna de Cu se encuentran aisladas sin estar adheridas a la partícula de Fe, como se ha mencionado anteriormente, debido a la falta de la acción de un ligante. Sí se detecta en la superficie de algunas partículas de Fe el anclaje de algunas partículas finas de níquel. Este efecto es debido al fino tamaño de partícula que presenta el polvo de Ni (3-6 μm) que se adhiere a las rugosidades superficiales de las partículas de Fe ya que su fuerza de adherencia (Fuerzas de Van der Waals) debido a su fino tamaño de partícula es superior a las fuerzas gravitacionales y es capaz de mantenerse unido a las partículas de Fe [21-23]. La magnitud de las fuerzas de Van der Waals aumenta cuanto mayor es la diferencia entre el tamaño de las dos partículas en contacto [24].

Contrariamente en el siguiente mapa de distribución de los elementos de aleación correspondiente a la mezcla 3, se observa el anclaje de las partículas de Ni y grafito alrededor de la superficie del Fe con una mayor distribución que en el caso anterior cometido por la acción del componente ligante (GMS) añadido en el sistema lubricante-ligante. Además también es capaz de fijar las partículas de Cu que presentan un mayor tamaño de partícula. Este efecto favorecerá a la obtención de un proceso homogéneo y repetitivo en todas las etapas de fabricación de piezas PM en las que se use este tipo de mezclas.

7.5 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL SISTEMA LUBRICANTE-LIGANTE

Teniendo en cuenta la favorable descomposición térmica que han ofrecido todos los componentes que conforman el sistema lubricante-ligante, observada en el capítulo 6 (apartado 6.4), se ha querido estudiar específicamente la descomposición térmica que presenta dicho sistema, mediante un análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas (TGA-MS).

En la Figura 7.20 se muestra la descomposición térmica del lubricante EBS, debido a que se trata del elemento mayoritario en la formulación del sistema. El sistema lubricante-ligante presenta su inicio de descomposición térmica un poco antes que el mostrado por la EBS, a los 250°C, y finaliza como la EBS alrededor de los 400°C, dejando un residuo muy pequeño y parecido al observado en el caso de la EBS. El hecho de que el sistema lubricante-ligante inicie antes que la EBS y además descomponga en dos etapas diferenciadas como lo demuestran los dos picos de la primera derivada del TG se debe a los aditivos que presenta el sistema, tanto por el aditivo de prensado, la erucamida, como por el aditivo ligante, el GMS.

En la Figura 7.21, se detallan las señales de mayor intensidad de los sub-productos volátiles de descomposición del sistema lubricante-ligante registradas por MS. Siguiendo la base de datos del NIST [25] se ha asignado cada señal (con su correspondiente relación m/z) a una especie volátil determinada (Tabla 6.6 Capítulo 6). En el caso del sistema lubricante-ligante ha mostrado las mismas cuatro señales procedentes de las diferentes especies con relación masa-carga (m/z) = 29, 41, 43 y 44, que en el caso de la EBS. Diferenciar que los picos que presentan cada una de las sub-especies procedentes de la eliminación del sistema lubricante-ligante son más amplios, debido a su descomposición hacia menores temperaturas. La diferencia entre ambos lubricantes reside en la cantidad de algunas de las especies emitidas. El sistema lubricante-ligante presenta una mayor emisión de sub-producto con $m/z=41$, que corresponde a radicales alilo (C_3H_5) o radicales isocianato de metilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), que la EBS. En

cambio la EBS presenta mayor emisión de la especie con $m/z=43$ (radical propilo, C_3H_7 o acetilo, C_2H_3O) así como de $m/z=44$, que corresponde con el CO_2 .

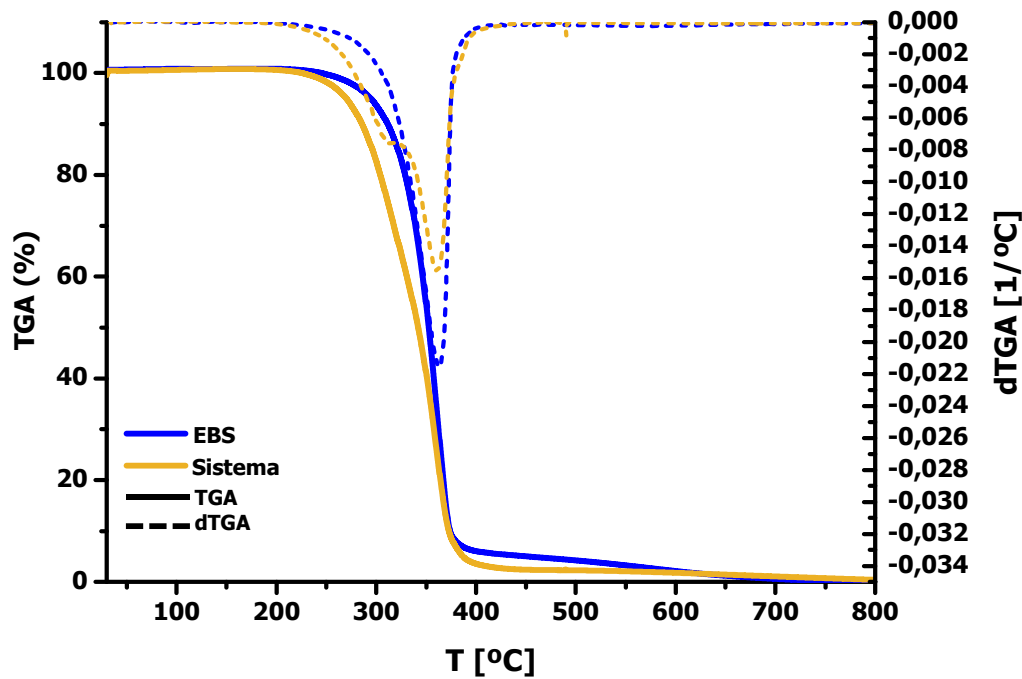


Figura 7.20 TGA, análisis térmico de la descomposición de los lubricantes EBS y el sistema lubricante-ligante, en atmósfera de $Ar+5\%H_2$, en un rango de temperaturas de $30-800^{\circ}C$ y a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}C/min$.

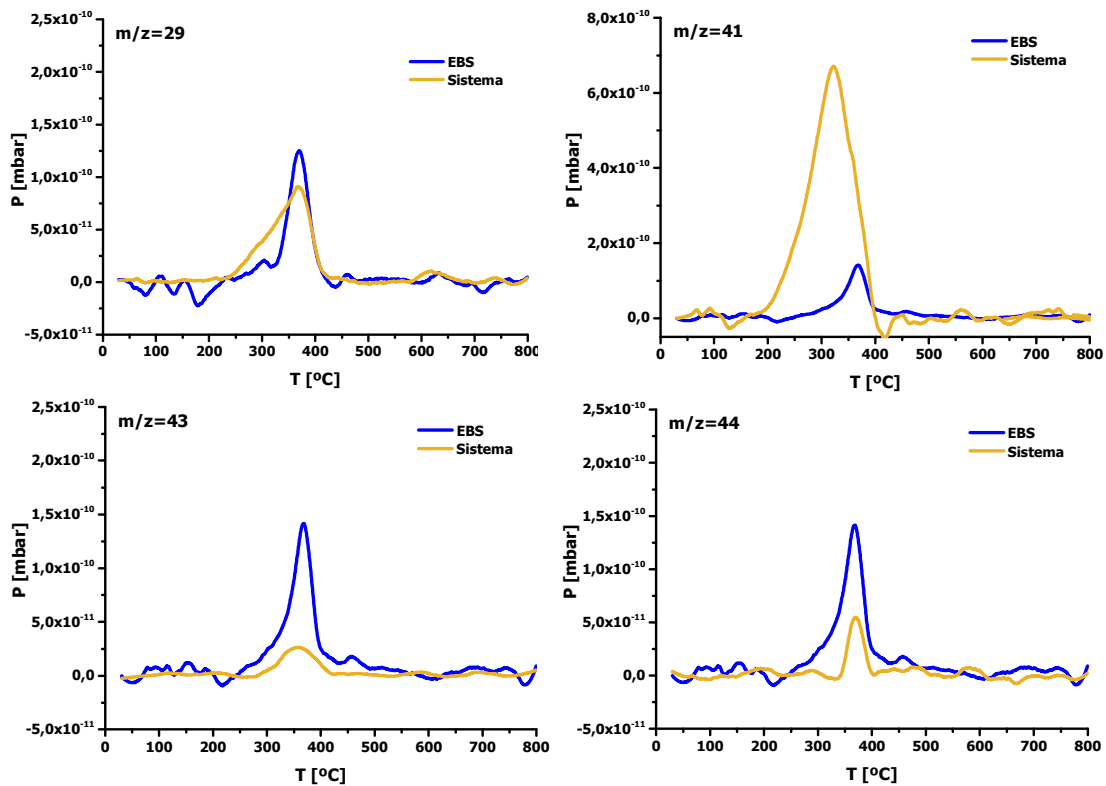


Figura 7.21 Señales obtenidas de las especies de descomposición de la eliminación del lubricante EBS y el sistema lubricante-ligante mediante espectrómetro de masas. Las imágenes superiores (de izquierda a derecha) corresponden a las señales m/z 29 y 41 y las imágenes inferiores (de izquierda a derecha) corresponden a las señales m/z 43 y 44.

7.6 PRESUPUESTO PARA LA FABRICACIÓN DEL LIGANTE GMS A ESCALA LABORATORIO

En este apartado se establecerán los costes totales, es decir, cada uno de los gastos que ocasionaría a la empresa la fabricación del nuevo ligante GMS desarrollado en la presente tesis. Se tendrán en cuenta todos los elementos que intervienen en la producción del material como la materia prima, la mano de obra, la amortización del equipo (depreciación), el agua y la energía consumida...etc.

El siguiente presupuesto se ha llevado a cabo para la producción de 1 kg de ligante obtenido en el laboratorio. En la Tabla 7.10 se observa el desglose de los costes provenientes de la materia prima, la amortización del equipo, la mano de obra y el consumo energético total.

El coste de las materias primas ha sido un tanto elevado (15,4 €) para la fabricación de 1 kg de producto. Pero se ha de tener en cuenta que se realiza a escala laboratorio y que el precio de las materias primas viene sujeto a la cantidad demandada al proveedor siendo el precio inversamente proporcional a la cantidad pedida.

Para el cálculo del coste de la amortización del equipo para la producción del kg de producto se ha tenido en cuenta que la vida útil de los equipos estimada en AMES S.A. es de 10 años y que el coste global del equipo de reacción del producto ha sido de 2123,3 €. Las horas de uso del equipo son alrededor de 10 horas para la obtención del kg de producto. Por convenio laboral de la empresa el cómputo de horas laborables en un año son 1750 horas; se ha obtenido un resultado de la amortización del equipo de 1,21 €/kg GMS.

En cuanto a la mano de obra del operario encargado de realizar y controlar la reacción del producto, se ha tenido en cuenta 2 horas efectivas desde el inicio del proceso que radican básicamente en la carga de materias primas, el control de temperatura y destilación del agua y el control de la progresión de la reacción mediante la toma de muestra. El coste de salario total del operario se ha fijado en 20 €/h. Por lo que la mano de obra ha sido de 40 € para 1 kg de producto.

Teniendo en cuenta el consumo energético en AMES S.A. y su coste, el consumo de potencia de cada uno de los dispositivos utilizados durante la reacción sabiendo que ésta ha implicado 8 h de consumo constante, se ha calculado el coste de la energía global que conlleva el proceso que resulta 0,42 €/kg de producto.

Finalmente, solo si es imprescindible se subcontrata (centro tecnológico LEITAT) el proceso secundario de reducción del tamaño de partícula del kg de producto fabricado es la etapa que incrementa mucho el precio global de la producción del producto, siendo de 400 €/kg. En estudios futuros, se debería investigar alternativas a este proceso o su optimización a nivel industrial.

El coste total de la fabricación a escala laboratorio de 1 kg de GMS interno es de 57 €, pero si se necesita usar el ligante en tamaño de partícula fina será inevitable dicha subcontratación externa, lo que incrementaría el coste de 1 kg de producto a 457 €.

Tabla 7.10 Coste total de la fabricación de 1 kg de ligante GMS a escala laboratorio.

Costes de materia prima (para 1 kg de GMS)			
Material	€/kg ó L ó botella	g ó L usados	Coste final (€)
Ácido esteárico (Hebron)	1350 €/Tn	800 g	1,08
Glicerina 2,5L (Panreac)	137,03 €/botella	208 ml	11,40
Ácido acético glacial 5L (Panreac)	59,50 €/botella	1,5 ml	0,02
Botella de N ₂ (Abelló Linde S.A.)	115 €/botella 50L (9,5 m ³ de N ₂)	0,5 L/min (240L en 8 h)	2,90
Coste subtotal			15,40 €
Costes de amortización de equipos y mano de obra			
Amortización del equipo de reacción del producto			1,21 €
Coste salario total de la mano de obra de 1 operario (2 h)			40 €
Coste subtotal			41,21 €
Costes del consumo energético			
Dispositivos	Consumo kW por dispositivo	Consumo total kWh	Coste final (€)
Motor agitador (Heidolph)	0,07 kW	0,56	0,05
Manta calefactora	0,5 kW	4,0	0,36
Termómetro de contacto	0,01 kW	0,08	0,007
Coste subtotal			0,42 €
Coste total de 1 kg de GMS			57 €

Una vez conocido el coste global de la fabricación a escala laboratorio de 1 kg de ligante GMS, se ha llevado a cabo un estudio del coste de las materias primas generado en la producción de una de las piezas más fabricada en AMES S.A. en función de la estrategia de mezclado y el tipo de polvo usado para su fabricación.

La pieza seleccionada se muestra en la Figura 7.22 tratándose de una palanca de fijación de la marcha atrás de un vehículo de alta gama. Es una pieza compleja y por tanto complicada de prensar ya que ha de llegar a densidades en verde de 6,9-7,1 g/cm³. Aunque el mayor problema aparece a la hora de expulsar la pieza ya que presenta una gran altura y a la vez esbeltez (elevada superficie de fricción), por lo que es necesario el uso de una elevada cantidad de lubricante en mezcla para reducir las fricciones entre la pared de la matriz y la

sección radial de la pieza. En este caso se usa estearato de Zn entre un 0,8-1,2 % en peso. Se trata además de una mezcla con un alto grado de elementos de aleación (~6,8% en peso). La composición química de la mezcla es de 1,5 %Cu 4% Ni 0,5% Mo 0,8% grafito además de contener un 0,5% de MnS, aditivo necesario para mecanizar la pieza después de su sinterización.



Figura 7.22 Palanca de fijación de la marcha atrás fabricada en AMES S.A.

El estudio de los costes de la materia prima de cada una de las estrategias o metodologías de mezclado llevadas a cabo se muestran en la Tabla 7.11. Teniendo en cuenta que se trata de una de las mezclas más complicadas de realizar por su alto contenido en elementos de aleación se llevan a cabo tres estrategias de mezclado diferentes que se emplean en la producción de dicha pieza, con el fin de evaluar el coste que implicaría en producción la incorporación del nuevo ligante GMS producido en el laboratorio. En el balance de costes no se tiene en cuenta el coste de micronización del ligante, ya que en la medida de lo posible se intentará evitar su requerimiento.

Estrategia 1: se basa en incorporar en la mezcla los elementos de aleación de manera elemental y para conseguir que se unan a las partículas de base Fe, evitando su pérdida o segregación por la manipulación de la mezcla se le añade el 0,1% en peso de ligante GMS (cantidad de ligante optimizada en la presente tesis).

Estrategia 2: basada en añadir como polvo base un Distaloy AE (Höganäs) el cual tiene predifundido en el polvo base Fe atomizado el 1,5% Cu 4%Ni y el 0,5%Mo. Este polvo suele tener un precio más elevado que el resto de polvos base Fe debido a su elevado coste de producción. Después se le añade el 0,1% de GMS, el 0,8% de grafito, el 0,5% MnS y el 0,8% de lubricante ZnSt.

Estrategia 3: el uso de una pre-mezcla fabricada y provista por Höganäs AB la cual presenta la composición química deseada para la pieza así como un 1,2% de ZnSt. Esta mezcla ha sido diseñada específicamente usando las tecnologías de mezclado y los productos orgánicos patentados por el proveedor.

Tabla 7.11 Costes de la materia prima en la fabricación de la mezcla base (1 Tn) para la producción de la pieza en estudio en función del método de mezclado seguido.

Estrategia 1: Mezclado elemental de todos los polvos + 0,1%GMS			
Materia prima	€/Tn	g usados	Coste final €
Polvo de Fe (Atomet 1001 de QMP)	855	343.750	293,9
Fe-0.85Mo (Astaloy 85 Mode Höganäs)	1.561	588.250	918,3
Cu (W-100M/A de Pometon)	5.694	15.000	85,4
Ni (tipo 123 de Inco)	11.130	40.000	445,2
Grafito (Tirmex E-PG-44 de Timcal)	2.199	8.000	17,6
MnS (Pometon)	8.850	5.000	44,3
0,8ZnSt (Hebron)	1.850	8.000	14,8
0,1 GMS (AMES S.A.)	57 €/kg	1.000	57
		Coste final	1876,5 €
Estrategia 2: Distaloy AE+(0,8%C +0,5%MnS) + 0,1%GMS			
Materia prima	€/Tn	g usados	Coste final €
Distaloy AE (Höganäs AB)	2.026	98.700	1.999,7
Grafito (Timcal)	2.199	8.000	17,6
MnS (Pometon)	8.850	5.000	44,3
0,8ZnSt (Hebron)	1.850	8.000	14,8
0,1GMS (AMES S.A.)	57 €/kg	1.000	57
		Coste final	2.133,5 €
Estrategia 3: Pre-mezcla 74.01.17 Premix (Höganäs AB)			
		Coste final (€/Tn)	2.276 €

Todos los costes de la materia prima evaluados se realizaron para la producción de 1 tonelada de mezcla. Debido a las fluctuaciones de los precios en el mercado de los polvos base en la PM, para la realización de la estimación del coste de cada una de las estrategias de mezclado

se ha tenido en cuenta los precios de todas las materias primas del último trimestre del año 2016.

La estrategia 1, tal y como se iba buscando, ha resultado ser la más económica para la fabricación de la pieza evaluada (sin tener en cuenta la micronización). Por lo que el uso del ligante sintetizado en la presente tesis puede reducir costes en la materia prima, evitando así el uso de polvos metálicos predifundidos o pre-mezclados ("ready-to-press"), como en la estrategia 2 y 3.

Teniendo en cuenta que en acciones futuras se prevé ir un paso más allá y presupuestar el coste global que implicaría la fabricación industrial del ligante desarrollado para su aplicación en el proceso tecnológico PM de AMES S.A.; es de esperar entonces que el coste de las estrategias 1 y 2 sea menor debido a la reducción de los precios de las materias primas y del coste de producción por el propio escalado industrial llegando a ser entonces más económico que el mostrado.

7.7 CONCLUSIONES PARCIALES

Se ha llevado a cabo el desarrollo, caracterización y aplicación de un nuevo sistema lubricante-ligante para la PM convencional que ha resultado ofrecer propiedades muy beneficiosas y favorables en prácticamente todas las etapas de fabricación de piezas metálicas base Fe. A continuación se resume cada una de las propiedades del sistema lubricante-ligante halladas:

I. Relativas a la formación y obtención del sistema lubricante-ligante:

- El desarrollo y obtención de un sistema orgánico bifuncional, que actúe como lubricante y como ligante a la vez, ha demostrado poseer grandes capacidades para ser usado en el proceso tecnológico de la PM convencional. La composición estudiada y seleccionada para la formulación específica del sistema lubricante-ligante, la cual ha sido **60% EBS + 30% erucamida + 10% GMS**, ha ofrecido buena compatibilidad entre sus componentes, gracias a que muestran parámetros de solubilidad muy parecidos, y por lo tanto se ha conseguido una mezcla homogénea entre los tres constituyentes.

II. Relativas al comportamiento intrínseco mostrado por el sistema lubricante-ligante:

- La adición de los diferentes componentes (erucamida y GMS) al lubricante EBS provocan un cambio significativo en las propiedades nanomecánicas ofrecidas por los estudios realizados mediante AFM. El sistema ha ofrecido valores más elevados del módulo de Young, la adhesión y la energía de disipación que en el caso del lubricante EBS puro. Debido al incremento en dichas propiedades, se puede decir que el sistema presenta una componente elástica, pero principalmente una componente viscosa por lo que parece que ofrece menor resistencia a ser deformado plásticamente que en el caso del lubricante EBS. Además la topografía de la superficie ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) del sistema ha presentado una texturización muy diferente a la EBS. A causa del efecto de la presión que se ejerce en las partículas del sistema lubricante-ligante durante su conformado (en un disco) provoca que las partículas deformen exfoliándose y formando láminas o placas entre ellas, en capas. En cambio, la EBS parece no deformar tan fácilmente ya que presenta una textura globular y esférica típica de las partículas de EBS iniciales.
- La específica formulación desarrollada para el sistema lubricante-ligante ha ofrecido un cambio en el comportamiento a compresión del material base (EBS). El sistema 60% EBS + 30% erucamida + 10% GMS ha mostrado buenas propiedades deslizantes al ejercer una presión axial de entre 20-40 kN. Esta fuerza de compresión axial provoca que el material supere su punto de cedencia y migre fuera de la cavidad de la matriz, donde está siendo prensado, condición indispensable en el proceso PM.
- Debido a la menor resistencia a cizalla presentada por el sistema lubricante-ligante que en el caso del lubricante EBS puro, se ha podido llevar a cabo el estudio reológico (en estado sólido) a diferentes velocidades de corte y a diferentes temperaturas para el sistema. La viscosidad del sistema ha ofrecido una reducción brusca a 60°C y a bajas velocidades de corte. En cambio al aumentar la velocidad de corte, el sistema mostró una viscosidad prácticamente constante a las tres temperaturas ensayadas

alcanzando un estado estacionario alrededor de los 5×10^6 Poises. Por lo que si extrapolamos lo observado en el comportamiento del sistema suponiendo que se mantenga la misma tendencia, al aumentar la velocidad de prensado de las piezas, la capacidad del sistema para fluir y migrar a las paredes de la pieza será similar al observado en el ensayo (a bajas velocidades de prensado). En cambio al fijar la velocidad de corte, el esfuerzo de corte (presión aplicada) necesaria para que el sistema venza su resistencia a cizalla y se deslice, disminuye bruscamente el aumentar la temperatura de prensado. De esto se deduce que el aumentar la temperatura de compactado será necesaria una menor presión de prensado para que el sistema lubricante-ligante logre deslizarse entre sus cadenas y se desplace a la superficie del compacto.

Teniendo en cuenta que la velocidad de prensado es difícilmente modificable en el proceso tecnológico pulvimetalúrgico, será necesario aumentar la temperatura del prensado para facilitar la evacuación del sistema lubricante-ligante a la superficie de la pieza.

III. Relativas a la interacción entre las partículas de Fe y las partículas del sistema lubricante-ligante:

Estudio del prensado uniaxial simple:

- La mezcla de Fe con un 0,8% en peso de sistema lubricante-ligante ha ofrecido un aumento en el coeficiente de deslizamiento con respecto a la mezcla con el 0,8% de lubricante EBS (alrededor del 7% más). De lo que se deduce que el sistema transmite mejor la presión desde el punzón superior a través del polvo hasta el punzón inferior que en el caso de la EBS. Esto implica que durante el prensado de polvo de Fe el sistema reduce en mayor grado la fricción surgida entre la pared de la matriz y la pared del compacto. Esta afirmación se corrobora por la reducción del coeficiente de fricción en la mezcla que contiene el sistema lubricante-ligante comparado con la que contiene EBS como lubricante en un 23%.
- La reducción a la mitad del contenido del sistema lubricante-ligante adicionado en la mezcla de Fe ha mostrado valores en cuanto a los coeficientes de deslizamiento y fricción ligeramente superiores que en la mezcla de Fe con doble cantidad de EBS, en cambio ha ofrecido valores muy similares en la energía de eyección de las piezas. Con la excepción de la mezcla prensada a la mayor presión de compactación evaluada (~ 900 MPa) que provoca una mayor densificación de la mezcla con 0,4% del sistema y por lo tanto un incremento de la energía de eyección de la mezcla. Por lo tanto a elevadas presiones de prensado, con la mitad de sistema lubricante-ligante en mezcla, es necesario aplicar una menor presión para alcanzar la densidad deseada. No obstante, la reducción a la mitad del sistema lubricante-ligante en la mezcla de polvo de Fe es excesiva, probablemente si se adicionara una cantidad intermedia como por ejemplo el 0,6% en peso, seguramente ofrecería mejores propiedades que el 0,8% de EBS tanto en la etapa de prensado como en la etapa de extracción de las piezas en verde.

Estudio de la extracción de las piezas en verde:

- En todas las condiciones de prensado llevadas a cabo en el estudio, tanto a las diferentes presiones de prensado ejercidas como a las temperaturas ensayadas, el sistema lubricante-ligante ha ofrecido mejores propiedades de extracción, tales como la presión de resistencia estática y dinámica, comparado con la mezcla que contenía EBS como lubricante. Incluso a la presión de prensado de 1000 MPa, el sistema lubricante-ligante ofreció propiedades de extracción parecidas a las mostradas por la erucamida (aditivo que demostró en el capítulo anterior presentar las mejores propiedades frente al prensado) en todas las condiciones de prensado del ensayo.
- El sistema (60% EBS + 30% erucamida + 10% GMS) mostró energías de eyección idénticas a las ofrecidas por la erucamida a T^a ambiente y a 40°C. En cambio a 60°C el sistema presentó un aumento en la energía de eyección de alrededor de 14 J/cm² respecto a la erucamida, tanto a 800 MPa como a 1000 MPa.
- La distribución superficial ofrecida por el sistema lubricante-ligante en la sección radial de las piezas prensadas en verde a 800 MPa a T^a ambiente mostraron coherencia con las propiedades óptimas ofrecidas por el sistema frente a la extracción de las piezas. El área superficial cubierto por el sistema lubricante-ligante en las piezas en verde ha ofrecido un valor superior al 13% que en el caso de las piezas que contenían EBS como lubricante.

IV. Relativas a la interacción del sistema lubricante-ligante en las propiedades de la mezcla y las de la pieza en verde en una mezcla convencional:

- El sistema lubricante-ligante utilizado en las diferentes formas en las que se ha aplicado a la mezcla convencional (1,5% Cu 4% Ni 0,5% Mo 0,8% grafito) han mostrado una elevada capacidad de retención de los elementos de aleación que presentan tamaños de partícula muy pequeños y los que presentan baja densidad, como el Ni y el grafito. Este efecto ha sido confirmado en el estudio de las mezclas mediante las micrografías de SEM y los mapas de distribución composicional, donde las partículas de Fe formaban agregados debido a la adhesión de los diferentes elementos de aleación gracias a la ayuda del sistema lubricante-ligante. También las mezclas con el sistema ofrecieron buena compresibilidad y resistencia en verde, ésta última propiedad sobre todo en las mezclas en las que se procesaron elevando la temperatura. Y como se ha visto con anterioridad, además ofrecieron competitivas propiedades de extracción de las piezas en verde. El punto débil de las mezclas con el sistema lubricante-ligante fue su capacidad para fluir, ofreciendo una menor velocidad de flujo en todas ellas comparadas con la fluidez mostrada por la mezcla que contenía EBS. La optimización de esta propiedad quedará para trabajos futuros.

V. Relativas a la descomposición térmica del sistema lubricante-ligante.

- La descomposición térmica del sistema en las condiciones del estudio ha mostrado un rango de descomposición (250-400°C) muy parecido al del lubricante más limpio, la EBS. Aunque debido a la adición de un 40% de aditivos al componente base, la descomposición inicia unos 25°C antes que el material base (EBS). La descomposición tiene lugar en dos etapas diferenciadas, debido al mismo motivo, la primera etapa se debe a la eliminación principalmente de los aditivos y la segunda etapa a la eliminación completa de la EBS. Otro aspecto que le hacen un buen candidato como lubricante fácil de eliminar, es el bajo contenido residual que mostró al final de su descomposición completa. Los sub-productos volátiles emitidos durante la eliminación del sistema fueron muy parecidos a los mostrados por el lubricante EBS, aunque en diferentes proporciones.

Por consiguiente se puede concluir que el sistema lubricante-ligante además de presentar favorables propiedades lubricativas también ofrece una beneficiosa eliminación térmica para el sinterizado de piezas en la tecnología PM ofreciendo un ciclo de descomposición térmica corto, limpio y a tempranas temperaturas favoreciendo la óptima sinterización de la pieza metálica.

7.8 REFERENCIAS

1. L. Tremblay, J. Danaher, F. Chagnon and Y. Thomas, *Development of Enhanced Green Strength Lubricating Systems for Green Machining*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2002 (12): pp. 12-123.
2. F.J. Semel and S. Luk, *Method for preparing binder-treated metallurgical powders containing an organic lubricant*, US 5256185 A, Hoeganaes Corporation, 1993.
3. J. Capus, *The new benefits of binder lubricants*. Metal Powder Report, 2011. vol. 66 (6): pp. 11-15.
4. A.I. Lawrence, S.H. Luk and J.A. Hamill, *A performance comparison of current P/M lubricants and routes to improvement*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials--1997., 1997. vol. 1: pp. 4.
5. Y. Thomas, K.C. Cole and L. Tremblay, *Complexable Polymeric Binder-Lubricant Blends*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2001 (3): pp. 3-20.
6. L. Tremblay, F. Chagnon and Y. Thomas, *Enhancing green strength of P/M materials*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2001 (3): pp. 3-129.
7. U.F. Engstrom, *Homogeneous iron based powder mixtures free of segregation*, US 4,483,905 A, Höganäs AB, 1984.

8. C. Rauwendaal, *Mixing in polymer processing*. Vol. 23. 1991: CRC Press.
9. G. Wypych, *Handbook of antiblocking, release, and slip additives*. 3rd Edition ed. 2014, Toronto: ChemTec Publishing. 344.
10. R.F. Grossman and J.T. Lutz Jr, *Polymer modifiers and additives*. 2000: CRC press.
11. J. McCall and J. Blachford. *Thermal and mechanical properties of EBS wax*. in *World congress on powder metallurgy & particulate materials: PowderMet 2011* 2011. San Francisco.
12. M. Sánchez Cabezudo, *Influencia de la adición de poliacetato de vinilo y nanopartículas de silicato en el comportamiento de un termoestable epoxídico*, in *Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas*. 2012, Facultad de Ciencias.
13. S. Magonov, M. Surtchev, S. Belikov, I. Malovichko and S. Leesment, *Quantitative nanomechanical measurements in Hybrid mode atomic force microscopy*. NT-MDT Application note 090, 2015.
14. H. Fischer, H. Stadler and N. Erina, *Quantitative temperature depending mapping of mechanical properties of bitumen at the nanoscale using the AFM operated with PeakForce Tapping™ mode*. *Journal of microscopy*, 2013. vol. 250 (3): pp. 210-217.
15. S. Turenne, C. Godère and Y. Thomas, *Evaluation of friction conditions in powder compaction for admixed and die wall lubrication*. *Powder metallurgy*, 1999. vol. 42 (3): pp. 263-268.
16. Y. Taniguchi, R. Fujii and K. Kodama. *Die Wall Lubrication Behaviour of Internal Lubricant Powders in Uniaxial Iron Powder Compaction with DLC Coated Die*. in *Euro PM2012 Congress & Exhibition* 2012. Basilea, Suiza.
17. J.W. Carson and B.H. Pittenger, *Bulk properties of powders*, in *ASM Handbook: Powder Metal Technologies and Applications*, D. Madan and H. Seanderow, Editors. 1998, ASM International. p. 287-301.
18. J.A. Schey, *Tribology in metalworking: friction, lubrication, and wear*. 1984: Springer.
19. T. Kadomura, *Granulated powder and method for producing granulated powder*, Google Patents, 2011.
20. I. Robb, *"Adsorption" Comprehensive polymer science 2*. Vol. 2. 1989: Pergamon Press. 733-754.
21. T. Ono, Y. Ozaki and T. Kawano, *Iron-based powder for powder metallurgy*, US9352393 B2, Jfe Steel Corporation, 2016.

22. J. Tomas and S. Kleinschmidt, *Improvement of flowability of fine cohesive powders by flow additives*. Chemical engineering & technology, 2009. vol. 32 (10): pp. 1470.
23. W. Eisen, B. Ferguson, R. German, R. Iacocca, P. Lee, D. Madan, K. Moyer, H. Sanderow and Y. Trudel, *Powder metal technologies and applications*. ASM Handbook, ed. A. international. Vol. 7. 1998.
24. S. St-Laurent, C. Gelin, Y. Thomas and L. Azzi, *Using Binder-Treatment Technology for High Performance Steel Powder Mixes*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2005, 2005: pp. 110-123.
25. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. NIST Mass Spectrometry Database.

Capítulo 8

CONCLUSIONES

En el contexto de los materiales orgánicos usados en pulvimetalurgia en el que se enmarca la presente tesis doctoral, el desarrollo, la caracterización y la adecuación tanto del ligante como del lubricante resulta una de las principales estrategias de avance en la tecnología pulvimetalúrgica de prensado y sinterizado (convencionalmente conocida como "press and sinter").

Esta investigación ha contribuido a ampliar los conocimientos sobre la interacción de ambos materiales orgánicos en las propiedades de la mezcla y de la pieza en verde una vez optimizada la estrategia de incorporación de los mismos en la etapa de mezclado. Los resultados obtenidos de estos estudios han permitido dar una respuesta satisfactoria a los diversos requerimientos, sean estos de propiedades intrínsecas o de funcionamiento del material durante el procesado pulvimetalúrgico, lo que ha permitido seleccionar, sintetizar y caracterizar un ligante adecuado y propio como ha sido el mono-estearato de glicerol. Además se ha conseguido establecer un protocolo de caracterización de la capacidad lubricativa que muestran los diferentes lubricantes evaluados, tanto los comúnmente usados como los más novedosos seleccionados en la presente investigación, logrando obtener una metodología muy útil en la comparación de propiedades lubricativas entre distintos materiales destinados a favorecer la etapa de compactación de piezas pulvimetalúrgicas de base hierro. Finalmente el compendio de todos los resultados propicios obtenidos a lo largo de la evaluación y caracterización de ambos materiales orgánicos indispensables en el proceso pulvimetalúrgico han contribuido y ayudado al diseño de una formulación específica de un sistema lubricante-ligante propio y adecuado para el conjunto de etapas del conformado de una pieza, desde el mezclado hasta el sinterizado de la misma.

Las conclusiones derivadas de esta investigación son las siguientes:

- Se ha establecido que el componente orgánico que actúa como ligante en el procesado de piezas PM, ha de mostrar características fisicoquímicas específicas para su buen funcionamiento en mezcla tales como:
 - presentar un estado de agregación sólido a temperatura ambiente,
 - tener un punto de fusión superior a 60°C
 - presentar una estructura molecular anfifílica
 - poseer una acidez reducida para evitar en mayor medida la interacción desfavorable con aditivos, y más en concreto con el aditivo de mecanizado, MnS durante la etapa de sinterización.
- Asimismo se ha logrado constituir una estrategia en la incorporación del ligante en mezcla cuyos requisitos se han basado en la incorporación del producto de manera temprana junto con el polvo metálico para posteriormente adicionar el lubricante. También se ha determinado que la cantidad de dicho producto no supere el 0,1% en peso en mezcla.

Todo ello ha contribuido a la optimización de la funcionalidad del producto orgánico así como a garantizar las propiedades de la mezcla, tales como la fluidez y la densidad aparente.

- El amplio conocimiento surgido en la adecuación del ligante en mezcla así como la acotación y distinción específica de los requisitos y características fundamentales que ha de cumplir ha promovido el desarrollo y la síntesis de un ligante propio, a escala laboratorio, el mono-estearato de glicerol (GMS) cuyas propiedades fisicoquímicas se

han podido controlar, caracterizar y adecuar para finalmente ofrecer una correcta y prometedora funcionalidad para su aplicación en mezclas PM.

- La metodología sucesiva llevada a cabo en la evaluación y caracterización de las diferentes propiedades que muestran distintos lubricantes PM en cada una de las etapas del procesado de piezas, es decir, en el mezclado, el compactado y en el sinterizado (en la etapa de delubricación) se ha instaurado como muy adecuada para la caracterización y comparación de productos lubricantes. Dicho protocolo se ha centralizado en la caracterización de la capacidad lubricativa mostrada por diferentes lubricantes PM, tanto en sus propiedades intrínsecas como en su interacción con el polvo metálico durante la etapa de compactación. Bajo las premisas anteriormente citadas; la erucamida ha destacado como un excelente lubricante con un gran potencial para el proceso PM. La erucamida ha revelado una baja resistencia a cizalla (bajo punto de cedencia) lo que comporta en una favorable migración del material a la superficie de la pieza en verde (a presiones de compactación intermedias, entre 400-600 MPa), reduciendo las fuerzas de fricción generadas entre la pieza en verde y la pared de la matriz durante el prensado y finalmente ayudando a reducir la energía de expulsión de dicha pieza de la matriz al exterior. Incluso las potenciales propiedades lubricativas presentadas por la erucamida en el presente trabajo ofrecen la posibilidad de reducir la cantidad adicionada del mismo en mezcla sin alterar en gran medida su función como lubricante.
- Los prometedores resultados obtenidos del estudio individual de sendos materiales orgánicos, tanto el lubricante como el ligante, han proporcionado y facilitado el diseño de una composición específica de un único sistema orgánico optimizado para ofrecer la bifuncionalidad de ambos productos, por lo que se trata de un sistema lubricante-ligante. La formulación del sistema que ha ofrecido mejores propiedades globales ha sido el 60%EBS+30%erucamida+10%GMS, presentando una mezcla homogénea entre sus tres componentes, además de un comportamiento más viscoplástico, lo que contribuye a una mayor migración del sistema a la superficie de la pieza durante el prensado así como a la reducción de la fricción ocasionada en dicha etapa que conlleva una reducción de la energía necesaria en la eyección de las piezas respecto al uso de lubricantes convencionales. Todos los valores obtenidos para la matriz de propiedades evaluadas han sido mejores, a excepción de la fluidez, que los obtenidos por los sistemas tradicionales. Asimismo su descomposición térmica ha sido muy similar a la EBS, el lubricante PM más limpio por excelencia.

Conjuntamente, este trabajo demuestra la viabilidad y posibilidad de diseñar “a la carta” los materiales orgánicos óptimos para su uso en el proceso PM así como la cantidad a adicionar ideal en función de las propiedades que ha de cumplir finalmente la pieza. En definitiva, supone un avance en el conocimiento, la adecuación e incluso mejora en el procesado de piezas de aceros sinterizados actuales.

Capítulo 9

ACCIONES FUTURAS

El presente trabajo y las conclusiones obtenidas abren nuevas líneas de investigación, por lo que se plantean las siguientes directrices como posibles trabajos futuros:

- **Evaluar la influencia del tamaño y la distribución de partícula de los lubricantes en el procesado global de las piezas sinterizadas.** Debido a la dificultad en la transformación y reducción del tamaño de partícula de estos productos orgánicos tan blandos y con puntos de fusión relativamente bajos en el presente trabajo se ha intentado obtener el menor tamaño de partícula posible de los lubricantes formulados incluso que se asemejaran en la medida de lo posible a los tamaños de partícula de los lubricantes comerciales empleados. Por ello sería interesante evaluar el efecto que ofrece el tamaño de partícula de los lubricantes PM en el conjunto de propiedades de la mezcla de polvo metálico en cada una de las etapas evaluadas del proceso.
- **Mejora de la fluidez de las mezclas metálicas a las que se incorporan los productos orgánicos seleccionados en la presente tesis.** Una de las propiedades imprescindibles que ha de cumplir una mezcla de polvo metálico con todos sus aditivos adicionados en el proceso pulvimetalúrgico es la correcta fluidez de la misma para alcanzar altos niveles de productividad así como evitar cambios de propiedades físicas y dimensionales en las piezas debido a un incorrecto llenado de la matriz. Esta propiedad se ha visto mermada con el uso de la mayoría de los materiales orgánicos formulados y sintetizados en el presente trabajo. Por ello sería recomendable realizar estudios de adecuación de la cantidad de material orgánico a añadir en mezcla para alcanzar un equilibrio entre la fluidez de la mezcla y el % de material orgánico a añadir o incluso optimizar la adición de un agente fluidificante (como nanopartículas de óxidos metálicos) en los materiales orgánicos adicionados a la composición metálica seleccionada.
- **Estudio de la reducción de la cantidad de sistema lubricante-ligante formulado en un 0,6% en peso en las propiedades de las piezas en el prensado uniaxial.** El sistema lubricante-ligante ha ofrecido prometedores resultados en la reducción de la fricción entre partículas así como de la pared de la matriz con la pieza en verde, además de contribuir en la reducción de la energía necesaria para expulsar las piezas, en el ciclo de compactación del polvo de hierro. Se comprobó que la reducción del sistema al 0,4% (a la mitad de lo inicialmente añadido) adicionado en mezcla no conseguía ofrecer optimas propiedades de prensado a las piezas, por lo que sería necesario evaluar el conjunto de propiedades de prensado con un 0,6% en peso del sistema lubricante-ligante.
- **Implementación de los materiales orgánicos investigados en la presente tesis en línea de producción según las especificaciones de procesado de las piezas.** Una de las cuestiones pendientes y que ofrecerá valor añadido a la presente tesis será la optimización y acondicionamiento de los diferentes materiales orgánicos (lubricante, ligante o sistema lubricante-ligante) desarrollados en esta tesis doctoral a la línea de producción de manera selectiva y examinando minuciosamente las especificaciones y requerimientos establecidos en la producción de cada una de las piezas seleccionadas con el fin de asegurar la adecuación de estos materiales.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Congreso: V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia

Fecha y lugar: Julio 2015, Girona (España)

Título: Optimización de las etapas de mezclado en la PM convencional

Autores: C. Artieda-Guzmán, J.A. Calero-Martínez, N. Llorca-Isern

Participación: Oral

Resumen

Una de las etapas más exigentes e importantes en la PM convencional es la fase de mezclado. El mezclado tiene como finalidad lograr un producto uniformemente combinado de todos aquellos componentes adicionados, para asegurar la calidad y la reproducibilidad de las propiedades de la pieza final prensada. Con el objetivo de optimizar el método de adición de cada uno de los componentes de la mezcla se ha realizado un estudio detallado de esta etapa. En el proceso de mezclado de polvos ocurren dos procesos simultáneos y a la vez competitivos, el mezclado y la segregación. La segregación es comúnmente causada por la diferencia de densidades entre polvos metálicos y no metálicos así como por la distribución de tamaños de partícula entre los diferentes componentes. Esta segregación va en detrimento de las propiedades de las mezclas como la fluencia y la densidad aparente y también en la uniformidad de las piezas prensadas. El presente estudio investiga la optimización de las etapas del proceso de mezclado cuando se lleva a cabo la adición de diferentes ligantes.



Congreso: EuroPM 2015: Congress & Exhibition

Fecha y lugar: Octubre 2015, Reims (Francia)

Título: Characterization of the physical properties and performance of different solid lubricants used to enhance the PM process

Autores: C. Artieda-Guzmán, J.A. Calero-Martínez, N. Llorca-Isern

Participación: Oral

Abstract

The crucial role of solid state lubricants in the production of powder metallurgical parts is well-known, and the choice of lubricant can significantly affect the pressing and handling characteristics of a powder blend. In this study, the ability of a number of different lubricants to improve the characteristics of a powder mix such as flow rate, dusting resistance and green strength after pressing was investigated. Dusting resistance was evaluated as an indicator of the ability to bond or "glue" the finer alloying elements in order to avoid segregation from the mix during transport, storage, or handling. In parallel with this, the fundamental properties of the lubricants, such as their viscoelasticity and the variation of their frictional behaviour were

studied using techniques including AFM (Atomic Force Microscopy) in order to relate them to the lubrication performance displayed during ejection of a compact from a die.

