



Titulació:

Grado en Ingeniería en Vehículos Aeroespaciales

Alumno:

Antoni Dolz Ripollés

Enunciado TFG:

Estudio de la tecnología de Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS)
y caracterización metalúrgica de las piezas obtenidas

Director del TFG:

José Antonio Ortiz Marzo

Codirectora del TFG:

M. Núria Salán Ballesteros

Convocatoria de entrega del TFG:

Convocatoria ordinaria (Junio 2019)

Contenido de este documento:

MEMORIA

AGRADECIMIENTOS

Mediante estas líneas deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de una u otra manera han estado relacionados y han colaborado en el desarrollo del presente trabajo.

Antes de todo quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores del Trabajo Fin de Grado, los profesores José Antonio Ortiz Marzo y Núria Salán Ballesteros, por la orientación y guía que me han ido ofreciendo a lo largo de esta investigación, por los numerosos consejos y por todo lo que me han enseñado.

Agradecer también la ayuda de mis compañeros de trabajo en el departamento de Investigación en AMES PM Tech Center y, en especial, al Dr. José Antonio Calero por brindarme la oportunidad para realizar esta investigación y a David López por enseñarme, instruirme y acompañarme en todo lo necesario para realizar satisfactoriamente el estudio.

Desearía también recordar al personal de la Universitat Politècnica de Catalunya, que me ha permitido finalizar satisfactoriamente este trabajo. En concreto, quisiera agradecer al profesor Ignacio Candela por su ayuda en los distintos ensayos realizados en el laboratorio, y al resto de profesores que de un modo u otro contribuyeron a poder realizar dichos ensayos.

Mi agradecimiento final, y no por ello menos importante, a mi familia, en particular a mis padres, Antonio y Lourdes por su apoyo incondicional y a mis hermanos Bernat, Montserrat y Pau por su comprensión y paciencia.

Muchas gracias también a todos los que no he mencionado, y que de algún modo me han ayudado a finalizar este trabajo.

LISTADO DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

- **DMC:** Compacto Magnético Dinámico (*Dynamic Magnetic Compact*)
- **ECAS:** Sinterización por Corriente Eléctrica Activada / Asistida (*Electrical Current Activated/Assisted Sintering*)
- **EDC:** Compactación por Descarga Eléctrica (*Electrical Discharge Compaction*)
- **EDS:** Sinterización por Descarga Eléctrica (*Electrical Discharge Sintering*)
- **EEDS:** Sinterización Ambiental por Descarga Eléctrica (*Environmental Electro Discharge Sintering*)
- **EFFIPRO:** Proceso de Fabricación Eficiente de Energía de Materiales de Ingeniería (*Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials*)
- **EPMA:** Micro-Analizador de Rayos X de Sonda Electrónica (*Electron Probe X-ray Micro-Analyser*)
- **ERS:** Sinterizado / Sinterización por Resistencia Eléctrica (*Electrical Resistance Sintering*)
- **FAST:** Tecnologías de Sinterización Asistida por Campo (*Field Assisted Sintering Technologies*)
- **FASTRAM:** Mejora de los Procesos de Sinterización FAST para la Sustitución de Materiales Críticos: W y Co (*Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co*)
- **GIXRD:** Incidencia Rasante de Difracción de Rayos-X (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*)
- **HECAST:** Tecnología Híbrida de Sinterización Asistida por Corriente Eléctrica (*Hybrid Electrical Current Assisted Sintering Technology*)
- **HEHR:** Procesamiento Indirecto de Alta Energía y Alta Velocidad (*indirect High Energy, High Rate processing*)
- **HP:** Prensado en caliente (*Hot Pressing*)
- **IPEC:** Consolidación por Pulsos por Electrodescarga (*Instrumented Pulse Electrodischarge Consolidation*)
- **PECS:** Sinterización por Corriente Eléctrica Pulsada (*Pulsed Electric Current Sintering*)
- **PED:** Descarga Eléctrica Pulsada (*Pulse Electrical Discharge*)
- **PS:** Sinterización por Plasma (*Plasma Sintering*)
- **RS:** Sinterización por Resistencia (*Resistance Sintering*)
- **SEM:** Microscopía Electrónica por Barrido (*Scanning Electron Microscopy*)
- **SPS:** Sinterización de Plasma por Chispa (*Spark Plasma Sintering*)
- **SS:** Sinterización por Chispa (*Spark Sintering*)
- **XPS:** Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

LISTADO DE SÍMBOLOS

- r : Dirección radial
- z : Dirección azimutal
- t : Tiempo
- M : Masa de polvo
- V : Voltaje
- I : Intensidad de corriente
- i_r : Densidad de corriente en la dirección radial
- i_z : Densidad de corriente en la dirección azimutal
- R : Resistencia eléctrica
- ρ : Resistividad eléctrica
- ρ_r : Resistividad eléctrica en la dirección radial
- ρ_z : Resistividad eléctrica en la dirección azimutal
- ρ_E : Resistividad eléctrica tras el sinterizado
- ρ_m : Resistividad eléctrica del macizo
- ρ_x : Resistividad en la capa de óxido
- σ : Conductividad eléctrica
- σ_m : Conductividad eléctrica del macizo
- σ_E : Conductividad eléctrica tras el sinterizado
- γ : Densidad
- γ_{ap} : Densidad aparente
- γ_s : Densidad tras el sinterizado
- γ_0 : Densidad de la pieza en verde
- γ_{max} : Densidad relativa máxima de la pieza en verde
- γ_m : Densidad teórica (macizo)
- γ_M : Densidad relativa inicial o de golpeo
- λ : Conductividad térmica
- λ_r : Conductividad térmica en la dirección radial
- λ_z : Conductividad térmica en la dirección azimutal
- T : Temperatura
- T_c : Temperatura de la superficie emisora
- T_a : Temperatura de la superficie absorbente
- T_p : Temperatura de la placa
- T_w : Temperatura del fluido
- \dot{q}_i : Potencia específica
- \dot{q}_v : Producción de calor por fuentes internas por unidad de tiempo
- \dot{q}_r : Calor de radiación por unidad de tiempo
- \dot{q}_{conv} : Calor de convección por unidad de tiempo
- η : Energía térmica específica
- c_p : Calor específico
- σ_s : Constante de Stefan-Boltzmann
- ε : Emisividad
- h : Coeficiente de convección
- P_N : Presión
- F : Fuerza aplicada

- S_N : Superficie
- θ : Porosidad
- θ_M : Porosidad de golpeo o tasada
- K : Parámetro de control de dureza de trabajo
- n : Parámetro de control de plasticidad
- α : Parámetro de oxidación global
- α_m : Ponderación de la conductividad eléctrica en la zona de óxido
- m_d : Fragilidad de la capa de óxido
- n_d : Velocidad de rotura de la capa de óxido
- δ : Espesor de la capa de óxido
- r_0 : Radio de la partícula
- ϕ : Ecuación 4.13
- ψ : Ecuación 4.16
- z_p : Altura de la pieza
- $z_{cámara}$: Profundidad de la cámara
- K_{IC} : Tenacidad a la fractura
- HV : Dureza Vickers
- H_0 : Dureza macizo
- a_m : Longitud media de la mitad de la diagonal
- a_i : Longitud grieta
- c_m : Longitud media de las grietas tras la indentación
- E : Módulo de Young
- L_i : Suma de las longitudes de las grietas
- P : Fracción volumétrica de la porosidad
- C_i : Constantes de ajuste
- $long$: Longitud de la probeta

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.....	Página
Figura 1.1. Diagrama de Gantt	16
Figura 2.1. Proceso de atomización por gas.....	20
Figura 2.2. Pulverización mecánica con molino atritor	21
Figura 2.3. Proceso de elaboración de componentes por pulvimetalurgia	22
Figura 2.4. Cámaras de horno continuo.....	23
Figura 3.1. Número de patentes de tecnologías ECAS desde 1900 hasta 2014.....	28
Figura 3.2. Captura de pantalla de la tabla resumen de las publicaciones destacadas sobre las técnicas ERS y EDC.....	30
Figura 3.3. Principio básico de los procesos ECAS.....	32
Figura 3.4. Esquema presión uniaxial de doble efecto	35
Figura 4.1. Distribución de corriente en punzones multimaterial	41
Figura 4.2. Punzones FASTRAM.....	42
Figura 4.3. Matrices FASTRAM	44
Figura 4.4. Vista frontal de la zona de sinterizado (punzón-matriz) de la máquina ERS	46
Figura 4.5. Diseño CAD de la máquina ERS completa	48
Figura 4.6. Máquina vibratoria.....	50
Figura 4.7. Microohmiómetro	52
Figura 4.8. Distintas vistas de las probetas para ensayos de conductividad	52
Figura 4.9. Cortadora automática	53
Figura 4.10. Embutidora.....	54
Figura 4.11. Pulidora automática	55
Figura 4.12. Diferenciación zonas porosas.....	56
Figura 4.13. Microscopio óptico.....	56
Figura 4.14. Cuantificación aproximada zona densificada.....	57
Figura 4.15. a) Contorno poroso y zona muy densificada b) Núcleo densificado.....	57
Figura 4.16. Durómetro.....	58
Figura 4.17. Posición de las distintas indentaciones.....	59
Figura 4.18. Ejemplo de indentación y nomenclatura seguida	61
Figura 4.19. Indentaciones número 10 y número 15	61
Figura 4.20. Distribución de Intensidad de Corriente	64

Figura 4.21. Distribución de porosidad a) Tipo I b) Tipo II c) Tipo III.....	65
Figura 4.22. Distribución de Intensidad de Corriente	65
Figura 4.23. Distribución de Intensidad y Voltaje	66
Figura 5.1. Captura de pantalla de la tabla resumen de las ecuaciones principales del modelo teórico que describen el proceso ERS.....	71
Figura 5.2. Diferentes expresiones para la conductividad normalizada en función de la porosidad	72
Figura 5.3. a) Evolución temporal de la cantidad de oxígeno en el compuesto b) Tipo de oxidación en función del tiempo y la temperatura.....	77
Figura 5.4. Localización de las distintas capas de óxido a) Estado inicial b) Estado final	77
Figura 5.5. Curvas Presión - Densidad Relativa para distintos materiales.....	79
Figura 5.6. Curvas Presión - Porosidad para distintos materiales.....	80
Figura 5.7. Curvas Presión-Porosidad frente las pruebas experimentales	81
Figura 5.8. Curvas Presión-Porosidad definitivas frente a las pruebas experimentales.....	82
Figura 5.9. Curvas Porosidad-Conductividad Eléctrica sin tener en cuenta la capa de óxido a distintas densidades tasadas.....	83
Figura 5.10. Curvas comparativas Porosidad-Conductividad eléctrica entre el WC-10Co y el WC-6Co	84
Figura 5.11. Curvas Porosidad-Conductividad eléctrica variando la velocidad de fractura de la capa de óxido	85
Figura 5.12. Curvas Porosidad-Conductividad eléctrica variando la fragilidad de la capa de óxido	86
Figura 5.13. Curvas Porosidad-Conductividad variando la resistividad, radio y espesor de la capa de óxido	88
Figura 5.14. Curvas comparativas menospreciando o no el efecto de la capa de óxido	88
Figura 5.15. Curvas Porosidad-Dureza Vickers.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla.....	Página
Tabla 2.1. Mayores desarrollos históricos en la pulvimetalurgia.....	19
Tabla 4.1. Propiedades térmicas y eléctricas	41
Tabla 4.2. Propiedades térmicas y mecánicas de algunas matrices	43
Tabla 4.3. Propiedades eléctricas y térmicas de las matrices FASTRAM	45
Tabla 4.4. Configuración común de la máquina ERS.....	46
Tabla 4.5. Características de diseño de la máquina ERS	47
Tabla 4.6. Resultados densidad de golpeo del WC-10Co.....	50
Tabla 4.7. Resultados de las alturas de la pieza 326.2	51
Tabla 4.8. Resultados ensayos conductividad.....	52
Tabla 4.9. Protocolo de pulido para metal duro	55
Tabla 4.10. Valores de dureza según la posición de la indentación.....	59
Tabla 4.11. Valores de las longitudes de grieta y de la tenacidad según la posición de la indentación	60
Tabla 4.12. Tabla comparativa entre el proyecto EFFIPRO y el proyecto FASTRAM	63
Tabla 5.1. Características de la capa de óxido en distintos materiales.....	74
Tabla 5.2. Espesor de la capa de óxido en el WC-Co en función de la temperatura	75
Tabla 5.3. Propiedades y características de los distintos óxidos posibles del WC-10Co	78
Tabla 5.4. Parámetros de ajuste de las curvas Porosidad-Presión	79
Tabla 5.5. Pruebas experimentales realizadas a distintas presiones.....	81
Tabla 5.6. Parámetros de ajuste en la ecuación de Secondi.....	82
Tabla 5.7. Propiedades y características del WC-6Co y del WC-10Co.....	84
Tabla 5.8. Características de la capa de óxido	87
Tabla 5.9. Valores medios de porosidad y dureza Vickers	89
Tabla 6.1. Consumo de potencia.....	91
Tabla 6.2. Emisión de CO ₂ y generación de residuos radioactivos.....	92

ÍNDICE

Apartado.....	Página
AGRADECIMIENTOS.....	ii
LISTADO DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS	iii
LISTADO DE SÍMBOLOS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. Resumen.....	5
1.2. Abstract	7
1.3. Declaración de Honor.....	9
1.4. Motivación	10
1.5. Objetivos	11
1.6. Alcance	12
1.7. Antecedentes	14
1.8. Requisitos.....	15
1.9. Planificación	16
2. PULVIMETALURGIA	17
2.1. Introducción	17
2.2. Historia	17
2.3. Procedimiento convencional: obtención de polvos, compactación en frío y sinterización	18
2.3.1. Fabricación de polvos.....	18
2.3.1.1. Atomización.....	19
2.3.1.2. Reacción química.....	20
2.3.1.3. Electrólisis.....	20
2.3.1.4. Pulverización mecánica	21
2.3.2. Elaboración de Componentes	21
2.3.2.1. Dosificación y mezclado	21
2.3.2.2. Compactación.....	22
2.3.2.3. Sinterización	22
2.3.2.4. Operaciones de acabado.....	23
2.3.3. Ventajas y desventajas generales	23

3.	<i>ELECTRIC CURRENT ACTIVATED SINTERING (ECAS)</i>	25
3.1.	Introducción	25
3.2.	Diferencias entre <i>Electric Current Activated Sintering (ECAS)</i> y <i>Hot Pressing (HP)</i>	26
3.3.	Clasificación.....	27
3.3.1.	<i>Fast ECAS</i>	28
3.3.1.1.	Historia	28
3.3.1.2.	Principios básicos	29
3.3.2.	<i>Ultrafast ECAS</i>	29
3.3.2.1.	Historia	29
3.3.2.2.	Principios básicos	31
3.4.	Procedimiento general básico del proceso ECAS.....	31
3.4.1.	Parámetros de proceso	33
3.4.1.1.	Método de calentamiento: circuito eléctrico.....	33
3.4.1.2.	Material y geometría de la matriz y de los punzones	34
3.4.1.3.	Método de aplicación de presión y control del desplazamiento	34
3.4.1.4.	Campo magnético y cámara atmosférica.....	35
3.5.	<i>Electrical Discharge Compaction (EDC)</i>	35
3.5.1.	Introducción	35
3.5.2.	Procedimiento básico.....	36
4.	<i>ELECTRICAL RESISTANCE SINTERING (ERS)</i>	38
4.1.	Introducción	38
4.1.1.	Proyecto <i>EFFIPRO</i>	39
4.1.2.	Proyecto <i>FASTRAM</i>	39
4.2.	Materiales y geometría	39
4.2.1.	Polvos metálicos.....	39
4.2.1.1.	Proyecto <i>EFFIPRO-FASTRAM</i>	40
4.2.2.	Punzones	41
4.2.2.1.	Proyecto <i>EFFIPRO-FASTRAM</i>	43
4.2.3.	Matriz	43
4.2.3.1.	Proyecto <i>EFFIPRO-FASTRAM</i>	44
4.3.	Equipo y procedimiento experimental: Proyecto <i>EFFIPRO-FASTRAM</i>	45
4.3.1.	Introducción	45
4.3.2.	Fases.....	45
4.3.2.1.	Configuración de la máquina.....	45

4.3.2.2.	Preparación y colocación del polvo metálico.....	46
4.3.2.3.	Sinterización y refrigeración.....	47
4.3.2.4.	Extracción de la pieza y limpieza de la zona de trabajo	47
4.4.	Caracterización y evaluación de los compactos: Proyecto <i>FASTRAM</i>	49
4.4.1.	Referencias.....	49
4.4.2.	Análisis previos.....	49
4.4.2.1.	Densidad tasada	49
4.4.2.2.	Densidad y porosidad.....	50
4.4.2.2.1.	Referencia 326.2	51
4.4.2.3.	Conductividad eléctrica.....	51
4.4.2.3.1.	Referencias 200.....	52
4.4.3.	Preparación de la probeta.....	53
4.4.3.1.	Corte.....	53
4.4.3.2.	Embutición	54
4.4.3.3.	Pulido.....	54
4.4.4.	Análisis posteriores	55
4.4.4.1.	Análisis micrográfico: densificación y porosidad	55
4.4.4.1.1.	Referencia 326	57
4.4.4.2.	Dureza Vickers (HV30).....	58
4.4.4.2.1.	Referencia 326	58
4.4.4.3.	Tenacidad (K_{IC})	59
4.4.4.3.1.	Referencia 326	60
4.5.	Resultados y discusión	61
4.5.1.	Pruebas proyecto <i>EFFIPRO</i>	61
4.5.2.	Pruebas proyecto <i>FASTRAM</i>	62
4.6.	Alternativas y propuestas.....	63
4.6.1.	Tren de pulsos	63
4.6.2.	Distribución de poros	64
4.6.3.	Prensado en frío	65
4.6.4.	Variación del voltaje.....	66
4.6.5.	Variación de la presión.....	66
4.6.6.	Matriz cerámica.....	67
4.6.7.	Sistema de realimentación.....	67
5.	SIMULACIÓN Y MODELO TEÓRICO.....	68

5.1.	Modelo teórico: fundamentos físicos y matemáticos.....	68
5.1.1.	Electricidad	68
5.1.2.	Termodinámica	69
5.1.3.	Mecánica	69
5.1.4.	Modelos simplificados.....	70
5.2.	Modelos de Conductividad, Compresibilidad y Porosidad	70
5.2.1.	Relación entre Compresibilidad y Porosidad	72
5.2.2.	Relación entre Conductividad y Porosidad	72
5.2.2.1.	Mecanismos de oxidación del WC-Co	75
5.2.2.1.1.	Diagrama Temperatura-Tiempo.....	76
5.2.2.1.2.	Localización de las capas de óxido	77
5.2.2.1.3.	Conductividad eléctrica.....	77
5.2.3.	Relación entre Dureza y Porosidad	78
5.3.	Simulaciones y análisis	78
5.3.1.	Simulaciones entre Compresibilidad y Porosidad	78
5.3.1.1.	Simulaciones según Secondi para distintos materiales.....	78
5.3.1.2.	Simulaciones FASTRAM	80
5.3.2.	Simulaciones entre Conductividad y Porosidad	83
5.3.2.1.	Menospreciando la capa de óxido	83
5.3.2.2.	Sin menospreciar la capa de óxido.....	84
5.3.3.	Simulaciones entre Dureza y Porosidad.....	89
6.	IMPACTO AMBIENTAL	91
7.	CONCLUSIONES	93
8.	CONTINUIDAD DEL PROYECTO	95
	BIBLIOGRAFÍA.....	97

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Resumen

En la industria de la fabricación de herramientas de corte, uno de los materiales más utilizados en los últimos años ha sido el carburo cementado o metal duro (WC-Co) y uno de los procesos de fabricación para la conformación de estas herramientas ha sido la pulvimetalurgia o metalurgia de polvos. La pulvimetalurgia es una técnica de fabricación de piezas a partir de materiales en polvo. El más utilizado es el polvo metálico, aunque también se usan polvos cerámicos o poliméricos. El método de procesado que se utiliza con más frecuencia en la industria comienza por la compactación en frío del polvo metálico dando forma a la pieza o compacto en verde. A continuación, se aplica un sinterizado en el horno del que resulta la pieza definitiva o casi definitiva. Sin embargo, la tecnología actual presenta algunas deficiencias. Por este motivo se experimentan alternativas que optimicen alguna fase del proceso como el uso directo de la electricidad en lugar del horno en el proceso de consolidación de los polvos metálicos y cerámicos.

Existe una gran diversidad de posibilidades y modalidades que se caracterizan por el uso de corriente eléctrica como medio de consolidación. Se pueden agrupar bajo el nombre genérico *Electrical Current Activated / Assisted Sintering (ECAS)*. El uso de corriente eléctrica implica un aumento considerable en la velocidad del proceso y, por lo tanto, una reducción de los costes de fabricación, pero también se produce un aumento del consumo energético y un coste inicial mayor por la inversión en la maquinaria adecuada. El presente trabajo de investigación se orienta al estudio de una de estas técnicas de procesado rápido por descarga eléctrica: *Electrical Resistance Sintering (ERS)*. El ERS es un proceso, en investigación, de sinterizado por resistencia eléctrica que efectúa una descarga de bajo voltaje y alta intensidad a través del polvo metálico, a la vez que este es sometido a una presión mecánica axial. Este método pulvimetalúrgico no convencional está incluido dentro de los procesos ECAS *ultrafast*, es decir, proceso de sinterizado muy rápido mediante campos eléctricos. A diferencia del método convencional, el proceso ERS ofrece una elevada densificación y un tiempo breve de procesado sin necesidad de atmósfera inerte o cámaras de vacío.

Las modalidades ECAS se utilizan desde hace tiempo, aunque el proceso experimental aún no ha sido teorizado completamente pues los estudios existentes no abordan todos los aspectos relevantes. Las mayores carencias se encuentran en la modelación del proceso, muy breve, en ocasiones de unos microsegundos; y en la no existencia de ecuaciones que simplifiquen de forma correcta el comportamiento del polvo a nivel térmico, eléctrico o de densidad. Por lo que se refiere al modelado, las partículas metálicas presentan una delgada capa de óxido, de algunos nanómetros, a su alrededor. Esta capa dificulta en gran manera el modelado de las propiedades generales, especialmente las de naturaleza eléctrica, de los agregados de polvo. Un mayor avance en el modelado teórico y la posibilidad de simular el proceso sería muy deseable, pues permitiría un mayor control de las variables implicadas (campo de temperaturas, campo de porosidades, campo de tensiones...), así como la elección de los valores adecuados y óptimos para los parámetros de procesado (intensidades y tiempos de paso, fuerza de compresión...).

El Departamento de Investigación de la empresa AMES PM Tech Center viene trabajando en esta línea desde hace años bajo los proyectos *EFFIPRO (Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials)* entre setiembre de 2013 y diciembre de 2016 y *FASTRAM (Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co)* desde abril de 2017, en el que trabaja actualmente. En este contexto se incluye y desarrolla este Trabajo Fin de Grado, que se beneficia de los avances logrados por este grupo en este campo al tiempo que coopera en los trabajos de simulación computacional para la optimización del proceso.

Además de la ya mencionada simulación computacional para la optimización del proceso, las principales líneas de investigación para el desarrollo e implementación de la tecnología ERS seguirán siendo la reducción del tiempo de sinterizado, la optimización de los materiales usados tanto en las matrices y punzones como en los polvos metálicos, el control del proceso mediante sondas y sensores, la realimentación de la fuente de suministro, la automatización del proceso y el procesado en serie... Para avanzar en dicha simulación y optimización, la metodología seguida en este trabajo ha sido: primero, adquirir los conocimientos básicos que rigen el comportamiento del proceso mediante la lectura y estudio de las distintas publicaciones relacionadas con esta tecnología, y segundo, mediante el uso de software especializado, analizar y describir el comportamiento del polvo metálico en diferentes simulaciones y casuísticas. La aportación del presente trabajo consiste en la recopilación de los problemas encontrados y la comunicación a la empresa de las soluciones o mejoras efectuadas para optimizar el proceso.

Los resultados obtenidos de densificación y dureza en las distintas piezas realizadas evidencian que el proceso ERS presenta una gran proyección a nivel industrial. Sin embargo, las dimensiones de las piezas obtenidas y los costes de producción siguen manteniéndose lejos de los valores deseados. Este hecho recalca la importancia de profundizar en el estudio teórico del problema.

Respecto a las principales relaciones que rigen el comportamiento del polvo metálico durante el sinterizado, destaca, pero no sorprende, que tanto la dureza como la conductividad eléctrica, dos de los parámetros principales de estudio para el proceso ERS, aumentan a medida que disminuye la porosidad del material. Procurar una mejor densificación de las piezas, previamente a la descarga eléctrica, supone una notable mejora en las propiedades y características de la pieza final, así como una reducción del coste de producción.

Finalmente, se ha podido mejorar y optimizar la fase de sinterización del proceso ERS implementado por el Departamento de Investigación de AMES PM Tech Center, tanto mediante la aplicación de distintos pulsos eléctricos, como con la variación de la presión durante esta fase.

1.2. Abstract

In the industry of the manufacture of tools of cut, one of the materials more used in the last years has been the cemented carbide or hard metal (WC-Co) and one of the processes of manufacture for the conformation of these tools has been powder metallurgy. Powder metallurgy is a technique of producing pieces from powdered materials. The most used is the metallic powder, although ceramic or polymer powders are also used. The most commonly used processing method in the industry begins with the cold compaction of the metallic powder giving shape to the piece or compact in green. Then, a sintering process is applied in the oven which results in the final or almost definitive piece. However, current technology has some shortcomings. For this reason, alternatives are experimented that optimize some phase of the process such as the direct use of electricity instead of the oven in the process of consolidation of metallic and ceramic powders.

There is a great diversity of possibilities and modalities that are characterized by the use of electric current as a means of consolidation. They can be grouped under the generic name *Electrical Current Activated / Assisted Sintering (ECAS)*. The use of electric current implies a considerable increase in the speed of the process and, therefore, a reduction of manufacturing costs, but there is also an increase in energy consumption and a higher initial cost due to the investment in the appropriate machinery. The present research work is oriented to the study of one of these techniques of fast processing by electrical discharge: *Electrical Resistance Sintering (ERS)*. ERS is a process, in research, of sintering by electrical resistance that effects a discharge of low voltage and high intensity through the metallic powder, at the same time that this is subjected to an axial mechanical pressure. This non-conventional powder metallurgical method is included within the ECAS *ultrafast* processes, that is, very fast sintering process using electric fields. Unlike the conventional method, the ERS process offers high densification and a short processing time without the need for an inert atmosphere or vacuum chambers.

The ECAS modalities have been used for a long time, although the experimental process has not yet been completely theorized because the existing studies do not address all the relevant aspects. The greatest shortcomings are found in the modelling of the process, very brief, sometimes of a few microseconds; and in the non-existence of equations that correctly simplify the behaviour of powder at thermal, electrical or density level. In terms of modelling, metal particles have a thin layer of oxide, a few nanometers, around them. This layer makes the modelling of the general properties of the powder aggregates, especially those of an electrical nature, very difficult. Further progress in the theoretical modelling and the possibility of simulating the process would be very desirable, since it would allow a greater control of the variables involved (temperature field, porosity field, stress field ...), as well as the choice of the suitable and optimal values for the processing parameters (intensities and step times, compression force ...).

The Research Department of the company AMES PM Tech Center has been working in this line for years under the *EFFIPRO projects (Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials)* between September 2013 and December 2016 and *FASTRAM (Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co)* since April 2017, where he is currently working. In this context, this Final Degree Project is included and developed, which benefits from the advances achieved by this group in this field, while cooperating in computational simulation work to optimize the process.

In addition to the aforementioned computational simulation for process optimization, the main lines of research for the development and implementation of ERS technology will continue to be the reduction of the sintering time, the optimization of the materials used in the dies and punches as well as in the metallic powders, the control of the process by means of probes and sensors, the feedback of the source of supply, the automation of the process and the serial processing ... To advance in simulation and optimization, the methodology followed in this work has been: first, acquire the basic knowledge that governs the behaviour of the process by reading and studying the different publications related to this technology, and second, through the use of specialized software, analyse and describe the behaviour of metallic powder in different simulations and casuistry. The contribution of this work consists of the collection of the problems encountered and the communication to the company of the solutions or improvements made to optimize the process.

The results obtained from densification and hardness in the different pieces made show that the ERS process has a great industrial projection. However, the dimensions of the pieces obtained and the production costs continue to be kept away from the desired values. This fact emphasizes the importance of deepening the theoretical study of the problem.

Regarding the main relationships that govern the behaviour of metallic powder during sintering, it is noteworthy, but not surprising, that both hardness and electrical conductivity, two of the main study parameters for the ERS process, increase as the porosity decreases of the material. Procure a better densification of the pieces, prior to the electric discharge, supposes a remarkable improvement in the properties and characteristics of the final piece, as well as a reduction of the cost of production.

Finally, it has been possible to improve and optimize the sintering phase of the ERS process implemented by the Research Department of AMES PM Tech Center through the application of different electrical pulses as well as the variation of the pressure during this phase.

1.4. Motivación

Este trabajo está orientado al estudio del proceso ERS (*Electrical Resistance Sintering*). La empresa AMES participó a nivel europeo en el proyecto *EFFIPRO* durante 36 meses (2013-2017). Este proyecto dejó abiertos varios caminos de estudio como el conocimiento y comprensión de los fundamentos físicos, matemáticos, termodinámicos... que tienen lugar durante el proceso de sinterizado, la optimización de dicho proceso y la sustitución de los principales materiales por otros más económicos y menos tóxicos. La empresa AMES sigue interesada en continuar la investigación de esta tecnología.

Al entrar en contacto con la empresa se despertó en mí el interés por este innovador proceso de fabricación de piezas, aún en investigación, puesto que es un tema objeto de comprensión y de estudio a nivel mundial. La posibilidad de participar y poder contribuir en una investigación de tan gran magnitud amplió considerablemente las expectativas iniciales centradas en el deseo de aumentar los conocimientos sobre los materiales y sobre la fabricación de piezas a nivel industrial.

La línea de investigación en torno al proceso *Electrical Resistance Sintering* se centra en el conocimiento detallado y exhaustivo de algunos de los sucesos físicos (mecánicos, térmicos, eléctricos, magnéticos...) y matemáticos que tienen lugar. Como es complicado colocar sondas y sensores durante el proceso y costoso realizar demasiadas pruebas experimentales, se está abriendo paso la simulación computacional del proceso de sinterizado. Varias líneas de investigación apuntan en este sentido y este trabajo, en particular, también. Se trata de estudiar y desarrollar algunas relaciones entre distintos parámetros que hasta el momento son variables independientes como la conductividad térmica y/o eléctrica y la porosidad, la presión y la conductividad, la intensidad de corriente y la densidad... a fin de reducir costes y profundizar un poco más en el conocimiento de este proceso bastante desconocido.

1.5. Objetivos

El objetivo global del Trabajo Fin de Grado se centra en la simulación y optimización de la tecnología de consolidación pulvimetalúrgica mediante corriente eléctrica, en concreto, del proceso *Electrical Resistance Sintering*. Este estudio conllevará una serie de ensayos y un posterior análisis de resultados, además de un conjunto de simulaciones computacionales en *Matlab*.

Los objetivos concretos que se persiguen con el trabajo que se va a llevar a cabo son:

- Recopilar y analizar los conocimientos existentes sobre el comportamiento físico y termodinámico del proceso ERS y profundizar en ellos.
- Simular el proceso ERS con el objetivo principal de ofrecer relaciones empíricas y experimentales entre distintas variables (conductividad, dureza, presión, porosidad) a fin de protocolizar y optimizar el proceso.
- Entregar a la empresa una recopilación de los problemas encontrados y diversas propuestas de mejora a partir de los distintos ensayos y análisis realizados.

1.6. Alcance

La pulvimetalurgia es un proceso ampliamente usado por la industria, hecho por el que existen una gran variedad de procesos de fabricación de piezas por sinterizado, tanto con métodos convencionales como con métodos no convencionales. A pesar de la amplia variabilidad de procesos este trabajo va a centrarse en el proceso de Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS). Sin embargo, se realizarán breves menciones y contextualizaciones históricas al proceso de pulvimetalurgia convencional y a los procesos de sinterizado por descarga eléctrica. Aunque dichos apartados no son el objetivo del trabajo y se tratarán tangencialmente.

Tal y como se ha descrito anteriormente, el principal objetivo del presente trabajo es la simulación y optimización del proceso ERS mediante un estudio y análisis del estado del arte y un posterior estudio y análisis de las pruebas realizadas. Para ello, se realizará tanto una investigación de la principal bibliografía relacionada con los procesos de Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS) así como un análisis metalográfico de una de las piezas producidas por dicha tecnología. Este análisis metalográfico incluirá la explicación del procedimiento básico del proceso ERS y la explicación del procedimiento básico para la preparación de la probeta metalográfica. Dentro del análisis se estudiará únicamente la densidad de la pieza sinterizada, la zona densificada (a nivel cualitativo), la dureza Vickers y la tenacidad.

Por otro lado, y con tal de optimizar el proceso, se realizarán un conjunto de simulaciones computacionales con el programa *Matlab*. De esta manera se procurará relacionar distintos parámetros clave del proceso como la porosidad, la presión o la conductividad, a la vez que se presentan gráficamente dichas relaciones. Con tal de validar el programa desarrollado, previamente se realizarán simulaciones con los datos de la bibliografía consultada, a fin de comprobar la similitud entre las distintas curvas.

Por ende, este Proyecto Final de Carrera permitirá dar una nueva visión en el campo de la sinterización por descarga eléctrica, principalmente en el proceso ERS. Cabe recordar, como se comenta en los objetivos, que el trabajo es principalmente un estudio teórico y no tanto experimental o práctico, debido a que el fin es ofrecer una mejora u optimización en el proceso de trabajo.

De un modo esquemático presento las distintas tareas y apartados que se van a desarrollar en este trabajo y los contenidos que se incluirán:

- Introducción breve de la pulvimetalurgia convencional:
 - o Breve contextualización histórica
 - o Explicación básica del proceso
 - o No incluirá los estudios y descripciones de las distintas variantes y métodos de fabricación
- Explicación de los procesos ECAS (*Electrical Current Assisted Sintering*):
 - o Introducción y contextualización histórica
 - o Clasificación básica
 - o Descripción más detallada del proceso EDC (*Electrical Discharge Sintering*)
 - o Descripción mucho más detallada del proceso ERS (*Electrical Resistance Sintering*): será el cuerpo principal del trabajo
 - o Apartado de propuestas de mejora

- No incluirá una explicación (ni una mención en la mayoría de casos) del resto de variantes
- Estudio de las pruebas experimentales realizadas en el laboratorio:
 - Explicación del procedimiento básico de la máquina ERS del laboratorio
 - Explicación de la preparación de la pieza y la fabricación de la misma
 - Descripción del proceso para estudiar y analizar la pieza
 - Análisis metalográfico que incluya: densidad, densificación cualitativa, dureza y tenacidad
 - Discusión de los resultados
 - Comparativa entre los proyectos *EFFIPRO* y *FASTRAM*
- Simulación computacional con *Matlab*
 - Gráficos Porosidad-Presión con datos de:
 - Publicaciones estudiadas
 - *FASTRAM* - Propios
 - Gráficos Porosidad-Conductividad Eléctrica con datos de las publicaciones estudiadas
 - Gráficos Porosidad-Dureza con datos propios (*FASTRAM*)
- Impacto ambiental: breve mención al impacto generado por el estudio

1.7. Antecedentes

A pesar de que no se tiene un conocimiento pleno de la pulvimetalurgia convencional, los procesos de sinterizados de polvos mediante el método tradicional están ampliamente estudiados e implementados en la industria. El desarrollo e investigación en este campo de la fabricación de piezas se basa en el interés de reducir tiempos de producción y, por ende, costes de producción. La incursión de las tecnologías por descarga eléctrica tiene como objetivo la reducción de este tiempo de procesado.

En referencia a un ámbito más mundial, las tecnologías ECAS están implementándose e investigándose en distintos lugares, siendo uno de los campos de mayor estudio en la pulvimetalurgia. En las dos últimas décadas, el número de patentes y publicaciones ha ascendido a un valor cercano a 550, mostrando el crecimiento que ha experimentado dicha tecnología principalmente en Japón, Estados Unidos y China. A pesar del crecimiento de estos años, esta tecnología sigue estando en proceso de mejora e implementación en la industria, por lo que su investigación seguirá durante varios años más.

Este trabajo es fruto de la continuación del proyecto europeo *EFFIPRO (Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials)* con el que se pretendía desarrollar e implementar el uso de una combinación secuencial de dos procesos ECAS: el ERS y el EDC. En este proyecto la empresa AMES, conjuntamente con otras empresas y entidades como Tecnalia o la Universidad de Sevilla, desarrollaron un prototipo para fabricar piezas con el proceso ERS. Tras el proyecto *EFFIPRO*, AMES y Tecnalia, entre otras, iniciaron el proyecto *FASTRAM (Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co)*, proyecto en el cual está inmerso este estudio. Este proyecto consiste en la continuación a nivel experimental del proyecto *EFFIPRO* y pretende mejorar el proceso ERS y sustituir en un futuro materiales como el tungsteno y el cobalto en la fabricación de herramientas de metal duro.

Este estudio pretende ampliar los conocimientos y fundamentos teóricos que rigen este proceso, así como optimizarlo. Se espera que los fundamentos y cimientos teóricos ofrecidos, así como distintas simulaciones computacionales que relacionen distintos parámetros de trabajo, constituyan una contribución, aunque modesta, a fin de reducir el número de pruebas a realizar y, a la vez, ser capaces de entender el proceso para luego mejorarlo y optimizarlo.

Debido a la singularidad del proyecto y, en especial, a la singularidad de la máquina usada, este estudio únicamente puede aplicarse al proceso ERS bajo las mismas condiciones del estudio. Aun así, y a pesar de que los distintos avances y análisis que se puedan dar no son totalmente extrapolables a otras tecnologías ECAS, pueden guardar cierta relación.

Este trabajo se nutre de los grandes avances en las tecnologías de sinterizado por descarga eléctrica o ECAS de los últimos años y, especialmente en el proceso ERS y el proyecto *EFFIPRO*.

1.8. Requisitos

Por el hecho de ser principalmente un estudio de un proceso industrial en investigación sobre la fabricación de piezas metálicas, este trabajo no tiene que cumplir ningún requisito específico, ya sea económico, técnico, social..., exceptuando aquellos que estén sujetos a normativa o legislación.

Sin embargo, debido a que el estudio es realizado conjuntamente con la empresa AMES, el trabajo estará delimitado a los requerimientos y recursos de la empresa. Los principales requisitos que impone la empresa están relacionados con temas de normativa y legislación, concretamente en el ámbito de la confidencialidad y en relación a la orientación del trabajo. A pesar de que el estudio no debería tener problemas con la normativa, la confidencialidad sigue siendo uno de los límites del trabajo, por lo que se tiene que tener siempre presente qué se puede publicar y qué no. Por otro lado, AMES ha procurado orientar el trabajo a sus propias necesidades de investigación, concretamente al ámbito de la simulación computacional, por lo que ceñirse a ese propósito de investigación es otra limitación externa al estudio a realizar. En relación a otros límites o requisitos como económicos o técnicos, la empresa AMES no ha comentado nada al respecto, debido a que no son sus principales prioridades.

1.9. Planificación

La planificación del trabajo puede verse reflejada en el diagrama de Gantt (ver Figura 1.1). En él, se muestra de manera detallada el desarrollo del Trabajo Fin de Grado desde su inicio hasta la fecha límite de las exposiciones del Trabajo Fin de Grado.

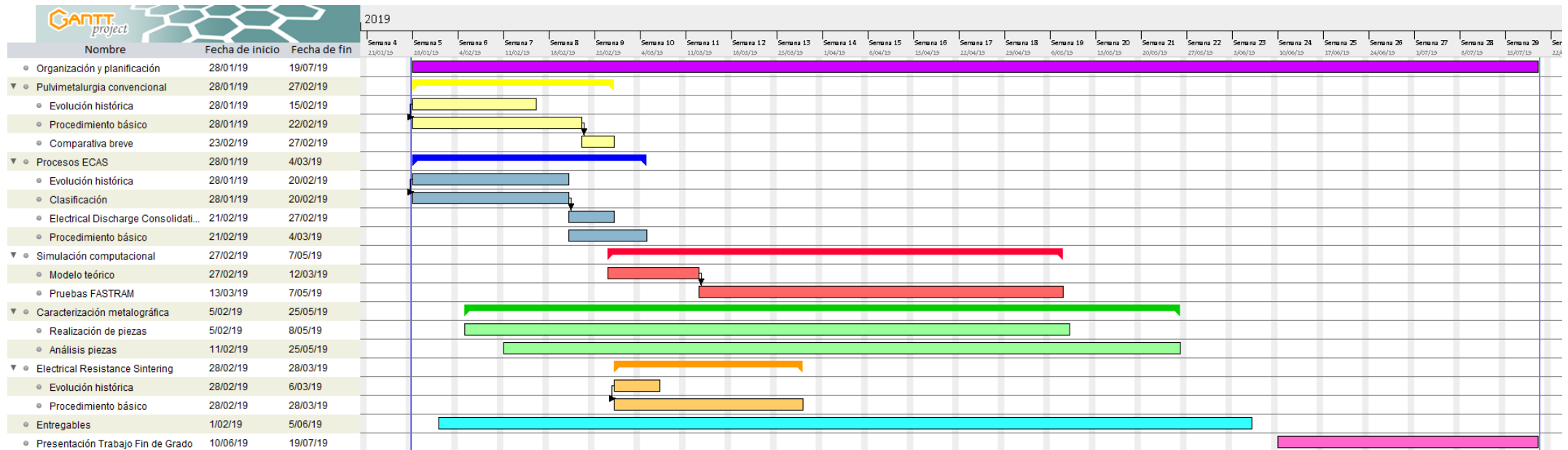


Figura 1.1. Diagrama de Gantt
Fuente: Propia

2. PULVIMETALURGIA

2.1. Introducción

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos consiste en un proceso de fabricación de piezas a partir de la compactación y calentamiento de polvos, generalmente en una atmósfera controlada, permitiendo realizar formas complejas con excelentes tolerancias, alta calidad y buena homogenización debido al control del tamaño de los granos.

En este proceso se preparan aleaciones mezclando los polvos metálicos secos, combinados o no con elementos cerámicos o poliméricos, para posteriormente aplicarles una alta presión y una alta temperatura, aunque inferior al punto de fusión, durante un cierto periodo de tiempo hasta conseguir que las partículas creen enlaces entre ellas. El resultado es una aleación sólida y homogénea con propiedades especiales, por lo que se trata de una técnica de manufactura flexible y útil para un amplio rango de aplicaciones (filamentos de tungsteno, rodamientos auto-lubricantes, engranes de transmisión, piezas para aeronáutica...). Este procesado es adecuado para la fabricación de grandes series de piezas pequeñas de gran precisión, para materiales o mezclas poco comunes (aleaciones de WC o materiales avanzados [1]–[3]) y para controlar el grado de porosidad o permeabilidad. [1], [4], [5]

Comúnmente la pulvimetalurgia se confunde con el sinterizado, pero en realidad el sinterizado es una de las fases de la pulvimetalurgia. La sinterización consiste en compactar a alta presión varios polvos metálicos y/o cerámicos mezclados homogéneamente y, una vez comprimidos, realizar un tratamiento térmico, a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, obteniéndose una pieza consolidada y compacta [6]. Por su parte, la pulvimetalurgia también incluye el pre-procesado (preparación de polvo, matricería...) y el post-procesado (mecanizados, tratamientos térmicos...). A lo largo de este estudio se utilizará mayoritariamente el término sinterizado, al ser la fase más representativa e importante del proceso.

2.2. Historia

La pulvimetalurgia, especialmente su vertiente más artística y ornamental, tiene su origen hace varios miles de años. Los posibles pioneros de la metalurgia de polvos metálicos fueron los antiguos egipcios en el 3.500 a.C. con sus piezas de acero y hierro, mientras que otros maestros de este proceso fueron los incas de Sudamérica que usaban la pulvimetalurgia para la fabricación de joyas de oro y platino, principalmente [1], [7], [8].

Uno de los principales precedentes del proceso conocido como pulvimetalurgia fue el proceso de compactación y calentamiento de polvos cerámicos. En estos métodos de compactación y cocido, ya usados por las civilizaciones mesopotámicas hace unos 8.000 años, se basó Wollaston [9] para sinterizar polvo de platino a inicios del siglo XIX. Dentro de este campo de los polvos cerámicos son significativos los avances alcanzados en la producción de piezas cerámicas en Egipto y Grecia, así como en la fabricación de porcelana en China.

Durante los siguientes siglos la pulvimetalurgia fue olvidada [8] o experimentó un avance muy lento hasta el siglo XVIII cuando el uso de las técnicas de sinterización fueron adquiriendo ciertos fundamentos y mayor conocimiento. Durante estos años destacó, como usos y

aplicaciones importantes de la pulvimetalurgia, la fabricación de monedas o del filamento de tungsteno de la lámpara incandescente de Thomas Alba Edison fabricado por Coolidge.

Ya entrados en el siglo XX, la pulvimetalurgia experimentó un gran avance debido a nuevos conocimientos en la ciencia de los materiales, especialmente en el ámbito de las nuevas aleaciones. El sinterizado, como se entiende en la actualidad, nace en las décadas del 1920 al 1950, años en que las contribuciones a la comprensión de los fenómenos básicos del transporte y conservación de la masa, entre otras, tuvieron una gran importancia. Estas contribuciones fueron hechas, secuencialmente, por grandes científicos e investigadores como Frenkel, Kuczynski, Lenel, Coble, Kingery, German... (ver Tabla 2.1)

La comprensión de los fenómenos básicos y de los parámetros importantes que rigen el sinterizado, a fin de mejorar el transporte de masa para permitir el sinterizado de materiales extremadamente refractarios y reducir las temperaturas de consolidación, ha guiado la investigación y el desarrollo de la pulvimetalurgia a lo largo de la historia. Uno de los grandes campos de investigación son los distintos procedimientos que implican el uso de corriente eléctrica en la fase de sinterización. A pesar de la novedad de la tecnología y de los principios físicos, estos procesos y sus respectivas patentes tienen su origen alrededor de principios del siglo XX. De manera resumida, las ventajas que presenta el uso de corriente eléctrica frente al proceso convencional son, entre otras, una menor temperatura y un menor tiempo de sinterizado y unas mejoras notables en las propiedades mecánicas debido al menor tamaño de grano [1], [7].

2.3. Procedimiento convencional: obtención de polvos, compactación en frío y sinterización

Como se ha comentado anteriormente, el procedimiento convencional consiste en la fabricación de piezas sólidas moldeadas mediante presión y calor. Tras preparar y mezclar homogéneamente los polvos metálicos, cerámicos y/o poliméricos se compactan a alta presión y, una vez comprimidos, se realiza un calentamiento a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, obteniéndose una pieza consolidada y compacta. Las distintas etapas del proceso de la pulvimetalurgia son: fabricación de polvos y elaboración de componentes, que se desglosa en dosificación y mezclado, compactado y sinterizado.

2.3.1. Fabricación de polvos

La primera fase de la pulvimetalurgia es la fabricación de la materia prima o los polvos¹ metálicos [4], [5], [10], [11]. Aunque todos los metales pueden producirse en forma de polvo, no todos son adecuados para conformar una pieza, pues el polvo, entre otras cosas, debe tener una cierta compresibilidad, es decir, la capacidad de experimentar densificación bajo la acción de una presión de compactación [12]. Los dos metales más utilizados son el cobre y el hierro, siendo el bronce y el latón (aleaciones de cobre con estaño o zinc, respectivamente) dos de los posibles reemplazos del cobre para hacer cojinetes porosos o pequeñas piezas de maquinaria respectivamente. Otros metales que también se usan son latón, acero, acero inoxidable, níquel, plata, tungsteno, tantalio, titanio, cobalto, zirconio, grafito, aluminio y diferentes carburos y óxidos metálicos.

¹ *Polvo*: Sólido finamente dividido en partículas de diámetro promedio igual o inferior a 1 mm

Tabla 2.1. Mayores desarrollos históricos en la pulvimetalurgia
Fuente: [8]

Fecha	Desarrollo / avance	Origen
3000 a.C.	"Hierro esponjoso" para hacer herramientas	Egipto, África e India
1200	Granos de platino y oro	Sudamérica (Incas)
1781	Aleación de un fusible de platino-arsénico	Francia y Alemania
1790	Producción y comercialización del platino-arsénico	Francia
1822	Formación de lingote sólido a partir de polvos de platino	Francia
1826	Sinterización a alta temperatura del polvo de platino	Rusia
1829	Método de Wollaston para producir platino compacto a partir de platino esponjoso	Inglaterra
1830	Compactos sinterizados de varios metales	Europa
1859	Proceso de fusión del platino	
1870	Patente para cojinetes hechos con polvos metálicos (precursores al cojinete auto-lubricante)	Estados Unidos
1878-1900	Filamentos de lámparas incandescentes	Estados Unidos
1900-1920	Metales compuestos	Estados Unidos
	Metales porosos y filtros metálicos	Estados Unidos
1915-1930	Carburos cementados	Alemania
1920-1930	Cojinetes auto-lubricantes	Estados Unidos
1940-1950	Tecnología para polvo de hierro	Europa Central
1950-1970	Crecimiento y expansión de la pulvimetalurgia	Estados Unidos
1970-1980	Prensado isostático en caliente, herramientas de acero y superaleaciones	Estados Unidos
1980-1990	Tecnologías de solidificación rápida y de moldeo por inyección de polvo	Estados Unidos
1990-2000	Intermetálicos, matrices de metal compuestas, polvos con nanoestructuras...	Estados Unidos e Inglaterra

La selección y aplicación de un polvo afecta de manera determinante a las propiedades finales de la pieza, destacando factores como: composición química, forma y tamaño de las partículas del polvo, distribución de las partículas, pureza, densidad y porosidad, fluidez, compresibilidad... Si se tienen en cuenta los requerimientos de la pieza existen distintos procedimientos de producción de polvo, de los cuales destacan cuatro: atomización, reacción química, electrólisis y pulverización mecánica.

2.3.1.1. Atomización

Dentro del proceso, la atomización consiste en la obtención del polvo mediante la pulverización del material en estado líquido. Podemos distinguir atomización por gas, por líquido (agua), por centrifugado y por plasma, aunque los más usuales son los dos primeros.

La atomización por gas y la atomización por líquido presentan un procedimiento similar, que se puede apreciar en la Figura 2.1. El metal fundido se expulsa a través de una tobera refractaria hacia una cámara de atomización separando el fluido en pequeñas gotas. Dichas gotas son rápidamente congeladas antes de que se vuelvan a fusionar entre ellas o con alguna superficie sólida. Tras esta primera fase, las gotas congeladas son impactadas por fuertes flujos de gas

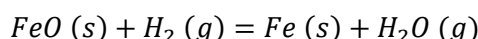
(aire, nitrógeno o argón) o de líquido pulverizado (agua), con el fin de desintegrarlas. El gas o líquido atraviesa un filtro, mientras que el polvo metálico recién pulverizado va depositándose en la base de la cámara. Este proceso permite controlar la finura del polvo generado y es utilizado con metales con el punto de fusión bajo, tales como estaño, plomo, zinc, cadmio y aluminio.

La atomización, en general, presenta una elevada productividad (200 kg/min) y se puede utilizar tanto para polvos elementales, pre-aleados y super-aleaciones de níquel. La reducción del grano depende de la viscosidad de la mezcla, la temperatura y la respuesta a la aceleración inducida por el gas, por lo que si la partícula solidifica antes de haber alcanzado el mínimo de energía superficial obtendrá una forma distinta a la esférica y un tamaño mayor.

2.3.1.2. Reacción química

Las técnicas que usan reacciones químicas son la ruta habitual para la consecución de polvos metálicos y / o cerámicos donde el tamaño de grano se controla mediante los parámetros que afectan a la cinética de la reacción química involucrada. Se pueden distinguir tres variantes según si la reacción tiene lugar en fase líquida, sólida o vapor.

Previamente al ataque químico, la materia prima oxidada es macerada o triturada, para luego realizar la reducción con gases como CO o H₂ a bajas temperaturas para asegurar tamaños de grano pequeños y bajo nivel de cohesión entre partículas. A modo de ejemplo,



Este proceso permite la obtención de polvos de metales refractarios como tungsteno, molibdeno o tantalio, pero también se usa para obtener hierro, cobalto, níquel y cobre porque el proceso es más económico.

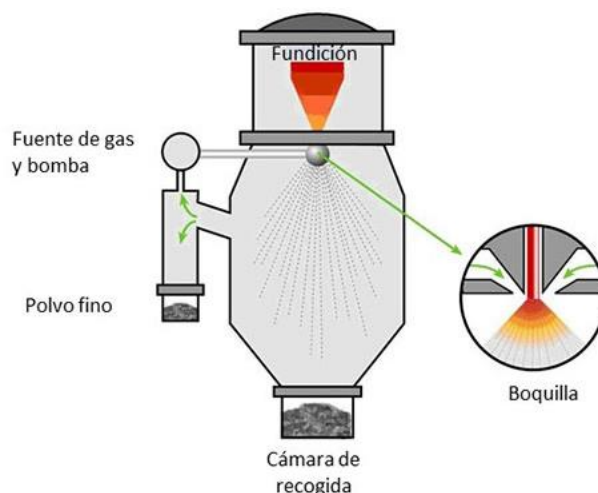


Figura 2.1. Proceso de atomización por gas
Fuente: [13]

2.3.1.3. Electrólisis

La electrólisis o atomización con electrodo fungible consiste en la precipitación en el cátodo de una célula electrolítica. Se introduce el metal a pulverizar en forma de varilla y actuando como ánodo dentro de una cuba electrolítica. Tras la aplicación de corriente y una espera aproximada de 48 horas el metal ha sido transportado al cátodo, purificándose durante el

recorrido por el electrolito. Este método permite la obtención de un polvo fino de elevada pureza y es utilizado principalmente para conseguir polvos de hierro, cobre, paladio, zinc, manganeso y plata.

Dentro del proceso de electrólisis existe la variante que consiste en la precipitación galvánica de iones desde una solución mediante la introducción de un metal más reactivo. Este procedimiento solo puede aplicarse a polvos elementales, genera un alto precio y es poco ecológico, por lo que es menos usado que el procedimiento de precipitación en el cátodo.

2.3.1.4. Pulverización mecánica

La pulverización mecánica o troceado mecánico consiste en la producción del polvo mediante el impacto (golpeo brusco), la atricción (reducción por frotamiento), la cizalladura o la compresión. Debido a las condiciones del proceso es un procedimiento útil en materiales como cerámicas y cermets, aunque también se utiliza para desaglomerar polvos reducidos, atomizados o electrolíticos. Según el tamaño de polvo que se quiera conseguir se debe escoger entre molinos de martillos (1 mm) o molinos de bolas, atritores (ver Figura 2.2) o molinos planetarios (1 – 100 μm).

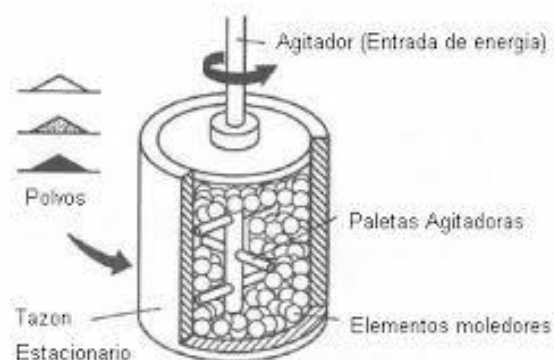


Figura 2.2. Pulverización mecánica con molino atritor
Fuente: [14]

2.3.2. Elaboración de Componentes

La segunda fase de la pulvimetalurgia consiste en la conformación de la pieza a partir de los polvos preparados en la fase anterior. En esta fase se pueden distinguir cuatro etapas: dosificación y mezclado, compactación, sinterización y operaciones de acabado mostradas en la Figura 2.3 [1], [2], [15]–[20].

2.3.2.1. Dosificación y mezclado

Para obtener las características y propiedades deseadas, el polvo base debe mezclarse con distintos aditivos y otros polvos (cerámicos y/o poliméricos) hasta alcanzar una buena homogeneidad. Estas adiciones pueden ser aleantes de tamaños y composiciones diferentes para alcanzar las propiedades requeridas, lubricantes sólidos orgánicos y ligantes para mejorar la compactación y la resistencia, aditivos especiales... La composición química final de la mezcla de polvos se asegura mediante un estricto proceso de dosificación y control.

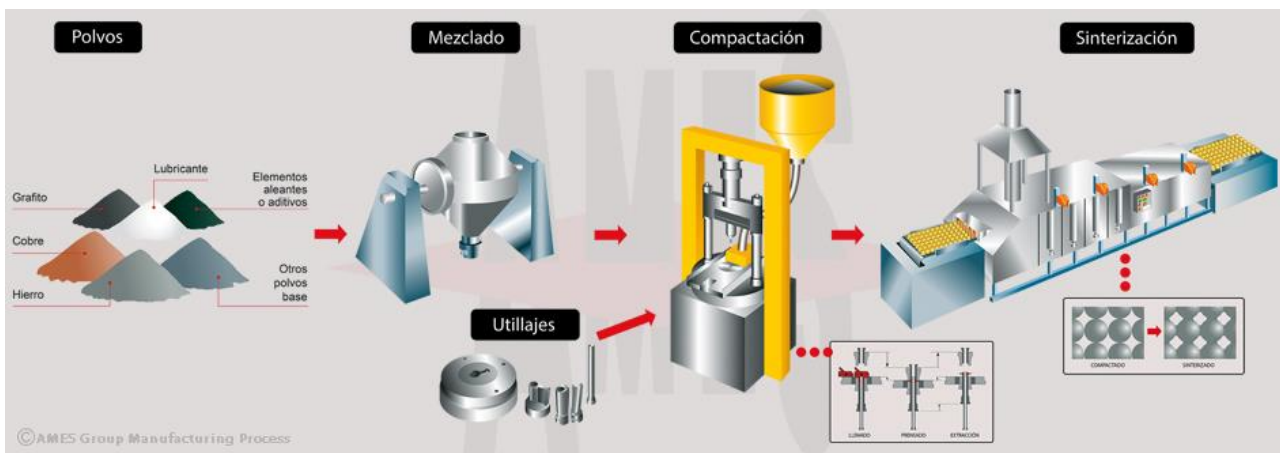


Figura 2.3. Proceso de elaboración de componentes por pulvimetalurgia

Fuente: [21]

2.3.2.2. Compactación

La mezcla de polvos se introduce en un molde o utilaje, normalmente de acero, grafito o alguna cerámica no conductora, que tiene la forma del negativo de la pieza final y es un elemento de elevadísima precisión y de alta durabilidad. Dentro del utilaje la mezcla se somete, usualmente, a una presión uniaxial en frío o en caliente de entre 200 y 1.500 MPa, según la densidad final a conseguir y la exactitud requerida. Tras la compresión la pieza es expulsada de la matriz dando como resultado el compactado crudo o pieza “en verde”, cuya consistencia mecánica es inferior a las prestaciones requeridas debido a la irregularidad de las superficies y al menor contacto y unión entre partículas. El proceso de compactación es asegurado estadísticamente mediante controles SPC² de diferentes características de la pieza.

A pesar de que la compactación por presión uniaxial es la más común existen distintos procesos de compactación: isostática en frío o en caliente, moldeo por inyección, moldeo en barbotina, por gravedad...

2.3.2.3. Sinterización

Tras la compactación, las piezas “en verde” se introducen en un horno continuo a velocidad, atmósfera y temperatura controladas (entre 60%-90% de la temperatura de fusión del componente principal) durante un tiempo determinado. Gracias a la elevada temperatura se logra la difusión atómica de los elementos aleantes y la soldadura entre las distintas partículas de polvo, con lo que se fortalecen los enlaces metalúrgicos y se alcanzan las propiedades deseadas. Normalmente, el resultado de estas operaciones es una pieza metálica con una cierta microporosidad, de elevada precisión dimensional y perfectamente funcional.

Los hornos continuos acostumbran a dividirse en tres cámaras, que se pueden observar en la Figura 2.4:

- Cámara de purga: se consume el aire y se volatilizan los distintos lubricantes y ligantes de la pieza.

² *Controles SPC (Statistical Process Control)*: controles que permiten tanto la recopilación y el análisis de datos de manera estadística como la detección y corrección de variaciones que puedan afectar a la calidad del producto o servicio final.

- Cámara de alta temperatura: se produce la unión de las partículas de la pieza “en verde” mediante difusión en estado sólido.
- Cámara de enfriamiento: se desciende progresivamente la temperatura del producto ya sinterizado.

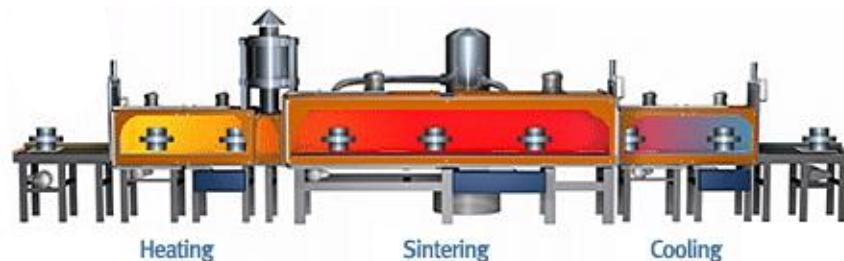


Figura 2.4. Cámaras de horno continuo
Fuente: [22]

Como se ha mencionado, durante todo el proceso se requiere mantener una atmósfera controlada con el fin de evitar la rápida oxidación de las partículas metálicas al entrar en contacto con oxígeno a elevadas temperaturas. Se emplean habitualmente atmósferas reductoras con gases como hidrógeno, amoníaco disociado y nitrógeno.

Esta etapa de sinterizado aumenta la densidad acercándola a la teórica hasta valores de densificación mayores al 95%.

$$\text{Densificación} = 100 \cdot \frac{\gamma_s - \gamma_o}{\gamma_m - \gamma_o} \quad [2.1]$$

Donde, γ_s , γ_o y γ_m son la densidad de sinterizado, en verde y teórica respectivamente.

2.3.2.4. Operaciones de acabado

En función de la calidad exigida de la pieza, se requerirán determinadas operaciones a posteriori para mejorar sus propiedades mecánicas y geométricas. Algunas de ellas son:

- Calibrado
- Impregnado
- Tratamientos térmicos y superficiales
- Mecanizado

2.3.3. Ventajas y desventajas generales

En consecuencia, con este método se consiguen piezas tanto cerámicas como metálicas que presentan unas características imposibles de conseguir por métodos tradicionales, así como formas complejas y poca generación de residuos. Las piezas obtenidas son necesariamente porosas y por lo tanto más ligeras, aunque dicha porosidad puede ser controlada y utilizada en algunas aplicaciones, como en el relleno mediante recubrimientos superficiales o elementos lubricantes para mejorar las prestaciones y el acabado de la pieza. [2], [4], [5]

Tras la explicación del proceso de pulvimetalurgia se pueden destacar las siguiente ventajas y desventajas [1], [2], [4], [5], [10]:

- Ventajas:
 - No presenta apenas pérdidas de material ni genera residuos, pues se puede alcanzar alrededor de un 97% de aprovechamiento.
 - Se consigue la pieza en su forma definitiva con un buen acabado, una alta precisión dimensional y una adecuada uniformidad estructural.
 - Permite una reducción de los tiempos de fabricación, una sencilla maquinabilidad y, por ende, una reducción de los costes.
 - Se obtienen piezas más ligeras debido al cierto grado de porosidad controlable que presentan. De esta manera permiten el relleno de los poros con recubrimientos, lubricantes y/o antioxidantes.
 - La microporosidad puede ser rellena con un aceite lubricante, obteniendo cojinetes autolubricados [21].
 - Se consigue la fabricación de la pieza a temperaturas menores que en otros procesos.
 - Se pueden obtener piezas con metales refractarios y de difícil y costosa fabricación con los métodos tradicionales, así como piezas a partir de aleaciones imposibles de conseguir con otros métodos.
 - La microporosidad interna produce un efecto amortiguador en la propagación de vibraciones [21].
- Desventajas:
 - La fabricación y mantenimiento de las matrices de compactado implican un elevado coste.
 - Las propiedades mecánicas ofrecidas son inferiores en algunos aspectos a la misma pieza maciza, aunque presenta una buena resistencia al desgaste y una alta dureza en caliente.
 - Existen ciertas limitaciones de diseño al tener que asegurar la expulsión correcta de la pieza "en verde" tras el compactado.
 - La pureza de la pieza final depende de la calidad y la pureza de los polvos empleados en su fabricación.

3. ELECTRIC CURRENT ACTIVATED SINTERING (ECAS)

3.1. Introducción

Field Assisted Sintering Technologies (FAST) constituye un conjunto de procesos de sinterización no convencional que normalmente se asocia a las técnicas de pulvimetalurgia que usan directamente electricidad para el proceso de sinterizado de los polvos [23]. Sin embargo, la tecnología FAST engloba un conjunto más amplio, en la que se incluye la subclase *Electric Current Activated Sintering* o, también conocida por, *Electric Current Assisted Sintering*, proceso en el cual se usa directamente electricidad para el proceso de sinterizado [24].

ECAS recoge una familia de métodos de consolidación de polvo no convencional en la que la densificación se mejora mediante la aplicación de una corriente eléctrica pulsada combinada con resistencia de calentamiento y la aplicación de presión mecánica [25]. Dentro de esta familia se pueden destacar *Instrumented Pulse Electrodischarge Consolidation*, *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Resistance Sintering*, *Pulse Electrical Discharge*, *indirect High Energy*, *High Rate processing* (HEHR), *Plasma Sintering...* [8]. Por lo tanto, mientras que la tecnología ECAS se limita al uso de campos externos térmicos y eléctricos para mejorar la unión y densificación entre partículas [24], [26], la tecnología FAST amplía el uso a campos mecánicos, gravitacionales o electromagnéticos [24]. La sinterización por microondas, la onda milimétrica y el plasma se pueden considerar procesos tipo FAST pero no ECAS [24], mientras que la sinterización por chispa o por resistencia pueden considerarse procesos ECAS y, por ende, procesos FAST. Otros casos destacados de sinterización ECAS son aquellos que inducen fuerzas magnéticas a partir de grandes corrientes eléctricas que contribuyen a la compactación del polvo debido a un efecto de pellizco³. Al concentrar el pulso en la zona de compactación, las fuerzas del campo magnético pueden alcanzar valores altos, hasta una presión equivalente a 5 GPa (*Dynamic Magnetic Compact* (DMC) o *indirect High Energy*, *High Rate processing* (HEHR)) [8].

Aplicando estas técnicas, los polvos metálicos o la pieza verde son insertados en una matriz que se calienta y se mantiene a la temperatura deseada mientras se aplica y se mantiene una presión durante un periodo de tiempo variable [27], porque así se facilita la eliminación de poros en el compacto y se mejora la difusión [25]. El principal propósito de los procesos ECAS, por tanto, es proveer esta cantidad de calor resistivo imponiendo una corriente eléctrica para que dé lugar la sinterización, aunque también para activar ciertos mecanismos como la eliminación de la superficie oxidada, la electromigración⁴ o la electroplasticidad⁵. Este calor resistivo, producido mediante el efecto Joule⁶, consiste en un calor localizado y masivo que primero se concentra en las interfaces de partículas para unir las entre sí y luego favorece la deformación plástica en la sinterización [24].

³ *Efecto pellizco*: compresión de un filamento conductor de electricidad por fuerzas magnéticas [124].

⁴ *Electromigración*: transporte de material causado por el movimiento gradual de los iones en un conductor debido a la transferencia de cantidad de movimiento entre los electrones de conducción y los átomos del metal [125].

⁵ *Electroplasticidad*: modificación del comportamiento plástico del material, en forma de reducción de su límite elástico, por la aplicación de pulsos de corta duración y alta densidad de corriente [126].

⁶ *Efecto Joule en el proceso ECAS*: generación de calor producido por el paso de una corriente eléctrica a través del polvo metálico y/o de la matriz según la variante de ECAS que se haya escogido [27].

Este método ha demostrado potencial para proporcionar beneficios tecnológicos y económicos distintivos en la consolidación de polvos difíciles de sinterizar, que incluyen tiempos de consolidado extremadamente cortos, limitación de la evolución estructural [23], eliminación de la necesidad de ayudas de sinterización... En particular, se espera que este método sea el factor habilitante en la fabricación de componentes hechos de materiales avanzados, como partículas nanocristalinas [25].

3.2. Diferencias entre *Electric Current Activated Sintering (ECAS)* y *Hot Pressing (HP)*

El proceso ECAS guarda una similitud al HP convencional porque los polvos son cargados en un conjunto punzón-matriz y se aplica una carga uniaxial simultánea al sinterizado. Sin embargo, la mayor diferencia entre ambos procedimientos reside en el suministro de potencia. Mientras que en el *Hot Pressing* el conjunto es calentado por radiación, convección y/o conducción de una fuente externa a través de la matriz y los punzones de grafito, en el proceso ECAS la energía se aplica mediante una corriente eléctrica que se transmite o por los punzones o por el conjunto punzón-matriz según el tipo de ECAS con el cual se trabaje. Esta diferencia en el método de calentamiento implica que la velocidad de calentamiento difiera. Mientras que en el método convencional se alcanzan valores de 80°C/min, en ECAS se puede alcanzar valores de 1000°C/min.

En general, el uso de las tecnologías de procesado ECAS, es decir, por imposición de corriente eléctrica, presenta una serie de ventajas que ofrecen alternativas muy interesantes frente a los procesos convencionales [24], [28]:

- Reducción del tiempo de procesado
- Menor consumo de potencia: hasta una quinta parte del *Hot Pressing*
- Ausencia de ayudas en la sinterización: no es necesario el uso de aditivos, aglutinantes... ni de una atmósfera controlada [8]
- Control del gradiente de térmico
- Control selectivo de la densidad en zonas específicas
- Control preciso de la porosidad
- Único paso sinterización-unió
- Limpieza de partículas en la superficie
- Elevada velocidad de calentamiento
- Forma casi neta de la superficie
- Minimización del crecimiento de grano o preservación del tamaño de grano del polvo inicial (nanoestructura)
- Consolidación de materiales amorfos
- Incremento de la fuerza de unión entre partículas
- Control de las fases reactivas y de descomposición
- Mejoras de las propiedades mecánicas y físicas tales como: aumento de la permitividad de los materiales ferroeléctricos, aumento de las propiedades magnéticas de los materiales magnéticos, aumento de las propiedades termoeléctricas, reducción de la segregación de impurezas en los límites de grano...

Sin embargo, la combinación de elevadas velocidades de calentamiento y tiempos de procesado breves pueden provocar gradientes de temperatura que generen heterogeneidad

en la pieza a través de microestructuras y propiedades mecánicas no uniformes. Por esta razón, el campo de temperaturas durante el sinterizado deber estar lo mejor controlado posible. Los métodos más extendidos para el análisis y control del campo de temperaturas son aquellos que usan *software* de elementos finitos (ABAQUS, ANSYS...) [28].

3.3. Clasificación

Dentro de la tecnología ECAS, como se ha mencionado anteriormente, existen muchas variantes que pueden clasificarse según la duración del proceso, la naturaleza de la fuente de potencia (densidad de corriente, frecuencia de repetición de los trenes de pulsos, tipo de onda eléctrica...) y la naturaleza eléctrica de la matriz (conductora o aislante) [23]. A pesar de estas clasificaciones, también hay otros aspectos o matices importantes que se deberían tener en cuenta, como la naturaleza de los punzones, el método de descarga... sin embargo de todas ellas la clasificación según el tiempo de descarga o la duración del proceso es la más práctica y más común [24].

Según el tiempo de procesado o de descarga que se requiera para una buena sinterización, es decir, una buena densificación y homogenización, se puede dividir en procesados lentos o rápidos, siendo el límite entre ambos un tiempo de descarga alrededor de 0,1 s [24], [26]:

- Procesados lentos o *fast* ECAS: se trata del caso convencional y más común dentro de las tecnologías ECAS, por lo que está más investigado y su tecnología más desarrollada e implementada. En este método se aplican bajas intensidades de corriente y bajos voltajes (típicamente <10 V y 1 kA/cm²) consiguiendo un tiempo de procesado del rango de minutos bajo una atmósfera controlada. Dentro de este tipo de procesado destaca el *Spark Plasma Sintering* (SPS).
- Procesados rápidos o *ultrafast* ECAS: se trata de un método experimental y en investigación en la cual se aplican altas intensidades (típicamente >5 kA/cm²) y voltajes variables según la variante del proceso. El tiempo de procesado es inferior al segundo, por lo que no es necesario el uso de atmósfera controlada de protección. Dentro de este método destacan [26], [29]:
 - o *Electrical Discharge Compaction* (EDC): efectúa una descarga de alto voltaje e intensidad mediante pulsos con la energía eléctrica almacenada en un tanque capacitivo a fin de activar el polvo metálico. La compactación del polvo es favorecida por los fenómenos electromagnéticos que se producen.
 - o *Electrical Resistance Sintering* (ERS): efectúa una descarga de bajo voltaje y alta intensidad mediante distintos tipos de onda (continua, alterna, rectificada, pulsada...) a fin de homogeneizar la pieza.

En algunos laboratorios estos dos métodos de procesado rápido se combinan secuencialmente en un único proceso denominado *Hybrid Electrical Current Assisted Sintering Technology* (HECAST), a fin de obtener una pieza homogénea y sin una capa de óxido importante [26].

Todas las distintas variaciones y patentes se han ido registrando a lo largo de los años. Desde 1900 hasta 2008 un total de 642 invenciones, procesos y avances acerca de la tecnología ECAS se han patentado, destacando las aportaciones de países como Japón (342), Estados Unidos (175) y China (69), aunque si nos centramos en las dos últimas décadas han sido un total de

555 (ver Figura 3.1 [30]). Sin embargo, a pesar de los grandes avances en la tecnología ECAS en estos últimos años, no ha habido el mismo esfuerzo en comprender los principios básicos como en aplicar los métodos y usar los aparatos patentados a nivel industrial [24].

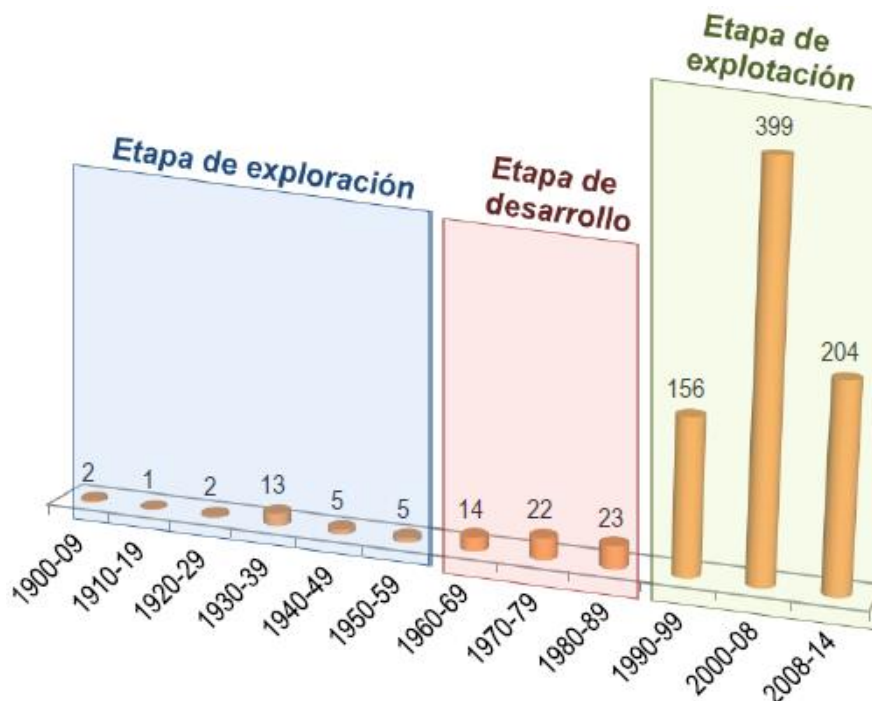


Figura 3.1. Número de patentes de tecnologías ECAS desde 1900 hasta 2014
Fuente: [30]

3.3.1. Fast ECAS

3.3.1.1. Historia

En 1906, George Arthur Bloxam [31] patentó su técnica de producción de lámparas incandescentes con partículas de tungsteno y molibdeno mediante la sinterización al vacío forzando el paso de corriente eléctrica sin aplicación de presión. Este método reducía las superficies de óxido y aumentaba sensiblemente la emisividad incandescente de los filamentos. Años más tarde, en 1913, George Weintraub y Harold Rush [32] patentaron un nuevo método de sinterizado que combinaba presión y corriente eléctrica y ya en 1922 Alexander Duval D'Adrian [33] desarrolló un método de sinterizado eléctrico de polvos aislantes. A pesar de ser más tardío, en la mayor parte de las publicaciones Duval D'Adrian es considerado el pionero de la tecnología de sinterizado por descarga eléctrica [7], [27].

La tecnología ECAS recibió especial atención entre 1920 y 1940 por la imperiosa necesidad de producción de herramientas basadas en metal duro (WC-Co). Durante estas décadas se patentaron un alto número de procedimientos y métodos de sinterizado, a fin de mejorar el proceso mediante una mejor refrigeración de los electrodos (Thomson Houston Co, 1935), una distribución más homogénea de la temperatura (Edgar Engle, 1940 [34]), descargas eléctricas y cargas de presión por pulso (Walter Ross, 1945 [35])... Como punto culminante a este progresivo avance, en 1966 Kiyoshi Inoue patentó el revolucionario *Electric-discharge Sintering* [36], comúnmente conocida como *Spark Sintering* (SS) que impulsaba la tecnología con pulso eléctrico (*Pulsed Electric Current Sintering* – PECS). Este método combinaba dos funciones

especiales: calentamiento a bajas frecuencias (100 Hz) y/o corriente continua y descarga pulsada a alta frecuencia (100 MHz). El elevado coste del equipo y el escaso conocimiento de los fundamentos teóricos apartaron el invento de Inoue hasta la década de 1980 en que expiró la patente. Durante las últimas décadas esta tecnología ha experimentado un gran crecimiento, demostrado por la gran cantidad de patentes registradas, mejorando la precisión, densificación y rapidez de sinterizado, entre otros factores [24].

De una manera simplificada, la tecnología *fast* se podría dividir en tres etapas [24]:

- 1900-1960: Etapa de exploración motivada por la necesidad de mejorar los productos refractarios, herramientas de corte, abrasivas o autolubricantes. Se investigaba acerca del uso de la corriente: continua, alterna, descarga de condensador y transformador... [23]
- 1960-1990: Etapa de desarrollo en la cual destaca la influencia de las patentes de Inoue. Durante esta época incrementaron sustancialmente el número de publicaciones, patentes y aplicaciones descubiertas [23].
- 1990-2008: Etapa de explotación en la que destaca la influencia de Tokita con la automatización de distintos aparatos.

3.3.1.2. Principios básicos

En la tecnología *fast* se aplican bajas intensidades de corriente y bajos voltajes (típicamente 10 V y 1 kA/cm^2) a fin de conseguir un buen sinterizado de la pieza. Estos procedimientos *fast* generan el efecto Joule tanto por los punzones como por la matriz y los polvos metálicos y requieren un tiempo de procesado del rango de minutos bajo una atmósfera controlada (al vacío o con gas inerte protector) [23].

El *Spark Plasma Sintering* (SPS) o también llamado en algunas publicaciones *Pulsed Electric Current Sintering* (PECS), es un proceso de sinterización rápida que utiliza la combinación de pulsos eléctricos con un calentamiento rápido y la aplicación de presión. La descarga de los pulsos acostumbra a producirse por medio de un transformador de soldaduras y no por un banco de condensadores. El polvo metálico es introducido en una matriz de grafito, es decir, conductora térmica y eléctricamente, y posteriormente es comprimido por unos punzones, también de grafito. Debido a la conductividad tanto de la matriz como de los polvos, si es el caso, tiene lugar un rápido calentamiento por efecto Joule que permite la buena densificación y sinterización de la pieza [7], [37]–[39].

3.3.2. Ultrafast ECAS

3.3.2.1. Historia

Si en 1906 empezó la tecnología *fast*, la idea inicial para usar el sinterizado por resistencia de polvos metálicos o tecnología *ultrafast* empezó en 1933 con George Taylor [8]. Taylor patentó una máquina que permitía la sinterización de metal duro sin necesidad de vacío o atmósfera controlada, con una matriz aislante y una descarga inducida por un condensador [40]. Años más tarde, en 1944, George Cremer patentó un método de sinterizado que usaba una corriente a 60 Hz de frecuencia y una densidad de corriente de 62 kA/cm^2, bajo una presión entre 70 y 140 MPa, y que permitía la sinterización de metales refractarios [41]. A finales de la década de 1955, Lenel usó un equipo similar a la maquinaria de soldadura por puntos para el sinterizado de polvos metálicos.

	Autor (fecha) ⁽ⁱ⁾	Parámetros empleados (presión; tiempo de descarga; voltaje; densidad de corriente) ⁽ⁱⁱ⁾	Materiales sinterizados
SRE	A.G. Bloxman (1906) ^[33, 34]	0 MPa; [ne]; [ne]; [ne]	Producción industrial de filamentos de W y Mo
	A.L. Duval Adrian (1922) ^[32]	SIN DATOS.	Mat. eléctricamente aislantes (Zr; Th; Ta)
	N.R. Davis (1940) ^[36]	[ne]; > 5 min; [ne]; [ne]	Mat. refractarios
	C.F. Sherwood (1931-33) ^[40, 41, 42]	30-300 MPa; 30-120 s; [ne]; [ne]	Piezas de Cu y Sn para rodamientos sin aceite
	G.F. Taylor (1933) ^[37, 39]	100 MPa; 1-2.5 s; [ne]; [ne]	Aleaciones WC-C
	British Thomson Houston Co. Ltd. (1935) ^[43]	[ne]; > 30 s; [ne]; [ne]	Mat. abrasivos (diamante, Co y WC)
	A. Kratky (1937) ^[44]	Carga por impacto; pocos minutos; 4 V; 800 A	Mat. duros de WC (Cermets), Aceros rápidos
	E.W. Engle (1940) ^[45]	[ne]; [ne]; 3-12 V; > 3000 A	Cermets
	G.D. Cremer (1944) ^[47]	~ 100 MPa; 10 ms; 5-20 V; ~ 60 kA·cm ⁻²	Cu, Al, latón
	W.F. Ross (1945) ^[48]	Carga por impulso >500 MPa; [ne]; [ne]; [ne]	Aceros y Cermets
	F.V. Lenel (1955) ^[49]	77-154 MPa; 0.1-0.5 s; 10-40 V; 15-25 kA	Ni, Co, refractarios; Mo, Ti, Zr; Cermets
	J.C. Parker (1968) ^[50]	10 MPa; 1 ms; [ne]; > 150 kA·cm ⁻²	Ti, Fe
	J.S. Hetherington (1969) ^[82]	120 MPa; [ne]; 30 kV; [ne]	Mat. porosos (Ta)
	Z. Hara and K. Akechi (1982) ^[72]	98-127 MPa; 0.5-3 s; 2-5 V; [ne]	Ti
	CDE	K. Okazaki (1990) ^[5]	10 MPa; 10-50 μm; > 3 kV; > 50 kA·cm ⁻²
W. Knoess (1996) ^[52]		300-700 MPa; 0.05-50 ms; < 30 V; 100 kA·cm ⁻²	Fe, Cu
D.P. Bauer (2008) ^[81]		400-700 MPa; 0.1-1 s; 7 V; < 10 kA·cm ⁻²	Aceros
G. Weintraub, H. Rush (1913) ^[35]		[ne]; [ne]; 110 V; [ne]	W, carburos y nitruros
Saito <i>et al.</i> (1974) ^[67]		[ne], [ne]; [ne]; [ne]; Condensador 60 μF (descarga < 15 kV);	SIN DATOS.
Al-Hassani <i>et al.</i> (1980 - 1985) ^[68, 69, 70, 71]		[ne]; [ne]; 10 kV; [ne]; C = 40-110 μF (descarga < 20 kV);	Fe puro y aceros; Co, Al, Ni, Ta, W,
K. Inoue (1966; 1967; 1971) ^[54, 55, 56, 65]		< 10 MPa; [ne]; [ne]; Calentamiento por resistencia a baja frec (100 Hz) + descarga eléctrica a alta frec (100 MHz).	Metales con punto de fusión bajo (Bi, Cd), medio (Fe, Ni) y alto (Cr, Mo, W)
SPS / PECS	R.W. Boesel (1971) ^[59, 66]	Aumentando la presión de 3 a 13 MPa;	SIN DATOS.
	G.L. Burenkov <i>et al.</i> (1987) ^[13, 14]	4.5 kPa; [ne]; [ne]; 430-580-720 A·cm ⁻²	Aleación de Cu, Sn y P.
	M. Omori (2000-2002) ^[74, 83, 84, 85]	SIN DATOS.	Aleaciones metálicas bio-compatibles
	M. Tokita (1993; 2002; 2004) ^[75, 78, 79, 85]	SIN DATOS.	Materiales compuestos WC/Co

⁽ⁱ⁾ [P]: Patente; ⁽ⁱⁱ⁾ [ne] = parámetro no especificado en la publicación.

Figura 3.2. Captura de pantalla de la tabla resumen de las publicaciones destacadas sobre las técnicas ERS y EDC

Fuente: [30]

En las siguientes décadas la tecnología *ultrafast* fue avanzando paralelamente a la tecnología *fast*, aunque con mayor lentitud, tanto en reducción de tiempo como de mejora en los materiales [42]. Actualmente, el tiempo de procesado de estos métodos es extremadamente breve, del orden de un segundo, mientras que los valores de voltaje, intensidad y presión se encuentran alrededor de 5-40 V, 8-25 kA y 15-340 MPa, respectivamente [8].

A modo resumen se puede observar la evolución tanto de la tecnología *fast* como la *ultrafast* en la Figura 3.2 [30].

3.3.2.2. Principios básicos

La tecnología *ultrafast*, generalmente referida como *Electrical Discharge Compaction* (EDC) a pesar de que incluye otros métodos importantes como el *Electrical Resistance Sintering* (ERS), emplea típicamente entre una y tres descargas repetidas de una duración inferior a 0,1 s cada una y la densidad de corriente del pulso puede ser del orden de 10 kA/cm². Generalmente, debido a la rapidez del calentamiento y del enfriamiento de las piezas producidas, el proceso puede llevarse a cabo sin una atmósfera controlada, mejorando costes y simplicidad y permitiendo un mayor crecimiento al límite de grano [24].

Como he mencionado, dentro de la tecnología *ultrafast* destacan los procesos EDC y ERS. El proceso EDC utiliza la energía almacenada en bancos de condensadores para consolidar los polvos. La corriente es descargada a través de los polvos, los cuales actúan como resistencia eléctrica y la capacitancia del banco y el voltaje de carga dictan la cantidad de energía del proceso. La descarga tiene lugar entre micro y milisegundos, con un pico de corriente del orden de 20 kA. La corriente únicamente fluye a través de los polvos conductores debido a la naturaleza aislante de la matriz. Normalmente el sinterizado se atribuye a la interacción de las partículas de polvo mediante microondas. Por otro lado, el proceso ERS normalmente complementa la corriente de transformador de soldadura simple con una frecuencia media de la electrónica del sistema, permitiendo un menor tamaño del transformador. Tanto el voltaje, alrededor de 10 V, y la intensidad, alrededor de 10-30kA se mantienen durante el todo el proceso, que es del orden del segundo. Como en el caso del EDC, las matrices no son conductoras por lo que es el polvo el que conduce la corriente eléctrica [23].

En ambos casos, a diferencia de la tecnología *fast*, el sinterizado tiene lugar mediante el calentamiento del polvo metálico por efecto Joule y una aplicación de presión simultánea [23].

3.4. Procedimiento general básico del proceso ECAS

Como se puede apreciar en la Figura 3.3 [26] y como se ha ido comentando anteriormente, en los procesos ECAS, tanto *fast* como *ultrafast*, se aplica simultáneamente una corriente eléctrica y, normalmente, una presión mecánica a fin de consolidar, sinterizar y densificar el polvo hasta la configuración deseada. En el mejor de los casos, se procura que tanto la aplicación de la corriente como de la carga mecánica sea constante durante el ciclo de sinterizado o que varíe durante las fases de densificación. Para conseguirlo es necesario un ajuste de la corriente y de la carga mediante un control automático.

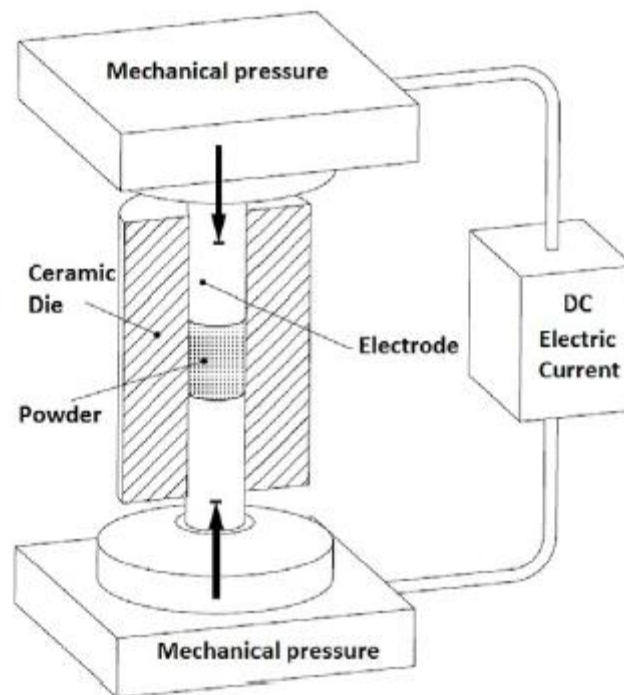


Figura 3.3. Principio básico de los procesos ECAS
Fuente: [26]

El polvo preparado para consolidarse, que puede ser conductor o aislante eléctricamente según el proceso ECAS que se esté usando, se introduce en la matriz y se calienta mediante la corriente eléctrica a la vez que se comprime por los punzones. En el caso de tener un polvo conductor la matriz puede ser conductora o no, mientras que si el polvo es aislante la matriz debe ser necesariamente conductora a fin de garantizar que se cierra el circuito eléctrico y se consigue un calentamiento por efecto Joule suficiente. La diferencia entre ambos casos se observa en el hecho de que el polvo metálico está calentado por efecto Joule y transferencia de calor de los electrodos y la matriz, en caso de ser conductor, o únicamente por transferencia de calor en caso de no ser polvo conductor. Aun así, tanto para polvos conductores como para aislantes, los punzones deben ser conductores.

Uno de los principales problemas del proceso es adecuar la conductancia eléctrica de los polvos metálicos y alcanzar una distribución homogénea de la temperatura. La corriente, y por ende la temperatura, son muy sensibles a la homogeneidad de la distribución de densidad, por lo que altas variaciones de densidad espacial podrían resultar en un aumento localizado de la temperatura, alcanzando en algunos casos la fusión del material. Además, la velocidad de calentamiento durante el ECAS depende, para mencionar algunos factores, de la geometría y las propiedades térmicas y eléctricas de la matriz y de la fuente suministradora de potencia eléctrica, lo que dificulta el control y la regulación de la distribución homogénea de temperatura. Durante estos procesos se alcanzan valores alrededor de 1000°C/min. Por estas razones, la mayoría de los especímenes sinterizados tienen tamaños pequeños y formas simples (rectangulares o cilíndricas) a fin de aumentar las posibilidades de éxito [27].

3.4.1. Parámetros de proceso

Dentro de los parámetros cruciales o más importantes en el proceso de sinterizado se encuentran los controles de la corriente eléctrica, la atmósfera de la cámara, la velocidad de calentamiento, la geometría, la carga mecánica, las propiedades del polvo... [8] los cuales se pueden ajustar para optimizar el ECAS o para adaptar la microestructura del material a las necesidades establecidas [24]. De todos ellos, los parámetros más prácticos y útiles son los siguientes:

- El suministro eléctrico, determinado por la densidad de corriente y la forma de la onda, es la principal fuente de calor de los punzones, la matriz y el polvo para que dé lugar al sinterizado. El principal problema que presenta es que la interacción entre electricidad y calor es fuertemente no lineal, dificultando su estudio, análisis y comprensión.
- La geometría afecta en la distribución de la temperatura y, por lo tanto, en la homogeneidad de la microestructura final. En ausencia de elementos auxiliares y de control de calor las formas quedan restringidas a geometrías simples y de pequeñas dimensiones.
- Las propiedades tanto de la matriz como de la mezcla de polvos afectan en la distribución de la temperatura y en el paso de la corriente eléctrica. Según el proceso ECAS con el que se trabaje variarán las propiedades que se exigirán a los materiales.
- La carga mecánica puede ser estática, periódica, impulsiva, cortante, uniaxial o pseudo-isoestática entre otros. En la mayor parte de los casos se trabaja con carga uniaxial que, a su vez, puede ser de simple o doble efecto o de matriz flotante [3].

3.4.1.1. Método de calentamiento: circuito eléctrico

Una adecuada distribución de temperatura es crucial para conseguir una pieza homogénea y compacta. En *fast* ECAS pueden aparecer heterogeneidades con facilidad como resultado de las altas velocidades de calentamiento y los excesivos gradientes térmicos. En el método de calefacción dual propuesto por Engle [34] en 1940, se procuraba la combinación óptima de calentamiento directo (a través de los punzones) e indirecto (a través de la matriz) para garantizar la uniformidad de la temperatura en todo el compacto. Los métodos de calentamiento dual modernos son particularmente efectivos para asegurar una densificación uniforme en muestras grandes (30 cm de diámetro). Aun así, en la tecnología ECAS se usa la corriente eléctrica a través de los punzones como método principal de calentamiento, aunque existen variaciones a fin de mejorar la homogeneidad y compactación de la pieza. Una de las principales variaciones incluye un precalentamiento de la matriz ya sea mediante el uso de un generador de calor externo o el uso de un calentador de inducción electromagnética de alta frecuencia.

En el uso de la electricidad como método de calentamiento aparecen ciertos campos de investigación y mejora. El primer ámbito a mejorar es el consumo energético y el coste. Generalmente, los procesos ECAS son energéticamente eficientes ya que pueden utilizar de dos a cuatro quintas partes de la energía de HP convencional, tanto por el calentamiento localizado como por el reducido tiempo de sinterización. Aun así, muchos de los esfuerzos en esta tecnología se orientan a disminuir el consumo energético, y por ende el coste, a fin de

convertir este proceso en un proceso competitivo (Kikuchi et al., 2002 [43] y Sunamoto, 2008 [44]).

Otro de los objetivos de estudio y mejora es el de reducir el sobrecalentamiento producido cerca del contacto del punzón. Matsui et al. y Kudo et al. en 1995 y 2001, respectivamente, resolvieron el problema mediante un nuevo diseño de la matriz formada por dos matrices coaxiales. De esta manera, la densidad de la corriente cerca del contacto del punzón se reduce apreciablemente, lo que hace que el campo de temperatura general sea más uniforme [24].

Y otro de los campos de investigación se centra en la influencia de las conductividades eléctricas y térmicas de los polvos en los campos de corriente y temperatura. Fujita et al. inhibieron el flujo de corriente hacia el polvo al interponer un par de discos eléctricamente aislantes entre los punzones y el polvo. De esta manera se logró controlar la distribución de la temperatura independientemente de la conductividad del polvo. Mientras que Kamimura y Honma [45] desarrollaron un método para sinterizar polvos cerámicos no conductores recubriéndolos con partículas conductoras.

3.4.1.2. *Material y geometría de la matriz y de los punzones*

Los materiales de la matriz y los punzones dependen del polvo a usar, la temperatura de sinterización, la presión, el proceso ECAS y el tiempo de vida de ambos componentes.

En la fabricación de matrices, el grafito es un material común para la tecnología *fast* gracias a sus buenas propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y de resistencia a la oxidación. Sin embargo, tiene una baja capacidad de carga (limitando la presión a un valor máximo entre 80 y 150 MPa) y aumenta la contaminación de la pieza sinterizada por difusión de carbono a la pieza. En el caso de la tecnología *ultrafast* ECAS destaca el uso de materiales aislantes eléctricamente, principalmente cerámicas, a fin de prever fugas de corriente de los punzones a la matriz y colaborar en el enfriamiento de la pieza sinterizada por transmisión de calor [24].

A diferencia de la pulvimetalurgia convencional, las geometrías de las matrices acostumbran a ser simples y sencillas, sin demasiados cantos vivos, aristas afiladas o complejidades, debido a que la mayoría de procesos ECAS se encuentran en investigación. Aun así, en ciertos procesos pueden usarse geometrías más sofisticadas debido al avance tecnológico experimentado.

La geometría de los punzones también acostumbra a ser sencilla, normalmente circular o rectangular con los cantos redondeados a fin de encajar adecuadamente con las matrices. La razón por la que aún se trabaja con geometrías simples radica en que los procesos *ultrafast* ECAS están en proceso de investigación, por lo que las piezas realizadas no son funcionales sino adecuadas para su estudio y análisis.

3.4.1.3. *Método de aplicación de presión y control del desplazamiento*

En la mayoría de los casos, si los polvos son calentados mientras se les aplica una presión, se logra una mayor densificación a la misma temperatura. Sin embargo, al aumentar la presión aplicada, la resistencia de contacto disminuye tanto en los puntos de contacto entre partículas como en los aparatos. Dentro de los métodos de aplicación de presión destacan [24]:

- Presión uniaxial: puede llevar gradientes de tensión internos en el compacto, lo que resulta en una compactación no uniforme, además de un paso no uniforme de la

- corriente eléctrica. Dentro de la presión uniaxial podemos distinguir tres tipos según el comportamiento de los punzones y la matriz [3], [46]:
- Prensado de simple efecto
 - Prensado de doble efecto (ver Figura 3.4)
 - Prensado de simple efecto con matriz flotante
- Presión pseudo-isostática: a diferencia de la presión uniaxial, puede garantizar una presión de contacto de partícula a partícula más uniforme y, por lo tanto, un calentamiento más homogéneo. Acostumbra a verse como una mejorar en la calidad de los compactos sinterizados.
 - Cortante y compactación progresiva: se someten los polvos simultáneamente a una presión uniaxial y a una cortante mediante el giro rotatorio de los punzones. Este proceso facilita desaglomeración, la compactación y la fractura de la superficie de óxido.

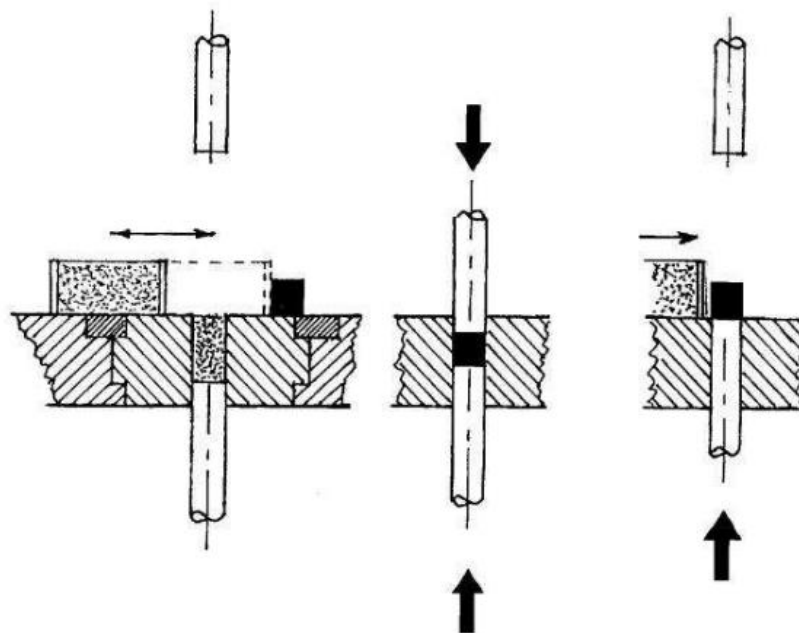


Figura 3.4. Esquema presión uniaxial de doble efecto
Fuente: [46]

3.4.1.4. Campo magnético y cámara atmosférica

A diferencia de los métodos convencionales y algunos métodos ECAS *fast*, los métodos ECAS *ultrafast* no necesitan el uso de una atmósfera controlada, inerte o al vacío. La atmósfera controlada se define como la intervención voluntaria modificando la composición gaseosa de la atmósfera en una cámara en conservación, en la que se realiza un control de regulación de las variables físicas del ambiente (temperatura, humedad y circulación del aire) [24], [47].

3.5. Electrical Discharge Compaction (EDC)

3.5.1. Introducción

Electrical Discharge Compaction (EDC), también denominado *Electrical Discharge Sintering* (EDS) o *Environmental Electro Discharge Sintering* (EEDS), es un proceso de sinterizado de alta velocidad en la que se aplica tanto una intensidad como un voltaje alto [27].

En este proceso la energía eléctrica es descargada repentinamente por medio de un banco de condensadores a través de la columna de polvo contenida en la matriz aislante [8]. La alta intensidad de corriente, pasando a través de la columna, ocasiona el aumento de calor y la sinterización de las partículas de polvo. Simultáneamente, la corriente genera un intenso campo magnético en la dirección azimutal que tiende a colapsar el polvo de manera radial. Tras la descarga la preforma compactada es libre de deslizarse del utillaje y evacuarse para el siguiente procesado, mientras que el utillaje puede ser reutilizado para la producción de más piezas [27]. Normalmente se realiza una única descarga, aunque pueden darse hasta tres descargas para conseguir una mejor densificación. A partir de tres descargas, el hecho de incrementar el número de descargas no conlleva una mejora significativa en la densificación [8].

3.5.2. Procedimiento básico

En algunas publicaciones, el proceso EDC se acostumbra a dividir en dos fases. Durante la primera fase el polvo se forma principalmente por el pulso de alto voltaje, es decir, durante la etapa de descarga, mientras que en la segunda tiene lugar el proceso de sinterizado.

El tanque capacitor consiste en un conjunto de condensadores de una capacitancia de hasta 25 mF, cargado usando un transformador variable y una unidad rectificadora. Por su parte, el voltaje puede alcanzar valores de hasta 30 kV. El proceso de descarga es del orden de centenas de microsegundos, alcanzando valores de intensidad y densidad de descarga del orden de 90 kA y 10 kA/cm², respectivamente. Dicha intensidad atraviesa la columna de polvo metálico calentándola por efecto Joule a la vez que se le puede aplicar una presión externa para mejorar el compactado [27].

Durante la etapa de descarga tiene lugar la formación de cuello entre las partículas de polvo pues experimentalmente se ha observado una rápida caída inicial de la resistencia eléctrica de la columna de polvo, hecho que demuestra el inicio de la unión entre partículas de polvo. Esta caída de la resistencia no es únicamente debida a la formación del cuello, sino que también es causada por la eliminación de óxido que, a su vez, beneficia y contribuye en la formación del cuello. Tras esta etapa en la que se empiezan a formar las uniones entre partículas, empieza la etapa de sinterización, en la que se consigue la eliminación real y parcial de poros y la consolidación del polvo a altas densidades mediante la aplicación de presión y de calentamiento por efecto Joule [27].

Como se comentaba anteriormente, durante el proceso de descarga es posible aplicar presión, tanto estática como dinámica, aunque la aplicación previa o simultánea de presión es interesante y beneficiosa debido a que se pueden alcanzar densidades superiores a las posibles usando únicamente la descarga eléctrica. La sinterización lograda únicamente con el paso de corriente a través de polvo suelto puede resultar tanto en una mala densificación como en la ruptura de la matriz [8].

Como en el resto de procesos ECAS, este procedimiento está condicionado por los distintos parámetros del proceso, parámetros eléctricos, propiedades del polvo o geometría, que se han mencionado previamente.

Con este método se han procesado varios tipos de materiales metálicos y distintas geometrías y formas, de los cuales los materiales férricos y las geometrías sencillas y simples, es decir, sin

complejidades o cantos afilados, son los que han ofrecido un mejor resultado. El producto poroso final tiene varias aplicaciones tales como filtración de escombros, control de flujo de fluidos, cuerpos de condensadores y catalizadores, y unidades de protección contra sobrecargas de presión. De hecho, se ha podido observar que las resistencias a la tracción de las diversas preformas son mayores que las de las preformas de la misma densidad obtenidas utilizando una prensa isostática. Esto es debido a la formación de soldaduras entre partículas por el calentamiento durante el paso de la descarga eléctrica a través del polvo metálico generando fuertes enlaces metal-metal. Por lo que este proceso tiene potencial de desarrollo debido a su simplicidad y rapidez.

Un problema que presenta este proceso es que el poco tiempo de sinterizado es insuficiente para asegurar una buena homogeneización incluso a temperaturas cercanas al punto de fusión, por lo que para alcanzar una buena compactación entre el polvo metálico se tiene que elevar la temperatura hasta alcanzar la fase líquida. Otros inconvenientes que presenta este método es que un voltaje inferior al mínimo generaría una preforma débil y un campo magnético insuficiente para poder liberar la pieza del utillaje sin dañarla o que si la resistencia ofrecida por el metal es muy alta la intensidad de corriente será insuficiente para alcanzar un buen sinterizado. Del mismo modo si la resistencia ofrecida es muy baja la corriente no pasará de manera uniforme por toda la sección, evitando el paso por algunas zonas de la pieza que ofrecen más resistencia y generando un sobrecalentamiento de la zona por la cual circula más corriente, mientras el resto de la pieza permanece frío [8].

4. ELECTRICAL RESISTANCE SINTERING (ERS)

4.1. Introducción

Electrical Resistance Sintering (ERS) es un proceso de sinterizado por resistencia eléctrica que efectúa una descarga de bajo voltaje y alta intensidad mediante distintos tipos de onda (continua, alterna, rectificada, pulsada...) a fin de homogeneizar, densificar y sinterizar la pieza. Fue descrita en 1933 por Taylor [40] y posteriormente modificada por Cremer en 1944 [41], aunque no fue a partir de Lenel en 1955 cuando se empezaron a realizar estudios más sistemáticos [48]. Sin embargo, a día de hoy, el proceso ERS ha sido usado para la consolidación de materiales altamente conductores (metales puros) en escala de laboratorio, obteniendo piezas muy pequeñas. El desarrollo de máquinas de voltaje medio (40 V) abre la posibilidad de obtener piezas mayores con materiales con menores conductividades eléctricas, como compuestos y cermets⁷ [26], [27].

Lenel clasificó el sinterizado por resistencia bajo presión como un tipo de prensado en caliente, donde elevadas corrientes atravesaban el compacto de polvo a bajo voltaje. En el *Hot Pressing* convencional, la matriz se calienta por la radiación de unos calentadores resistivos externos (inducción a alta frecuencia), por lo que el material de la matriz debe ser capaz de soportar elevadas presiones y esfuerzos mecánicos a la vez de poder soportar y disipar la elevada temperatura alcanzada durante el proceso. Sin embargo, en la sinterización por resistencia, el calor es generado a través de los polvos y no por la matriz, que únicamente actúa como agente disipador, por lo que es imprescindible que los polvos sean conductores térmica y eléctricamente [49].

El sinterizado por resistencia se alcanza cuando la corriente continua o alterna a baja frecuencia atraviesa la mezcla de polvos a la vez que se está aplicando presión mecánica. El principal requisito es una baja resistencia, que viene determinada por la resistividad del material y por la resistencia de contacto entre partículas (distribución de tamaño de partículas, nivel de presión aplicada y presencia de óxidos en la superficie). Para que el sinterizado tenga éxito, también es necesario que la relación entre la longitud y el diámetro no exceda la unidad, pues relaciones mayores resultan en un sinterizado pobre de la parte central de los compactos. Como ya se ha comentado anteriormente, y debido a que es un proceso *ultrafast* ECAS, tanto el tiempo de sinterizado como el tiempo de refrigeración son breves, fracción de segundo y pocos segundos respectivamente [49].

La explicación genérica del proceso, así como los distintos materiales y el equipo usado se estructurará en dos partes: un comentario genérico de la tecnología y luego una mención al proceso, materiales y equipo usado por la empresa AMES en los proyectos *EFFIPRO* (*Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials*) y *FASTRAM* (*Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co*) [50].

⁷ *Cermet*: material compuesto formado por materiales cerámicos y metálicos que combina la alta resistencia a la abrasión y a altas temperaturas de las partículas cerámicas y la maleabilidad de las partículas metálicas [127].

4.1.1. Proyecto EFFIPRO

EFFIPRO (*Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials*) fue un proyecto europeo que tuvo lugar entre septiembre de 2013 y diciembre de 2016, con el fin de desarrollar e implementar a nivel industrial la tecnología HECAS (Hybrid Electrical Current Assisted Sintering Technology), es decir, el uso de una combinación secuencial de los procesos EDC (*Electrical Discharge Consolidation*) y ERS (*Electrical Resistance Sintering*) en un único paso. De esta manera se pretendía conseguir materiales nanoestructurales con mejoras en las propiedades, la durabilidad y el coste. Los avances del proyecto repercutirían directamente en las herramientas de corte y utillajes industriales en los sectores automovilísticos y aeronáuticos, principalmente. Los miembros principales del proyecto fueron [51], [52]:

- *Fundación Tecnalia Research & Innovation* – TECNALIA (TEC) – España (Líder del proyecto)
- *Universidad de Sevilla* – USE – España
- *Fraunhofer Institut Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe Dresden* – IFAM – Alemania
- *Mirtec, S. A.* – MIRTEC – Grecia
- *Serra Soldadura, S. A.* – SERRA – España
- *Kyocera Unimerco, Ltd* – UNIM – Dinamarca
- *Aleaciones de Metales Sinterizados S. A.* – AMES – España
- *European Powder Metallurgy Association* – EPMA – Inglaterra
- *EADS France SAS* – EADS – Francia

4.1.2. Proyecto FASTRAM

FASTRAM (*Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co*) es un proyecto europeo en desarrollo, continuación del proyecto EFFIPRO, que se inició en abril de 2017 y finalizará en marzo de 2020. Tiene como fin usar las tecnologías FAST en la producción de metales duros y cermets sostenibles, sustituyendo el tungsteno y el cobalto que están catalogados como materiales críticos según la Unión Europea [50], [53]. Los principales miembros del proyecto son [54], [55]:

- *Fundación Tecnalia Research & Innovation* – Tecnalia – España (Líder del proyecto)
- *Aleaciones de Metales Sinterizados S. A.* – AMES – España
- *Exote Oy* – Exote – Finlandia
- *H. C. Starck GmbH* – H.C. Stark – Alemania
- *Metso Minerals Oy* – Metso – Finlandia
- *Teknologian tutkimuskeskus VTT (Technical Research Centre of Finland Ltd. VTT)* – VTT – Finlandia

4.2. Materiales y geometría

4.2.1. Polvos metálicos

Los materiales más usados en la sinterización ERS acostumbra a ser los polvos de WC-Co con composiciones del 6% o del 10% Co. Estos materiales, comúnmente llamados carburos cementados, poseen características químicas y térmicas sobresalientes, así como propiedades de dureza y resistencia a la abrasión y erosión superiores a los materiales compuestos comunes [56]. Han sido ampliamente usados tanto para herramientas de corte de distintos

materiales como para partes integrantes de máquinas que requerían altas resistencias al desgaste por fricción. Las propiedades mecánicas, sin embargo, pueden ser modificadas dependiendo del contenido de cobalto o del tamaño de grano de los carburos de tungsteno, por ejemplo con la comercialización de polvos granulados⁸ con una cera orgánica que con un posterior pretratamiento se elimina.

Los carburos cementados son usualmente fabricados por sinterizado con la participación de cobalto en la fase líquida. Sin embargo, la presencia de esta fase durante el sinterizado estimula el crecimiento de los granos de carburo de tungsteno. En general, reduciendo el tamaño de las partículas de WC, mejoran propiedades como la dureza, la resistencia al desgaste, la resistencia a la rotura del compuesto... Los procesos de sinterizado a altas velocidades ofrecen una oportunidad única para evitar la fase líquida de sinterizado y el crecimiento del límite de grano [26], [51], [52]. Una de las ventajas que presentan tanto los procesos ERS como SPS, son la oportunidad de eliminar la fase líquida del sinterizado y ralentizar el crecimiento del límite de grano [57].

En los últimos años ha surgido el interés de las comunidades científicas e industriales por sustituir el carburo cementado (WC-Co). Las principales razones son: la toxicidad del cobalto y de su combinación con el carburo de wolframio, la inclusión del cobalto y el wolframio en el listado europeo de materias primas críticas, y el fluctuante y creciente precio del cobalto. Ésta última razón viene condicionada por el monopolio chino en la producción de tungsteno o wolframio, hecho que le permite un control absoluto del precio, aumentándolo o disminuyéndolo según lo crean necesario.

El carbonitruro de titanio, Ti(C,N), surge como un claro candidato para sustituir al tradicional WC, gracias a su excelente resistencia al desgaste a altas velocidades de corte, su durabilidad y su estabilidad química, entre otras propiedades. Para la sustitución de la fase metálica de cobalto suponen una buena alternativa las aleaciones de hierro o níquel debido a que también mantienen la dureza a altas temperaturas. El níquel presenta una mayor resistencia a la corrosión y a la erosión que el cobalto, pero también presenta una menor resistencia mecánica debido a mayores energías de falla de apilamiento que retrasan su endurecimiento [56]. Por su parte, el hierro, además de ser una materia prima abundante y con un precio relativamente bajo, presenta una elevada resistencia a la fatiga, y tenacidad, además de que puede ser endurecido por tratamiento térmico. Sin embargo, no ha tenido tanta aceptación por el hecho de que tiende a formar martensita durante el enfriamiento [58].

4.2.1.1. Proyecto EFFIPRO-FASTRAM

Debido a la orientación distinta de los dos proyectos y a las diferencias entre los objetivos, los materiales usados en ambos proyectos son distintos. Los principales materiales usados en el proyecto *EFFIPRO* fueron WC-6Co y WC-10Co, mientras que en el proyecto *FASTRAM* se ha usado inicialmente WC-10Co aunque ha ido derivando el estudio a otros materiales menos tóxicos y caros como el WC-CrC-Ni y el WC-12Ni. Sin embargo, los análisis y estudios mostrados posteriormente se centrarán en el compuesto WC-10Co, debido a que es el material con el que se empezó la investigación, con el que se obtienen resultados y con el que, inicialmente, las empresas AMES y Tecnalia han estado investigando y comparando resultados.

⁸ *Gránulo*: partícula con morfología esférica que tiene un tamaño entre 100 y 200 μm y está compuesta por polvo muy fino ($< 1\mu\text{m}$).

- WC-6Co: la fluidez del material es muy leve, el tamaño de la partícula es del orden de 1 μm (1,04 μm), aunque los polvos muestran una cierta tendencia a aglomerarse. Durante el proceso de sinterizado ERS se observa una evacuación y eyección de gas. Con el fin de reducir o eliminar la generación de gas los polvos se acostumbran a granular y presinterizar a 1100 °C. La densidad teórica del polvo es de 14,78 g/cm³. A pesar de que el tamaño de la partícula es reducido cabe recalcar que el polvo está incluido en gránulos, los cuales tienen un tamaño mayor. Estos aglomerados esféricos, tras estabilizarse, tienen un tamaño de unas 10 μm aproximadamente [51], [52]. Las propiedades térmicas y eléctricas se pueden observar en la Tabla 4.1.
- WC-10Co: tanto la fluidez como el tamaño de la partícula son muy similares que en el caso anterior. Mientras que la fluidez es muy limitada y débil, el tamaño de la partícula es del orden de 1 μm también (0,99 μm). Como con el WC-6Co, durante las pruebas ERS aparece una importante eyección de gas, que para reducirla también se granula y presinteriza a 1100°C. A pesar de compactar en gránulos los polvos y aumentar el tamaño de la partícula, la fluidez sigue siendo mala. La densidad teórica es de 14,37 g/cm³. Como en el caso anterior, la compactación en aglomerados esféricos aumenta considerablemente el tamaño de la partícula hasta unas 15 μm aproximadamente [51], [52]. Las propiedades térmicas y eléctricas se pueden observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades térmicas y eléctricas

Fuente: [51]

Material	Densidad [g/cm ³]	Resistividad eléctrica [nΩ·m]	Conductividad térmica [W/mK]	Difusividad térmica [m ² /s]
WC-6Co	14,78	180	95	0,031
WC-10Co	14,37	210	90	0,028

4.2.2. Punzones

Los punzones son responsables de transmitir tanto la fuerza de presión como la corriente eléctrica aplicada por la máquina de sinterización al agregado de polvo. También desempeñan la función de refrigerar la pieza. Por este hecho, es necesario que presenten unas ciertas garantías de conductividad térmica y eléctrica y resistencia a los esfuerzos mecánicos.

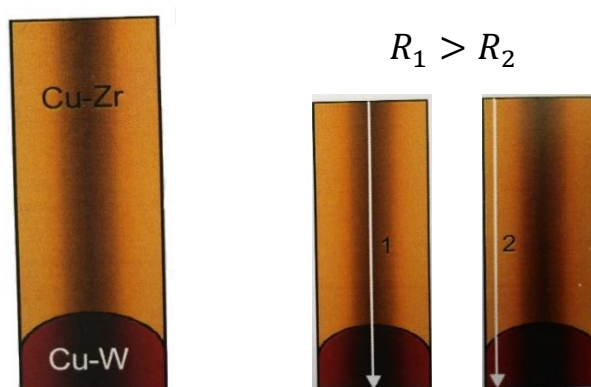


Figura 4.1. Distribución de corriente en punzones multimaterial

Fuente: [51]

Los punzones en la tecnología ERS se caracterizan por los diseños simples y las geometrías sencillas que presentan. Deben ajustarse correctamente a la matriz de cerámica para evitar

que el polvo suba a través de las paredes. Sin embargo, en caso de un ajuste excesivamente preciso, parte de la fuerza aplicada se usaría para superar la fricción, disminuyendo la eficiencia mecánica del proceso. Cabe recordar que para cada matriz es necesario un punzón específico, por lo que para cada geometría hay un par de punzones (inferior y superior) correspondientes.

A fin de cumplir con la mayor exactitud posible las características de los punzones, se acostumbra a usar electrodos de dos materiales con distintas conductividades eléctricas. De esta manera se puede obligar a la corriente a circular por los extremos de la pieza y así homogeneizar el sinterizado. Dos de las aleaciones más comunes en la fabricación de punzones son el Cu-W y el Cu-Zr, que además pueden combinarse en un mismo punzón (ver Figura 4.1). A modo comparativo, en el proceso de soldadura por resistencia, cuyos equipos pueden servir de base para el proceso ERS, se usan punzones de Cu-Be. Los electrodos de Cobre-Zirconio (Cu-Zr) presentan una elevada dureza y unas elevadas conductividades térmica y eléctrica, además ofrece una excelente resistencia al calor y es un conductor no magnético. Por otro lado, la aleación de Cobre-Tungsteno (Cu-W) también presenta unas elevadas conductividades térmica y eléctrica, aunque es menos conductora que el Cu-Zr. En cambio, la resistencia a esfuerzos mecánicos por parte del Cu-W es mayor que la del Cu-Zr [59]–[62].

Para garantizar un contacto eléctrico perfecto entre los electrodos y las plataformas de cobre, y también para evitar la electroerosión, los electrodos se enroscan en las bases (también hechas de cobre), que aumentan la superficie de contacto y aseguran la alineación de los punzones [51], [52].

En algunos casos, los electrodos se protegen mediante la colocación de obleas cilíndricas cortas (~5 mm de altura) entre los punzones y los polvos. Las obleas se fabrican mecanizando un cilindro de tungsteno de cobre y metal pesado. Tienen una mayor resistencia mecánica a altas temperaturas que los electrodos, sin una disminución notable de la conductividad eléctrica. Sin embargo, su menor conductividad térmica dificulta la rápida evacuación del calor generado en el agregado de polvo. Estos punzones que combinan ambos materiales se denominan multimaterial y son interesantes porque permiten controlar de manera bastante eficiente el paso de corriente por el compacto. Variando la distribución de cada material, debido a que ambas aleaciones tienen conductividades distintas, se consigue un paso más homogéneo por todo el compacto. En concreto, se acostumbra a disminuir el espesor de Cu-W en la zona periférica a fin de que circule más corriente por ese tramo ya que hay más recorrido a través del Cu-Zr, que es más conductor [51], [52].



Figura 4.2. Punzones FASTRAM
Fuente: Propia

4.2.2.1. Proyecto EFFIPRO-FASTRAM

A pesar de que el uso de punzones multimaterial, es decir, con presencia tanto de Cu-Zr como de Cu-W, beneficia al sinterizado, los punzones usados en el proyecto son únicamente de Cobre-Tungsteno. El uso de estos punzones simples implica una distribución menos homogénea de la corriente eléctrica, siendo más pronunciada la circulación por el centro que por la periferia. Por otro lado, el uso de un solo material implica una reducción del coste de producción y adquisición de estos punzones (ver Figura 4.2).

4.2.3. Matriz

La matriz es el elemento responsable de confinar y dar forma a los polvos que se sinterizarán. Las matrices en la tecnología ERS están estrechamente relacionadas con los punzones con los que completan el equipo. Normalmente se caracterizan por los diseños y geometrías simples y sencillos, sin esquinas o vértices muy definidos, ni complejidades en la forma, principalmente formas cilíndricas. La razón de usar estas geometrías simples tanto en las matrices como en sus respectivos punzones, es la dificultad de asegurar un buen sinterizado de las zonas complejas, puntiagudas o esquinadas. En esas zonas la corriente eléctrica fluye con más dificultad y no permite una buena unión entre las partículas del polvo. A modo resumen y de acuerdo con la empresa pulvimetalúrgica AMES, las formas recomendadas son consecuencia de cinco condicionantes: utillaje robusto, expulsabilidad, espesor de pared mínimo, integridad de la pieza compactada y formas de engranajes [63].

Para asegurar que la energía térmica se libere exclusivamente dentro del material a sinterizar, la corriente eléctrica solo debe pasar a través del polvo y no a través de la matriz, es decir, la matriz debe ser eléctricamente aislante. Además, considerando las altas temperaturas alcanzadas por los polvos durante la sinterización, es muy recomendable que la matriz sea también térmicamente aislante para minimizar las pérdidas de calor. Además de las propiedades eléctricas y térmicas, las matrices deben ofrecer una resistencia mecánica adecuada, un buen acabado superficial, una durabilidad aceptable y ser inertes químicamente o, dicho de otra manera, que no reaccionen con los polvos metálicos o los punzones, hecho que restringe la cantidad de materiales potenciales para esta aplicación [51], [52].

Tabla 4.2. Propiedades térmicas y mecánicas de algunas matrices
Fuente: [51]

Material	Formulación química	Propiedades térmicas		Propiedades mecánicas	
		Temperatura fusión [°C]	Conductividad térmica [W/mK]	Módulo de Young [GPa]	Resistencia a compresión [GPa]
SYALON	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	2472 – 2537	18-23	275 – 300	3,5 – 4,5
NZP	Confidencial	> 1800	< 1	70 – 80	0,6
Alúmina	Al ₂ O ₃	2050	24	300 – 400	2,2 – 2,6
Circonia	ZrO ₂	2715	2,2 – 2,5	200 – 210	2,2 – 2,5

Todas estas propiedades, a un precio aceptable, delimitan las opciones a un conjunto de materiales cerámicos. Las principales cerámicas que se estudiaron en el proyecto EFFIPRO, a pesar que no todas se han utilizado, como se verá posteriormente, son:

- Titanato de aluminio modificado
- Óxidos de NZP

- Circonio con mullita
- Bases de aluminio
- Óxidos de circonio
- Nitruros de silicio y de boro
- SYALON

Algunas de las principales propiedades térmicas y mecánicas de algunos de los materiales nombrados pueden observarse a modo resumen en la Tabla 4.2 [59], [60], [70]–[72], [61], [62], [64]–[69]

4.2.3.1. Proyecto EFFIPRO-FASTRAM

Entre todas las posibilidades de matrices cerámicas, en el proyecto *EFFIPRO-FASTRAM* se escogieron tres cerámicas (*Aluminium Titanate/mullite composite* (AT/M), SYALON y NZP), todas ellas desarrolladas por la empresa griega MIRTEC S.A (ver Figura 4.3).

Las matrices cerámicas SYALON (Silicio – Aluminio – Oxígeno – Nitrógeno) son una clase especializada de materiales refractarios de alta temperatura que presentan una elevada resistencia durante un amplio rango de altas temperaturas, una buena resistencia al choque térmico y una excepcional resistencia a la humectación⁹ o la corrosión por fundición de metales no ferrosos. Además, las matrices SYALON también ofrecen alta resistencia al desgaste, baja expansión térmica y buena resistencia a la oxidación hasta por encima de ~1000 °C [72], [73].

Las matrices NZP y las de AT/M presentan también una alta resistencia mecánica, aunque inferior al SYALON, una buena estabilidad química, un elevado punto de fusión y una elevada resistencia a la radiación. Generalmente, revelan una baja densidad combinada con una porosidad importante que implica un debilitamiento de las propiedades mecánicas [51], [52]. Aun así, las matrices NZP destacan no tanto por la durabilidad mecánica, que es muy inferior a las matrices SYALON, sino por el control del coeficiente de expansión térmica y su baja conductividad térmica. Estas buenas propiedades térmicas contrarrestan los problemas mecánicos que pueden presentar [74].



Figura 4.3. Matrices FASTRAM
Fuente: Propia

En la Tabla 4.3 se puede observar un resumen de las propiedades térmicas y eléctricas de estos tres materiales. Entre todas las posibilidades presentadas y estudiadas, el SYALON parece ser el candidato más prometedor [51], [52].

⁹ *Humectación*: Efecto o acción al producir o causar humedad en algo [128].

Tabla 4.3. Propiedades eléctricas y térmicas de las matrices FASTRAM
Fuente: [51]

Propiedad / Característica	AT/M	NZP	SYALON
Resistividad eléctrica [$\Omega \cdot \text{cm}$] - 25°C	1,4 x10 ¹⁰	6,11 x10 ¹⁴	1 x10 ¹⁰
Conductividad térmica [W/mK]	2,1 (25°C) 2,0 (300°C)	1,1 (25°C) 1,1 (300°C)	25 (25°C)
Coefficiente de expansión térmica [ppm/K]	2,2 (25-100°C) 3,4 (25-520°C)	1,6 (25-120°C) 1,8 (25-600°C)	3 (25-1200°C)

4.3. Equipo y procedimiento experimental: Proyecto EFFIPRO-FASTRAM

4.3.1. Introducción

Debido a que el proceso ERS se encuentra en investigación, cada proceso desarrollado por cada máquina es ligeramente distinto, pues cada investigador procura optimizar el propio sistema. Debido a esta falta de homologación del procedimiento, la explicación del método experimental se basará en el procedimiento seguido por la máquina de ERS en propiedad de la empresa AMES (ver Figura 4.5).

A pesar de estar en fase de investigación, las conclusiones y resultados obtenidos con esta máquina son extrapolables y comparables con otros resultados de otras máquinas en las mismas condiciones, siempre y cuando se tenga en cuenta que no son resultados únicos y certeros. El hecho de compartir y comparar resultados es el camino para poder llegar a comprender con mayor profundidad el proceso ERS y conseguir que, en un futuro, pueda ser una tecnología usada a nivel industrial.

4.3.2. Fases

A pesar de que el proceso de sinterizado de las tecnologías *ultrafast* es del orden de la fracción de segundo, el proceso entero ocupa alrededor de varios minutos, siendo la preparación de la máquina y del polvo metálico las fases más largas. La estructura o procedimiento básico para el uso de la máquina incluye: configuración de la máquina, medición y colocación de los polvos metálicos, sinterización y refrigeración y extracción de la pieza y limpieza de la zona de trabajo.

4.3.2.1. Configuración de la máquina

Tras preparar todas las herramientas necesarias para la fabricación de la pieza y encender la máquina es imprescindible configurar y preparar la máquina antes de empezar a trabajar.

- Se escoge el tamaño o espesor de la pieza que se quiere fabricar, es decir, hasta que tamaño va a reducirse la cámara donde está depositado el polvo metálico.
- Se elige la distribución de intensidades que se quiere aplicar. Normalmente, esta distribución consta de un primer pulso de alta intensidad para activar el polvo e iniciar la ruptura de las capas de óxido, y luego un segundo pulso de sinterizado seguido de unos pulsos menores para refrigerar progresivamente la pieza y así evitar el choque térmico.
- Se define el tiempo de refrigeración durante el que la pieza estará sometida a presión, pero no a intensidad.
- Se configura la presión uniaxial que se va a aplicar a la mezcla.

A pesar de que cada pieza se realiza de una manera distinta y bajo condiciones distintas, uno de los casos más usados y estudiados puede observarse en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Configuración común de la máquina ERS
Fuente: Propia

Presión [MPa]	Intensidad [A]	Densidad de corriente [A·mm ²]	Tiempo de sinterizado [ms]	Tiempo de espera [ms]	Cámara [mm]
189	6000	9,3	100	6000	29
	0	0,0	200		
	9000	12,4	700		
	8000	11,6	900		
	7000	10,9	1100		
	6000	9,3	1300		
	5000	7,8	1500		
	4000	6,2	1700		
	3000	4,7	1900		
	2000	3,1	2100		

4.3.2.2. Preparación y colocación del polvo metálico

En esta fase únicamente se coloca dentro de la matriz el polvo metálico preparado según los procesos explicados anteriormente. Sin embargo, en el caso que nos concierne, el polvo ya estaba preparado adecuadamente para su uso inmediato.

- Colocación del polvo nano y granulado (porque mejora la fluencia) dentro de la matriz. Para conseguir este polvo es necesario añadir un aglutinante orgánico que se evapora tras una fase previa de pre-sinterizado. Al iniciar el proceso en la máquina no debe permanecer ningún resto de componente orgánico en la muestra (ver Figura 4.4). Debido al mal estado de algunas matrices, puede ser necesaria una fase previa de medición de los polvos metálicos con una balanza para asegurar una distribución homogénea del polvo.
- Enrase del polvo metálico con una pequeña espátula para que la distribución sea homogénea en todas direcciones.

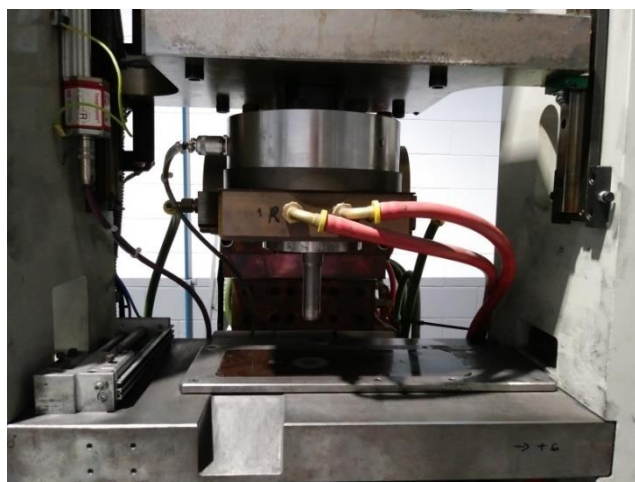


Figura 4.4. Vista frontal de la zona de sinterizado (punzón-matriz) de la máquina ERS

Fuente: Propia

4.3.2.3. Sinterización y refrigeración

Esta es la fase principal y, a la vez, más rápida del proceso. Debido a la configuración de intensidades escogida, esta fase tiene lugar en poco más de dos segundos y se distribuye de la siguiente forma:

- a) Aplicación de presión uniaxial con punzones de doble efecto sin descarga eléctrica.
- b) Descarga del primer pulso de intensidad y posterior pausa del paso de corriente, ambas bajo la aplicación de presión.
- c) Descarga del segundo pulso principal donde tiene lugar la sinterización, manteniendo la presión.
- d) Descenso escalonado de la intensidad de corriente aplicada, manteniendo la presión, a fin de evitar el choque térmico o variación de las propiedades de la pieza por la elevada velocidad de refrigeración.
- e) Aplicación prolongada de presión (alrededor de 6 segundos), sin la aplicación de descarga eléctrica, para que los punzones disminuyan eficaz y rápidamente la temperatura de la pieza.

Las descargas eléctricas tienen como fuente de suministro una fuente de corriente continua, de un voltaje constante de 12 V y una intensidad variable según el material. Por ejemplo, para metal duro o titanio se administran intensidades de entre 8 y 14 kA, mientras que para aceros se aplican entre 18 y 25 kA. Los valores para los cuales fue diseñada la máquina se pueden observar en la Tabla 4.5, sin embargo, cabe recordar que el primer proceso de activación o EDC no está teniendo lugar como tal en los procesos actuales.

Tabla 4.5. Características de diseño de la máquina ERS

Fuente: [51]

Equipamiento	Características
Fase de activación	Voltaje: hasta 50V
	Corriente: hasta 11kA
Fase de sinterizado	Voltaje: hasta 12V
	Corriente: hasta 50kA
Módulo de presión	Fuerza: 147kN
	Presión constante durante las dos fases

4.3.2.4. Extracción de la pieza y limpieza de la zona de trabajo

Acabado todo el proceso de sinterizado es necesario extraer la pieza de la matriz con precaución, debido a que aún está a elevada temperatura, para poderla estudiar posteriormente. Al acabar la extracción es imprescindible limpiar y dejar ordenada la zona de trabajo, a fin de evitar accidentes y/o problemas en la realización de las siguientes piezas.

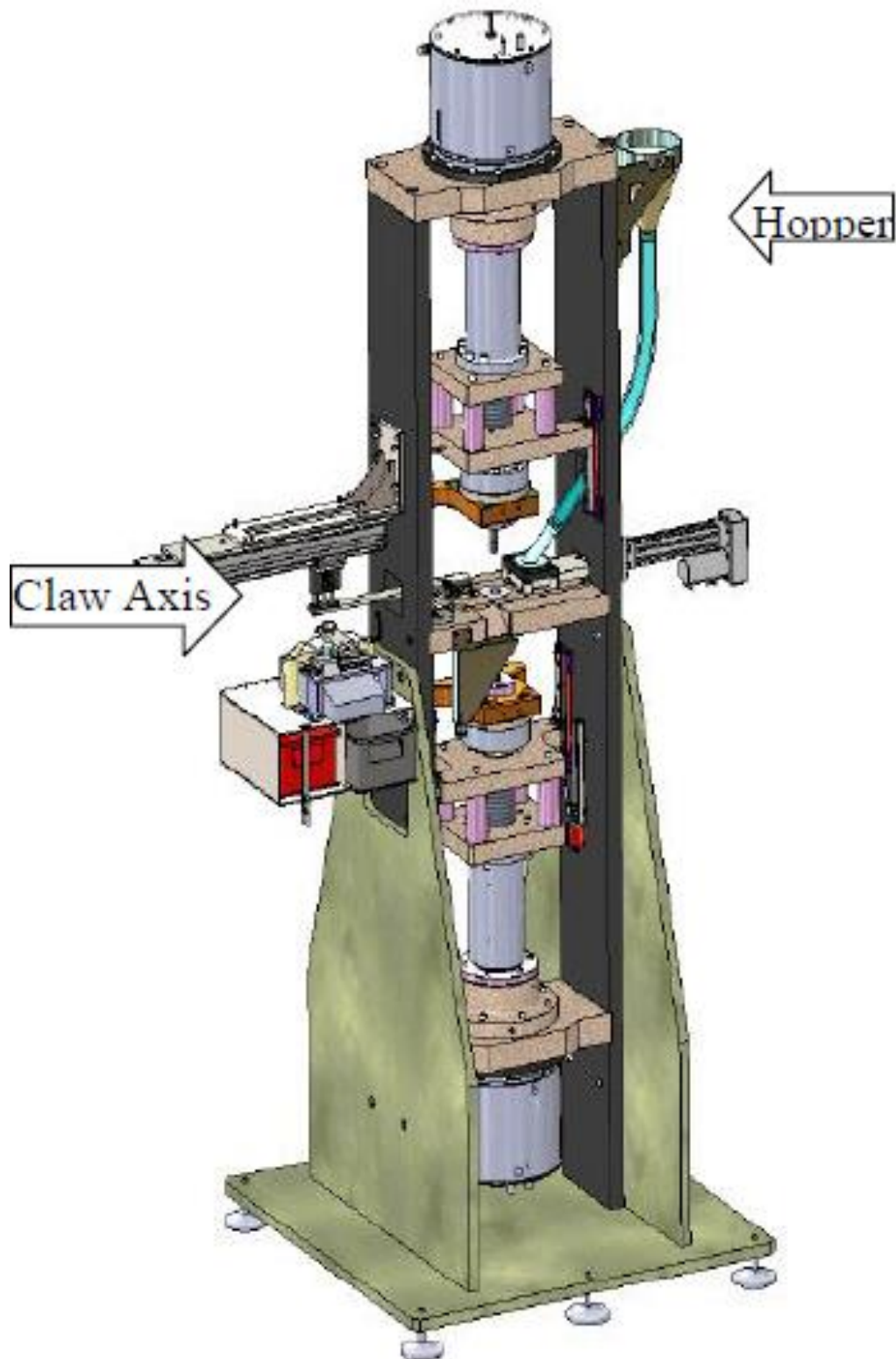


Figura 4.5. Diseño CAD de la máquina ERS completa
Fuente: [51]

4.4. Caracterización y evaluación de los compactos: Proyecto *FASTRAM*

4.4.1. Referencias

A lo largo de la permanencia en la empresa AMES, se han ido realizando varios ensayos y pruebas como continuación del proyecto *FASTRAM*, aunque únicamente se explicará con detalle el análisis metalográfico de la referencia 326, y para algunos análisis especiales se explicará las referencias 100 y 200. El resto de referencias pueden consultarse en el Anexo 1.

Para caracterizar los materiales a nivel macro, micro y nanoscópico, se han utilizado técnicas de caracterización avanzadas, así como la microscopía óptica para determinar el tamaño de grano, la microestructura, la densificación y la porosidad; e indentaciones para determinar la dureza y la tenacidad del material.

A pesar de disponer del microscopio SEM para la caracterización metalográfica de las muestras se ha utilizado, principalmente, la microscopía óptica convencional.

Entre todos los posibles estudios y análisis, las pruebas y ensayos realizados en las piezas obtenidas por el proceso ERS, bajo la norma ASTM o ISO correspondiente, son [26], [51], [52]:

- Densidad tasada o de golpeo: se mide usando una balanza y una máquina específica para dicho análisis.
- Densificación y porosidad: se analiza de manera cualitativa con microscopía óptica.
- Dureza Vickers (HV30): se analiza mediante durómetros ópticos o electrónicos.
- Tenacidad (K_{IC}): se calcula a partir de la longitud de las grietas radiales originadas en las esquinas de las muescas del ensayo Vickers.
- Conductividad eléctrica: se analiza mediante un sistema basado en el puente de Kelvin.

Otros posibles estudios y análisis que se pueden realizar son: tamaño de grano del WC, contigüidad¹⁰, tamaño y distribución de la fase Co, propiedades magnéticas o composición de la fase Co-W-C. Estos estudios no se han realizado debido a que eran tan relevantes e importantes para el proyecto *FASTRAM* y los resultados que se querían obtener.

4.4.2. Análisis previos

Antes del análisis metalográfico o del estudio de la dureza y la tenacidad, los cuales se traducen en un ensayo destructivo, es necesario realizar unas pruebas en las que, o se necesita el polvo antes de sinterizar, o se necesita la pieza completa tras el sinterizado.

4.4.2.1. Densidad tasada

Uno de los primeros valores que se requieren en muchos de los estudios y en las simulaciones posteriores es la densidad de golpeo o densidad tasada. Este valor indica la máxima porosidad de equilibrio no distorsionada tras realizar el ensayo de vibración del polvo metálico. Depende principalmente del tamaño y forma de la partícula y de la distribución de polvo.

¹⁰ *Contigüidad*: propiedad de los materiales que mide la proximidad o el contacto entre partículas.

De acuerdo con el procedimiento 8.0.5 [75], se colocan 40 cm³ de polvo metálico en el interior de una probeta seca, con apreciación de 0.1 cm³. La base de la probeta se coloca en una máquina vibratoria o *Stampfvolumeter* modelo *Stav2003* de la marca JEL (ver Figura 4.6). Tras 22 minutos de vibración o unos 5000 golpeteos del polvo, se observa el nuevo volumen ocupado (que es inferior al volumen inicial) y se calcula la densidad.



Figura 4.6. Máquina vibratoria
Fuente: Propia

Para el polvo metálico que nos concierne, el WC-10Co, los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados densidad de golpeo del WC-10Co
Fuente: Propia

Polvo metálico	Densidad teórica [g·cm ³]	Densidad tasada [g·cm ³]	Densidad relativa	Porosidad
WC-10Co	14,37	4,144	0,288	0,712

4.4.2.2. Densidad y porosidad

El estudio y análisis cuantitativo de la densidad de las distintas piezas es otro de los parámetros importantes a calcular. De este modo es posible estimar la porosidad global de la pieza, aunque no se puede conocer la distribución de la misma. Para conseguir estos datos se debe realizar una medida tanto del peso como de las dimensiones. Debido a que las probetas no son perfectamente simétricas es recomendable realizar varias medidas de la altura y los lados a fin de encontrar un valor medio más cercano al valor real.

El cálculo de la densidad viene dado por la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{M}{S_N \cdot z_p} \quad [4.1]$$

Donde M es la masa del compacto sinterizado, S_N es la superficie de la base de la piezas y z_p la altura de la piezas tras la sinterización.

Mientras que la porosidad se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\theta = 1 - \frac{\gamma}{\gamma_m} \quad [4.2]$$

Donde γ es la densidad calculada con la ecuación 4.1 y γ_m es la densidad de la pieza maciza.

4.4.2.2.1. Referencia 326.2

Debido a que en la preparación del polvo metálico se usa una balanza, el peso de la pieza sinterizada es el mismo, debido a que la masa de polvo metálico es la misma. De la misma manera, el valor del área de la base es también constante, ya que la matriz usada tiene unas dimensiones definidas bajo tolerancias muy estrictas. Por lo tanto, el único valor variable es la altura de la pieza, que depende de la porosidad de la misma.

Los valores de la masa y el área se pueden apreciar a continuación, los valores de altura para realizar la media se muestran en la Tabla 4.7 y finalmente se calcula el valor de la densidad. El cálculo del área se puede encontrar en el Anexo 2.

$$\text{Masa} = 60,268 \text{ g}$$

$$\text{Área de la base} = 5,217 \text{ cm}^2$$

Tabla 4.7. Resultados de las alturas de la pieza 326.2

Fuente: Propia

Referencia	Altura [mm]	Altura zona densificada [mm]
1	8,60	6,507
2	8,61	6,496
3	8,63	6,513
4	8,61	6,492
Media	8,613	6,502

Por lo tanto, y de acuerdo con las ecuaciones 4.1 y 4.2 y teniendo en cuenta que tras la eliminación de la capa porosa se pierde un 20 % de la masa inicial, el valor de la densidad y porosidad de la pieza útil es:

$$\gamma = \frac{60,268 \cdot 0,8}{5,217 \cdot 0,6502} = 14,214 \text{ g/cm}^3$$

$$\theta = 1 - \frac{14,214}{14,37} = 0,0108$$

4.4.2.3. Conductividad eléctrica

El valor de la conductividad del material se obtiene a partir de la medida de la resistividad del material, que a su vez se obtiene a través de la medida de la resistencia eléctrica ofrecida al paso de corriente. Para obtener estos datos se ha usado un medidor digital de resistencia eléctrica o microohmiómetro modelo *Resistomat 2316* de la marca BURSTER (ver Figura 4.7).

Este aparato calcula la resistencia eléctrica mediante un puente de Kelvin o método de los cuatro puntos. El funcionamiento consiste en hacer pasar corriente continua por dos bornes, mientras que por otros dos se aplica el voltaje. De esta manera se obtiene una medida de resistencia directa en pantalla que, mediante la ecuación 4.3 se convierte en resistividad.

$$\rho = R \cdot \frac{S_N}{long} \quad [4.3]$$



Figura 4.7. Microohmiómetro
Fuente: Propia

4.4.2.3.1. Referencias 200

Para poder realizar de manera adecuada la medición de conductividad ha sido necesario realizar unas fases previas de preparación de la probeta. Inicialmente se han cortado los bordes de la pieza con el fin de poder medir la conductividad en la zona densificada y que la capa porosa no distorsionase el resultado (ver Figura 4.8). Tras esto ha sido necesario pesar las probetas, medir las longitudes de la probeta y calcular de manera aproximada el área de la sección donde se colocan los bornes (ver Anexo 2).

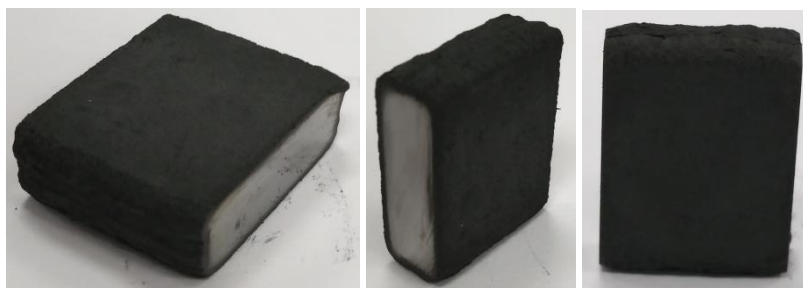


Figura 4.8. Distintas vistas de las probetas para ensayos de conductividad
Fuente: Propia

Los resultados de resistencia eléctrica, resistividad, conductividad y las dimensiones de la probeta se pueden observar en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Resultados ensayos conductividad
Fuente: Propia

Referencia	Masa [g]	Área [cm ²]	Longitud [cm]	Resistencia eléctrica [mΩ]	Resistividad [Ω·cm]	Conductividad eléctrica [(Ω·cm) ⁻¹]
201	43,093	1,00	1,31	0,007	5,32x10 ⁻⁶	1,88x10 ⁵
202	44,064	1,10	1,56	0,014	9,86x10 ⁻⁶	1,01x10 ⁵
203	45,632	1,03	1,18	0,049	4,26x10 ⁻⁵	2,35x10 ⁴
204	43,513	0,96	1,71	0,007	3,93x10 ⁻⁶	2,54x10 ⁵

Como se aprecia, los resultados no son del todo favorables debido a que la conductividad eléctrica ofrecida por las piezas sinterizadas es mayor que la conductividad eléctrica de la pieza

maciza ($4,77 \times 10^4 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), hecho que puede entenderse por el método de medición que se está usando. El proceso anteriormente mencionado está diseñado para piezas muy esbeltas, donde la longitud de la probeta es mucho mayor que el área de la sección de contacto. En el caso que nos concierne, al ser probetas tan pequeñas, el cálculo no es aceptable para posteriores estudios y análisis, aunque sí que muestra, a nivel cualitativo, que la conductividad del material es muy elevada.

4.4.3. Preparación de la probeta

A fin de poder analizar y estudiar la pieza fabricada por ERS es necesario realizar una serie de fases previas de preparación: corte, embutición y pulido. Todas estas fases de preparación de la probeta deben realizarse de manera segura, cumpliendo la normativa del laboratorio y, en especial, usando la ropa adecuada (bata, guantes y botas de protección). La seguridad en el laboratorio es el primer requisito antes de empezar a trabajar.

El objetivo de la preparación metalográfica es obtener una superficie plana de la muestra y sin ralladuras, semejante a un espejo, de manera que se puedan estudiar a nivel tanto macro como microscópico. Para ello es necesario cortar la probeta, empastillarla o embutirla y pulirla. El procedimiento seguido en el laboratorio para la preparación metalográfica de las muestras es relativamente sencillo, aunque requiere de cierta experiencia técnica que sólo se adquiere después de un trabajo práctico constante [30].

4.4.3.1. Corte

Una vez producidas las piezas con la máquina del ERS es necesario hacer un corte en las mismas para poder observar tanto la estructura (con microscopía óptica o electrónica) como las propiedades (dureza, tenacidad...). Debido a que se está trabajando con carburos cementados, la dureza del material es demasiado elevada, por lo que es necesario realizar los cortes con un disco de diamante, en este caso un *Wafering Blades* de la marca BUEHLER. El proceso de corte se realiza de manera automática en una cortadora modelo *IsoMet 4000* de la casa BUEHLER (ver Figura 4.9), aun así, hay ciertos aspectos que se tienen que configurar y preparar manualmente.

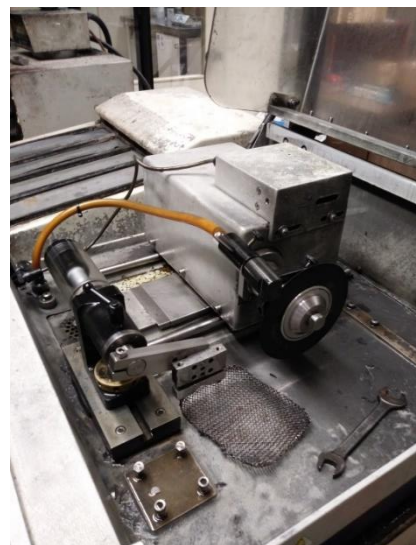


Figura 4.9. Cortadora automática
Fuente: Propia

El primer paso consiste en colocar la pieza en la sujeción y el disco de diamante en la cortadora ya que, normalmente, está preparado el disco de grafito, debido a que es más usual el corte de acero o materiales férricos. Tras la colocación del disco y de la pieza y comprobar el buen funcionamiento del sistema de lubricación, se configuran los parámetros de corte: velocidad angular del disco y velocidad de avance. Para metal duro y, por consiguiente, para el disco de diamante se procura usar altas velocidades angulares y bajas velocidades de avance. En el caso de las piezas realizadas los valores eran:

- *Velocidad de giro del disco:* 5000 rpm
- *Velocidad de avance:* 2,2 mm/min

4.4.3.2. Embutición

Para facilitar la manipulación, el manejo y el orden de las piezas cortadas y para mejorar y asegurar un buen pulido, se realiza el proceso de embutición, que consiste en introducir la muestra cortada en un cilindro y recubrirla con baquelita. De manera más detallada, se coloca la muestra con la cara a pulir en contacto con el plato de la embutidora y se rellena parte del recipiente cilíndrico con baquelita “dura” y otra parte con baquelita “blanda”. La principal razón de esta diferencia es que la baquelita “dura” resiste mejor la abrasión (para el proceso del pulido), pero es más costosa que la baquelita “blanda”. Posteriormente se aplica presión y temperatura y se obtiene la probeta preparada para el proceso de pulido. Este proceso de embutición se realiza en una embutidora *Pneumet II* de la casa BUEHLER / METASERV (ver Figura 4.10).



Figura 4.10. Embutidora
Fuente: Propia

4.4.3.3. Pulido

Tras cortar y embutir la muestra, tiene lugar la fase más importante de la preparación de la probeta: el desbaste y pulido especular de la pieza. Esta fase tiene la posibilidad de realizarse tanto manual como de manera automática, sin embargo, para mejorar la calidad del pulido, normalmente se usa la pulidora automática *MetaServ-250* de la casa BUEHLER (ver Figura

4.11). Para realizar un desbaste y pulido adecuado es necesario seguir un orden y procedimiento que se resume en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Protocolo de pulido para metal duro
Fuente: Propia

Fase	Disco	Velocidad [rpm]	Sentido giro	Lubricante	Tiempo [min]
1	Carbimet (P180 - grit 180)	300	Contra	Agua	15
2	Verdutex	150	Compensado	Suspensión alúmina 6 μm	15
3	Verdutex	150	Compensado	Suspensión alúmina 3 μm	15
4	Microcloth	500	Contra	Suspensión alúmina 1 μm	15



Figura 4.11. Pulidora automática
Fuente: Propia

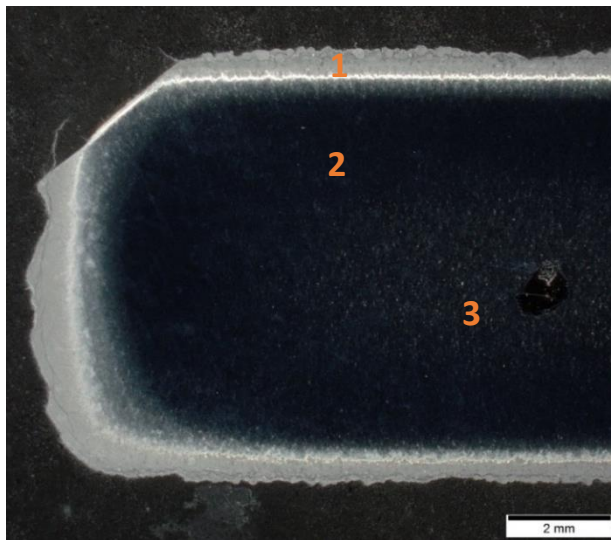
4.4.4. Análisis posteriores

4.4.4.1. Análisis micrográfico: densificación y porosidad

El estudio y diferenciación cualitativa de la zona densificada y de la zona porosa es uno de los análisis más importantes. Con una observación general al inicio y una más detallada a continuación de la zona densificada se puede concluir si la pieza sinterizada puede o no ser adecuada. Este primer y fundamental análisis realiza una primera criba de las piezas realizadas, además de mostrar mediante grietas, poros... problemas debido a la excesiva o insuficiente intensidad, al excesivo o insuficiente tiempo de sinterizado o de refrigeración...

En general, todas las piezas realizadas presentan una misma microestructura básica, pero con sus propios matices. Presentan una zona densificada en el interior o núcleo de la pieza, una zona porosa en el borde, tocando los extremos y paredes de la pieza, y una zona muy densificada entre medio de ambas. En la Figura 4.12 se pueden observar las tres zonas

principales de densificación. Aunque a simple vista el área efectiva¹¹ de la pieza es menor que el área total de la pieza fabricada, cabe destacar que las regiones cercanas a los extremos, pero en el interior de la pieza, a pesar de estar mejor densificadas, presentan una mejor densificación y dureza que los bordes, pero siguen siendo valores muy bajos o insuficientes a las prestaciones requeridas. Por este hecho, el área efectiva real es inferior al área total de la pieza.



- | |
|--------------------------|
| 1 – Zona muy porosa |
| 2 – Zona muy densificada |
| 3 – Núcleo densificado |

Figura 4.12. Diferenciación zonas porosas

Fuente: Propia

El análisis de la zona densificada se realiza mediante microscopio óptico y lupa. Mientras que el primero permite observar y medir los posibles poros de la pieza, tanto en la zona densificada como en la zona porosa, la lupa permite observar la pieza de una manera más global y general. Con la lupa se diferencia, a grandes rasgos, la zona porosa de la zona densificada, además de asignar un valor de superficie.

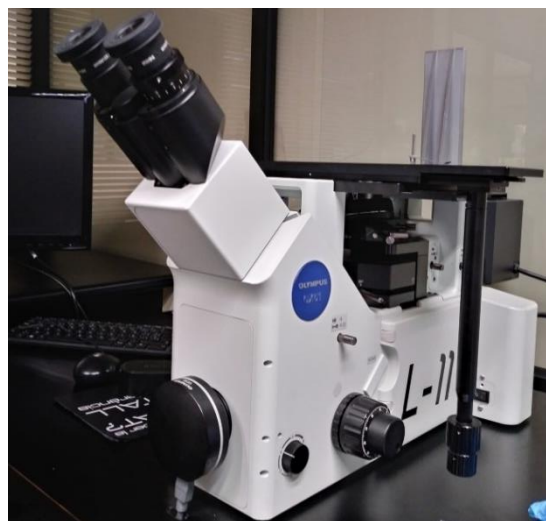


Figura 4.13. Microscopio óptico

Fuente: Propia

¹¹ *Área efectiva*: región o porcentaje de área que cumple los requisitos previamente establecidos, principalmente de dureza, porosidad y tenacidad. El caso ideal se alcanza cuando el área efectiva es igual al área total.

El microscopio y la lupa usados han sido el modelo *GX51* y el modelo *SZ61*, respectivamente, ambos de la marca *Olympus* (ver Figura 4.13).

4.4.4.1.1. Referencia 326

Como se ilustra en la Figura 4.14, se puede observar la misma diferenciación de la zona porosa y la zona densificada de una manera aproximada, como en la Figura 4.12. La zona porosa externa, por el hecho de que la pieza mide alrededor de 8,5 mm, es de unos 2 mm, hecho que implica que el área efectiva de la pieza decrezca considerablemente. La mayor parte de los ensayos tienen un comportamiento similar, por lo que es importante procurar optimizar el proceso a fin de que la capa superficial porosa disminuya significativamente.

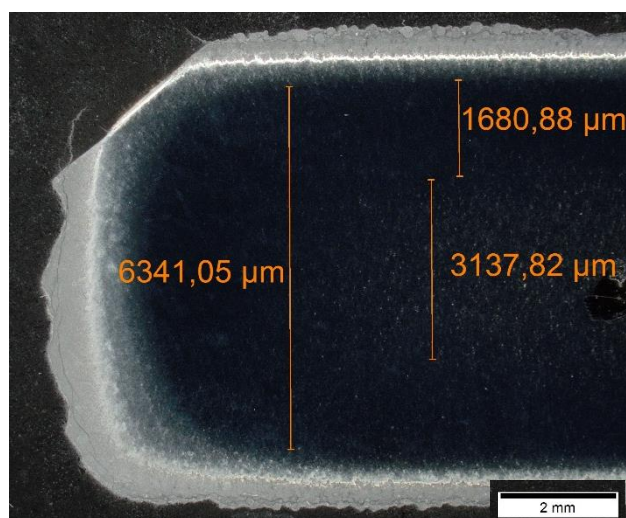


Figura 4.14. Cuantificación aproximada zona densificada
Fuente: Propia

En las Figuras 4.15a y 4.15b, por su parte, se pueden observar dos imágenes con más resolución y precisión. Mientras que en la Figura 4.15a se muestra el contorno poroso y la zona muy densificada a una escala bastante grande, en la Figura 4.15b se puede ver el núcleo densificado de la pieza en que hay porosidad. Sin embargo, esta porosidad es del orden del micrómetro o incluso nanómetro.

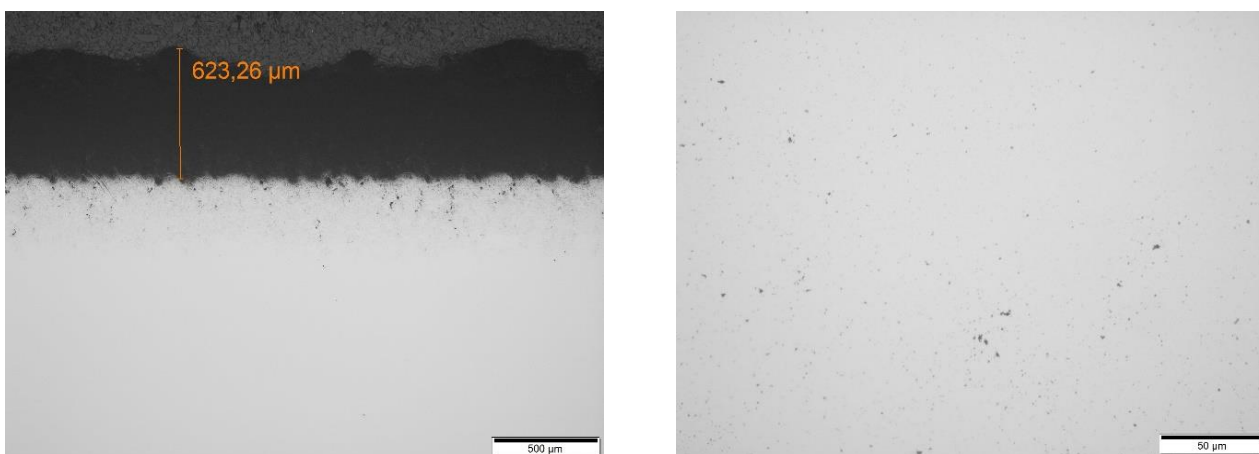


Figura 4.15. a) Contorno poroso y zona muy densificada b) Núcleo densificado
Fuente: Propia

4.4.4.2. Dureza Vickers (HV30)

Para evaluar la dureza de los compactos sinterizados se ha realizado el ensayo de dureza Vickers. El fundamento de este ensayo es la aplicación de una carga mediante un indentador piramidal de diamante sobre la superficie del material preparado metalográficamente.

El equipo utilizado para analizar la dureza Vickers es un durómetro de la marca *Mitutoyo* (ver Figura 4.16). El cálculo de la dureza consiste en medir, de la forma más precisa posible, una de las longitudes del rombo que se forma tras la indentación. La medida de la longitud de una de las diagonales se convierte en un valor de dureza automáticamente a través de la pantalla conectada al durómetro [76]. En el caso que nos concierne se ha usado, según la norma ISO 6507-1:2018 [77], Vickers 30kg (HV30).

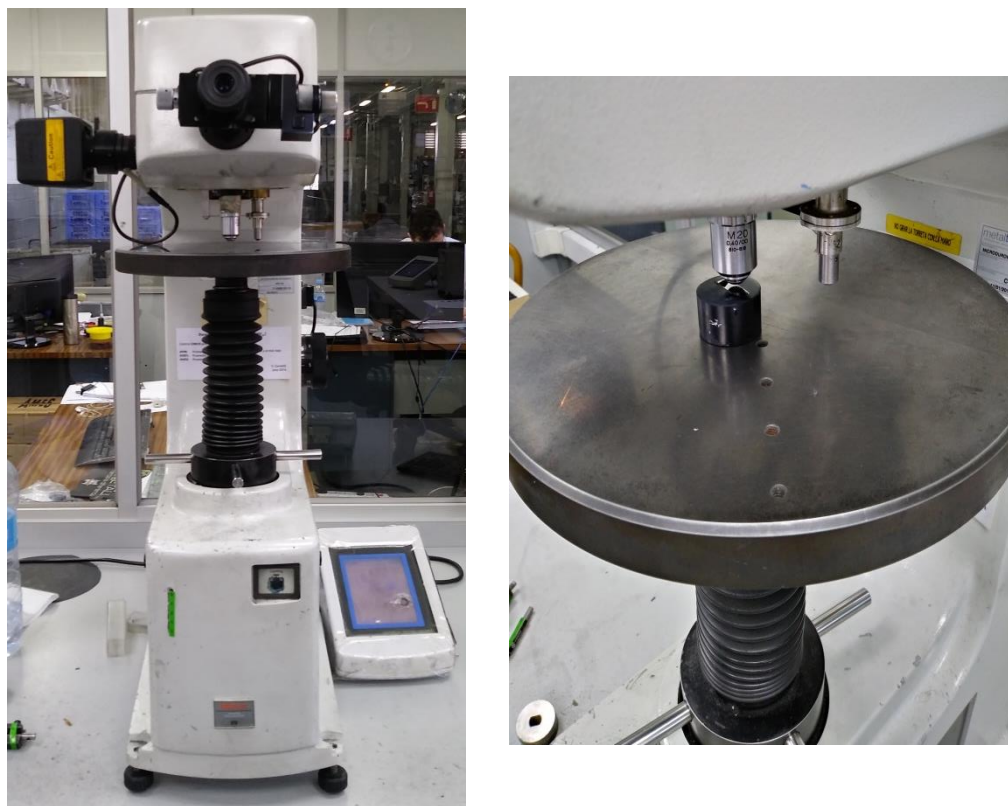


Figura 4.16. Durómetro
Fuente: Propia

4.4.4.2.1. Referencia 326

El análisis de la dureza, como se ha comentado previamente, corresponde a uno de los principales valores de estudio. En este caso, y como se muestra en la Figura 4.17, se han realizado 15 indentaciones. Sin embargo, dos de las indentaciones se han desestimado por el hecho de estar situadas en la zona porosa, por lo que su valor de dureza únicamente nos aporta la información de que, en el contorno, la dureza cae en picado. Por esta razón, y porque el estudio principal se centra en la zona densificada, únicamente se tendrán en cuenta los otros 13 valores. También cabe mencionar que la poca alineación de las indentaciones es debido a que el durómetro usado no dispone de nonio o sistema de guiado de la pieza, sino que es puramente manual. En la Tabla 4.10 se pueden observar los distintos valores de dureza según la posición de la indentación.

Tabla 4.10. Valores de dureza según la posición de la indentación
Fuente: Propia

Referencia	Dureza [HV30]	Referencia	Dureza [HV30]	Referencia	Dureza [HV30]
1	2106	6	1833	11	2018
2	1985	7	1887	12	1984
3	2014	8	1943	13	1969
4	1727	9	2011	14	2086
5	1855	10	342,5	15	589,3
MEDIA	1955,23				

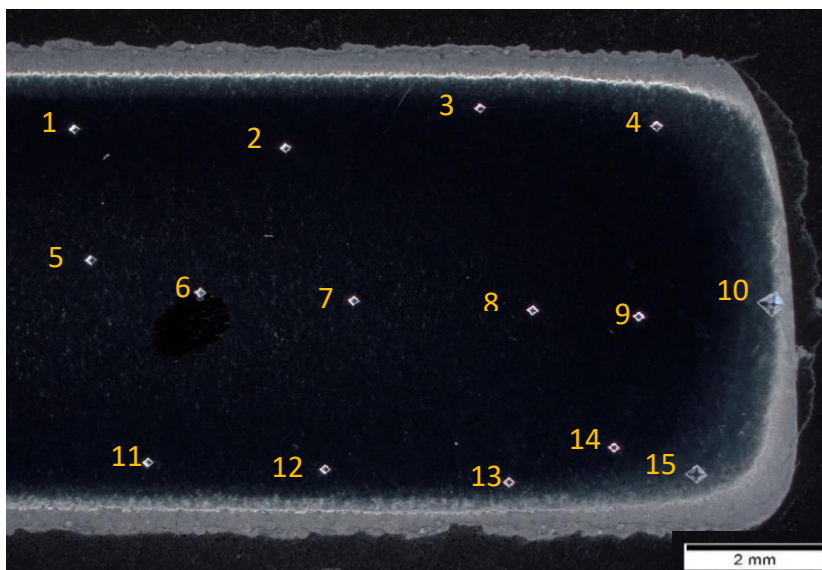


Figura 4.17. Posición de las distintas indentaciones
Fuente: Propia

4.4.4.3. Tenacidad (K_{IC})

El estudio de la tenacidad es quizá el que requiere más trabajo. Consiste en medir las longitudes de las grietas formadas en las esquinas de los rombos producidos por las indentaciones. Esas longitudes de grieta, mediante unos cálculos, se convierten en un valor de tenacidad.

Para calcular K_{IC} , se pueden distinguir las ecuaciones empíricas y las experimentales, algunas de las cuales se muestran a continuación [78]–[81]:

$$K_{IC} = 0,16 \left(\frac{c_m}{a_m} \right)^{-1,5} \cdot \left(HV \cdot a_m^{\frac{1}{2}} \right) \rightarrow \text{Evans} \quad [4.4]$$

$$K_{IC} = 0,0298H \cdot a_m^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{c_m}{a_m} \right)^{-1,38} \rightarrow \text{Niihara} \quad [4.5]$$

$$K_{IC} = 0,15 \cdot \sqrt{\frac{HV_{30}'}{L_i}} \quad \text{donde } L_i = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \rightarrow \text{Chang} \quad [4.6]$$

Donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura [MPa - m^{1/2}]; HV es la dureza Vickers [MPa]; HV_{30}' es la dureza Vickers [kgf/mm²]; E es el módulo de Young [MPa]; c es la longitud media de las grietas

obtenidas en las puntas de la huella [mm] y a es la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella [mm].

Sin embargo, a pesar de las distintas posibilidades que presentan diversos artículos, se ha decidido usar la ecuación hallada en Espinosa y Ferreira que, a la vez, es la ecuación usada en el estudio de tenacidad del proyecto *EFFIPRO* [51], [52], [79], [82]. De esta manera, los resultados obtenidos de tenacidad podrán compararse a posteriori con los resultados que se obtuvieron durante el pasado proyecto.

$$K_{IC} = \frac{0,0889}{\sqrt{1000}} \cdot \sqrt{\frac{HV_{30} \cdot F}{L_i}} \quad \text{donde } L_i = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \quad [4.7]$$

Donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$]; HV_{30} es la dureza Vickers 30 kg [MPa]; F la carga aplicada en el ensayo de dureza [N]; L_i es la suma de las longitudes de las cuatro grietas obtenidas [mm].

Se ha podido observar que las ecuaciones 4.6 y 4.7 son iguales en el caso que se esté trabajando con HV30.

$$F = m \cdot g \quad [4.8]$$

$$\frac{0,0889}{\sqrt{1000}} \cdot \sqrt{30 \cdot 9,807 \cdot 9,807} = 0,151$$

4.4.4.3.1. Referencia 326

De acuerdo con la ecuación 4.7, y tras medir las longitudes de todas las grietas de las distintas indentaciones realizadas, es posible hallar los valores de tenacidad y aproximar un valor medio de la zona densificada. Los distintos valores de tenacidad, así como las distintas longitudes de las grietas se pueden observar en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Valores de las longitudes de grieta y de la tenacidad según la posición de la indentación
Fuente: Propia

Referencia	D ₁ [μm]	D ₂ [μm]	D ₃ [μm]	D ₄ [μm]	K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]
1	92,53	140,23	87	136,31	10,26
2	103,88	126,89	103,51	121,55	9,97
3	92,23	246,25	82,28	221,12	8,46
4	99,58	136,74	75,91	127,86	9,46
5	152,07	75,29	151,47	62,54	9,79
6	-----	-----	-----	-----	-----
7	160,19	78,7	149,93	66,03	9,73
8	153,03	95,4	163,38	85,7	9,44
9	159,53	100,17	158,6	94,52	9,46
10	-----	-----	-----	-----	-----
11	78,71	155,46	83,24	159,32	9,82
12	73,36	207,81	80	203,53	8,95
13	60,06	355,51	75,91	389,3	7,14
14	110,43	147,02	110,62	142,32	9,65
15	-----	-----	-----	-----	-----
MEDIA	-----	-----	-----	-----	9,34

Mientras que en la Figura 4.18, se puede apreciar una de las indentaciones realizadas, así como la nomenclatura seguida en la Tabla 4.11; en las Figuras 4.19a y 4.19b se puede observar el porqué de la desestimación de las referencias 10 y 15 tanto de dureza como de tenacidad.

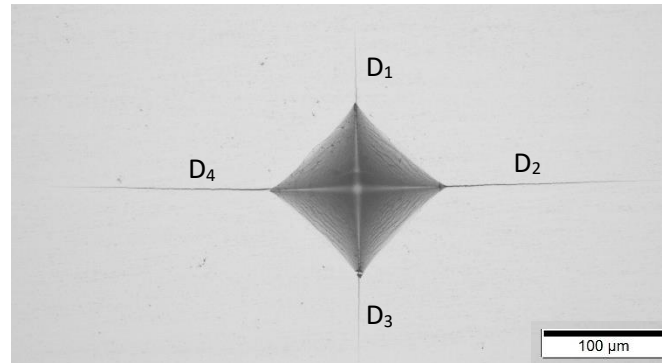


Figura 4.18. Ejemplo de indentación y nomenclatura seguida
Fuente: Propia

Como se aprecia, el tamaño de las indentaciones es mucho mayor, corroborando la suposición que a mayor porosidad la dureza disminuye. La desestimación en este cálculo de la referencia 6 viene dada por el hecho de que las grietas no estaban del todo definidas, por lo que hubiera sido difícil la medición de sus longitudes.

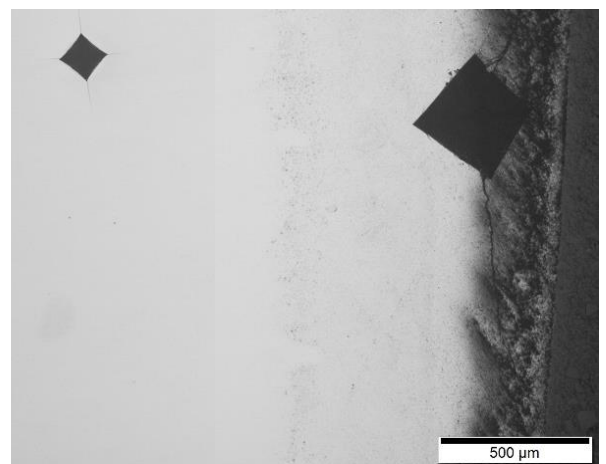
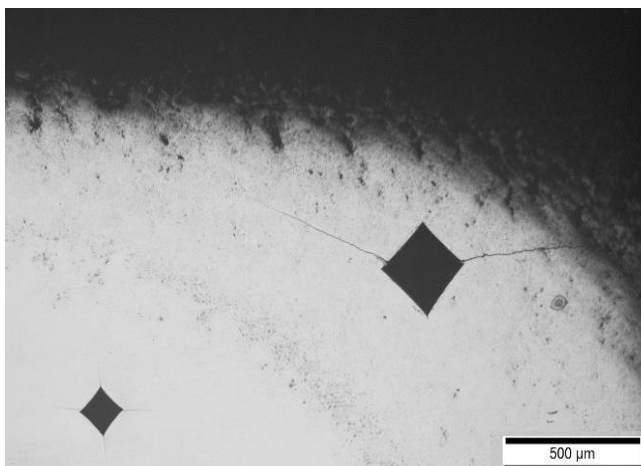


Figura 4.19. Indentaciones número 10 y número 15
Fuente: Propia

4.5. Resultados y discusión

A fin de corroborar y comprobar la validez de los resultados obtenidos en las pruebas con la máquina de ERS, se mostrarán tanto los resultados y la discusión ofrecidos por distintas publicaciones como los resultados y la discusión propios. Posteriormente, se podrán analizar las discrepancias y similitudes en la Tabla 4.12.

4.5.1. Pruebas proyecto EFFIPRO

Según distintos artículos, las muestras de ERS típicamente consisten en un centro denso rodeado por una capa porosa superficial, consiguiendo valores de densidad entre 90% y 98% de la densidad teórica. Incrementando la densidad de corriente, la densidad global de las muestras incrementa o, dicho de otra manera, el área de la zona porosa decrece. El espesor de

la capa porosa depende del material usado, las conductividades de los punzones y la matriz, siendo el espesor de la capa porosa en contacto con los punzones metálicos mayor que la capa en contacto con las paredes de la matriz cerámica. Después de quitar la capa externa porosa, las muestras con ERS presentan una muy alta densidad, con valores típicos y suficientes para realizar herramientas de metales duros. Por otro lado, también se puede observar que el material con 10% Co presenta mejores resultados de densificación comparado con el material con 6% de Co.

En este proceso, la corriente eléctrica pasa a través del material produciendo calor por efecto Joule, aunque la temperatura alcanzada depende de diversos factores como la distribución de densidad en verde, las pérdidas de calor por conducción, la conductividad... En una presión de doble émbolo, la densidad en verde es menor en el centro de la pieza y a mayor porosidad mayor resistencia eléctrica. Este hecho produce un incremento de la temperatura en el núcleo de la pieza durante el calentamiento por resistencia que puede derivar en la fusión parcial de dicha zona. Por su parte, las pérdidas de calor por conducción desde el material hasta la matriz y los punzones, producen un incremento del gradiente de temperatura que va desde el núcleo hasta los bordes. Por esta razón, la porosidad externa es producida por el rápido enfriamiento del material al mantenerse en contacto con la matriz cerámica y los punzones de cobre.

La microestructura de los materiales obtenidos por ERS se compone de granos poligonales de WC rodeados por una matriz metálica de cobalto, concretamente, las fases principales son WC-hexagonal y Co-cúbico. El tamaño de los granos se estima de acuerdo con el método de interceptaciones lineales, que se basa en el número de longitudes promedio de las interceptaciones a través de los granos a lo largo de una línea dibujada en la superficie del material. Por su parte, la contigüidad decrece con el crecimiento del contenido del aglutinante y también depende de la historia del procesado del carburo. Aunque es complicado determinar la influencia de la contigüidad en las propiedades mecánicas, se supone que la dureza aumenta a la vez que aumenta la contigüidad.

En relación a las diferencias de análisis respecto a las piezas obtenidas por *Hot Pressing*, los materiales obtenidos por ERS presentan una mayor dureza y unas menores longitudes de las interceptaciones por el corto tiempo de procesado y sinterizado. Sin embargo, se observa una variación de la dureza entre el núcleo y la superficie de las muestras. Este fenómeno se puede relacionar con la variación del tamaño de grano o con la migración de cobalto desde el núcleo [26].

4.5.2. Pruebas proyecto *FASTRAM*

Tras los distintos experimentos y ensayos realizados en la máquina ERS, se puede observar que las piezas obtenidas para este proyecto no distan mucho de las propiedades y características de las piezas del proyecto anterior: consisten en un centro densificado rodeado por una capa porosa superficial, aunque en este caso las densidades oscilan entre el 98% y el 100%. A diferencia de las pruebas del proyecto anterior que únicamente se realizaban con una o máximo dos intensidades distintas, en este proyecto se ha realizado una distribución de intensidad más compleja. Es por este hecho que, en este caso, el espesor de la capa porosa en contacto con los punzones metálicos es un poco menor que la capa en contacto con las paredes de la matriz cerámica. En el caso de que la matriz fuera perfectamente aislante, la capa porosa en esa zona sería nula o despreciable.

La microestructura de las piezas sigue teniendo el mismo patrón, con los granos poligonales de WC rodeados por una matriz metálica de cobalto, aunque el valor de porosidad sí que varía. Debido a que se trata de la misma máquina y el mismo material, las únicas diferencias que se han podido constatar de manera significativa son aquellas relacionadas con las propiedades de la pieza ya sinterizada. En estos últimos ensayos, las durezas obtenidas también cumplen los requisitos con creces, sin embargo, los valores son mayores que en los estudios anteriores y la ratio entre número de piezas aceptadas y número de piezas fabricadas ha aumentado considerablemente. Esta diferencia de producción y calidad es debida a la variación de la distribución de intensidad, adecuando las variables a las condiciones idóneas de la pieza.

Por lo tanto, el mayor avance obtenido entre los dos procesos no es tanto la mejoría de las propiedades sino más bien la mejora del procedimiento y de la metodología usada. Variando la distribución de intensidad, de presión, según la cantidad y el tipo de polvo, ha sido posible una optimización del proceso y unos notables avances en productividad.

Tabla 4.12. Tabla comparativa entre el proyecto EFFIPRO y el proyecto FASTRAM
Fuente: Propia

	EFFIPRO	FASTRAM
Densificación	Capa porosa superficial y zona densificada interior	Capa porosa superficial y zona densificada interior
Densidad	90 – 98 %	>98 %
Capa porosa	Mayor por los punzones	Ligeramente mayor por la matriz
Dureza media [HV30]	1800 ±20	1950 ±40
Tenacidad media [MPa·m^{1/2}]	11,5 ±0,2	9,5 ±1,0
Intensidad	Uno o dos pulsos	Dos pulsos fuertes y bajada escalonada
Voltaje [V]	12	12

4.6. Alternativas y propuestas

Tras las pruebas realizadas tanto en el proyecto *EFFIPRO* como en el proyecto *FASTRAM* se ha podido observar que el hecho de variar ciertos parámetros podría implicar una mejora de las propiedades de la pieza sinterizada. Algunas de las distintas alternativas se han puesto en marcha durante el proyecto *FASTRAM*, otras están en proceso de desarrollo y otras, debido a la dificultad de montaje, coste o que no son adecuadas, se han desestimado. Algunas de las propuestas son: uso de tren de pulsos, conocimiento de la distribución de poros, prensado en frío previo, variación del voltaje en el proceso, cambio de la matriz cerámica, sistema de realimentación de la corriente y variación de la presión durante el enfriamiento.

4.6.1. Tren de pulsos

El uso de un tren de pulsos permite controlar de una manera más detallada el sinterizado y la distribución de intensidad y temperatura. Para materiales con una elevada resistencia inicial, se puede sugerir un sinterizado con dos pulsos para controlar mejor el proceso. Con el primer pulso se pretende romper la resistencia inicial, mientras que con el segundo se realiza el sinterizado propiamente dicho. Además, este método permite la eliminación del sobrecalentamiento del compacto [49].

El tren de pulsos también tiene en cuenta el proceso de refrigeración escalonada de la pieza, a fin de evitar modificaciones estructurales y de propiedades por choque térmico. El primer pulso permite la ruptura de las capas de óxido y, por ende, la reducción de la resistencia eléctrica. El segundo pulso representa el proceso de sinterizado y el resto de pulsos menores ayudan en la refrigeración escalonada. Esta distribución de intensidad se puede apreciar en la Figura 4.20.

Distribución de Intensidad de Corriente

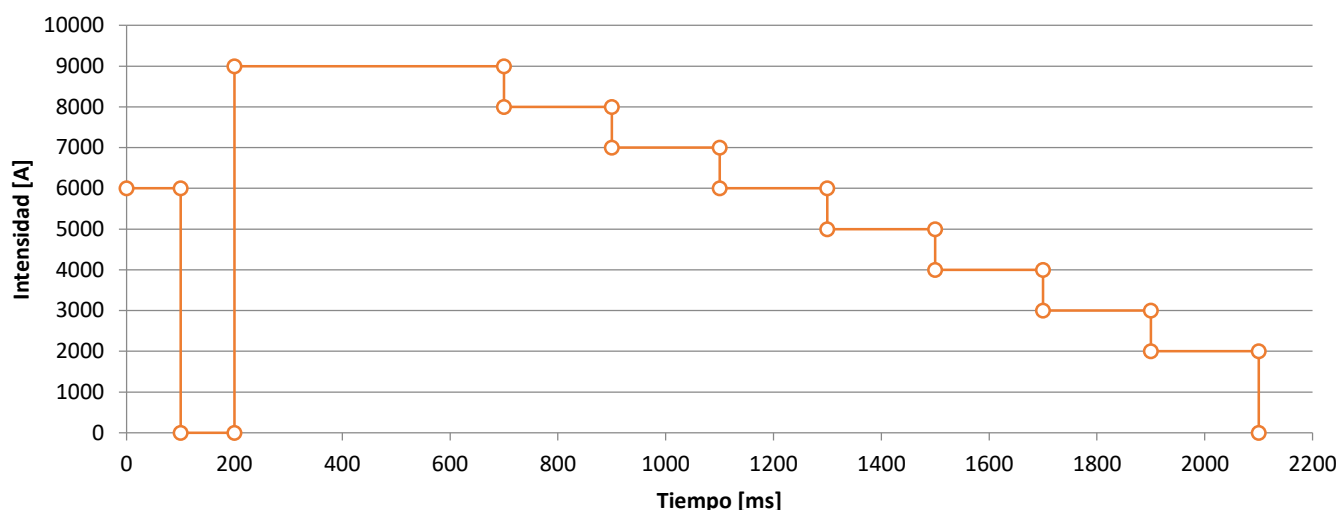


Figura 4.20. Distribución de Intensidad de Corriente

Fuente: Propia

4.6.2. Distribución de poros

El conocimiento de la distribución de porosidad en función de la intensidad es una de las líneas de investigación principales. Según alguna publicación, y a nivel exclusivamente experimental, la distribución de poros se puede dividir en tres tipos [8], [49]:

- Tipo I: es la porosidad en la zona menos sinterizada con unos poros de dimensiones comparables con las partículas de polvo inicial.
- Tipo II: son los poros residuales en las zonas bien sinterizadas.
- Tipo III: son los poros más largos y pueden considerarse grietas de corte o cizalla. Estos poros pueden encontrarse solamente en muestras a elevadas intensidades de corriente y en la zona bien sinterizada.

En función de esta primera aproximación basada en pruebas empíricas, se procura no incrementar de manera significativa la intensidad a fin de evitar los poros tipo III. En la Figura 4.21 se pueden observar estos tres tipos de poros tras las distintas pruebas realizadas. Cabe mencionar que la imagen que hace referencia a los poros del tipo III no ha sido realizada en estos ensayos, sino que ha sido tomada de Montes et al. [83]

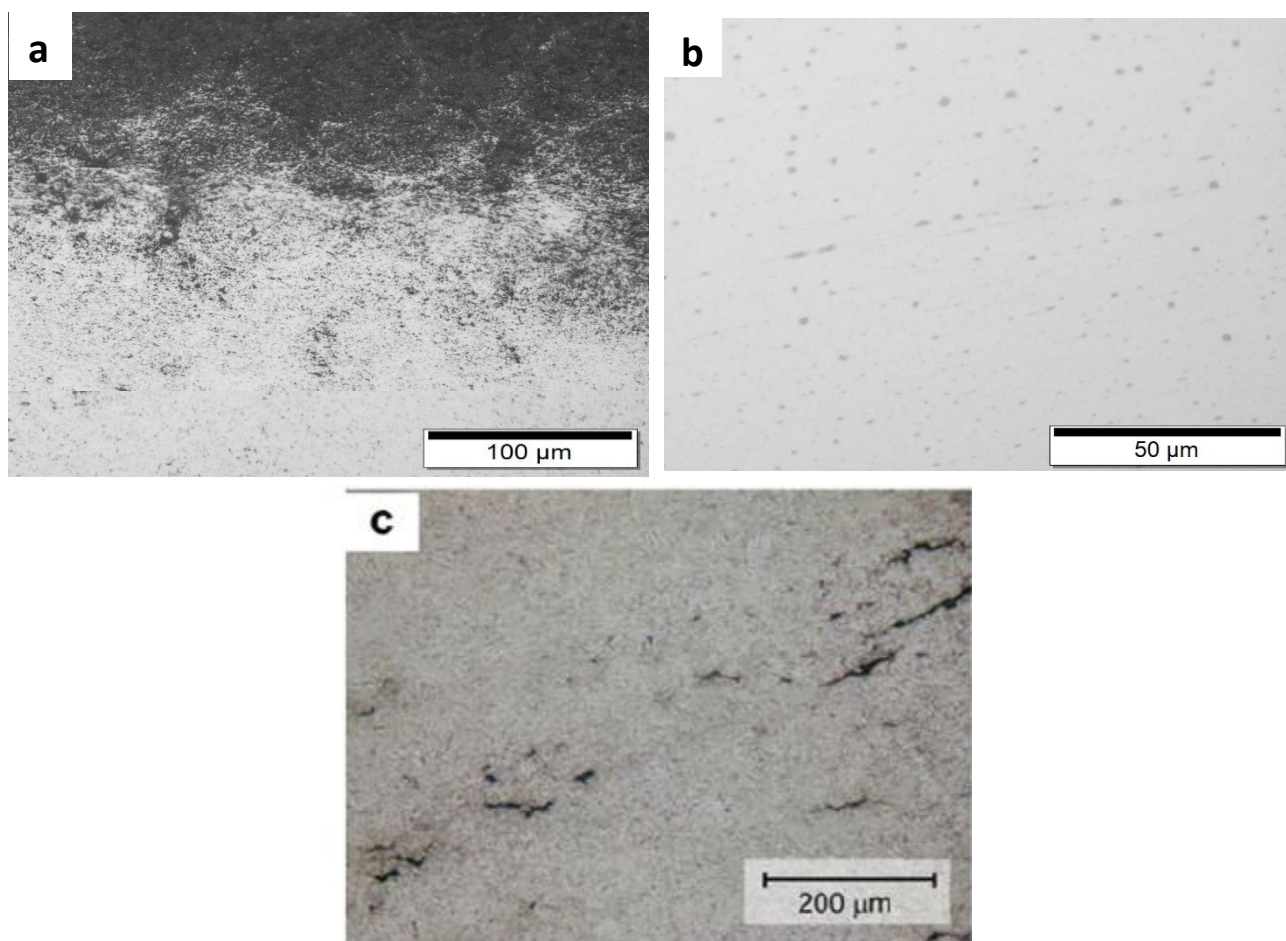


Figura 4.21. Distribución de porosidad a) Tipo I b) Tipo II c) Tipo III
Fuente: Propia y [80]

4.6.3. Prensado en frío

Otra propuesta que ya está siendo implementada consiste en la compactación previa de los polvos metálicos antes de iniciar la descarga eléctrica. De esta forma se reduce considerablemente la resistencia ofrecida por el material y se facilita la circulación de la intensidad de corriente.

Distribución de Intensidad de Corriente

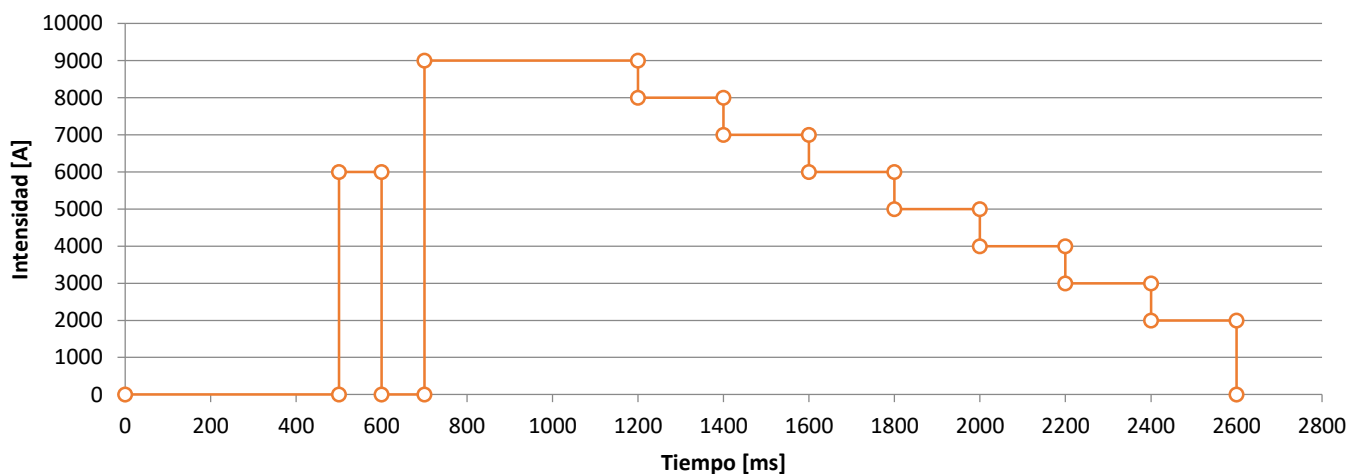


Figura 4.22. Distribución de Intensidad de Corriente
Fuente: Propia

A pesar de que ya está en uso, es importante analizar y estudiar el efecto del tiempo de aplicación de presión, porque es posible que aumentar en cierta medida el tiempo de precompactación beneficie al sinterizado por el hecho de reducir la porosidad antes de la descarga. Una de las propuestas se puede observar en la Figura 4.22.

4.6.4. Variación del voltaje

El proceso ERS trabaja a bajos voltajes, mientras que el proceso EDC a voltajes mayores. El hecho de realizar un primer pulso a elevada intensidad conlleva unos efectos similares que realizar el proceso EDC antes que el ERS. En un principio, ésta era la propuesta por parte del proyecto *EFFIPRO*, pero nunca se acabó de implementar.

Realizar un aumento de voltaje simultáneamente al primer pulso de intensidad y luego disminuir el voltaje al valor normal en el resto de pulsos, implicaría una mayor facilidad de rotura de las capas de óxido de las partículas y, por ende, una reducción de la resistencia eléctrica ofrecida.

Esta propuesta, aunque no está implementada, está en mente, y en disposición de realizarse a corto plazo, ya que implica una mejora sustancial del proceso. Una ejemplificación puede observarse en la Figura 4.23.

Distribución de Intensidad y Voltaje

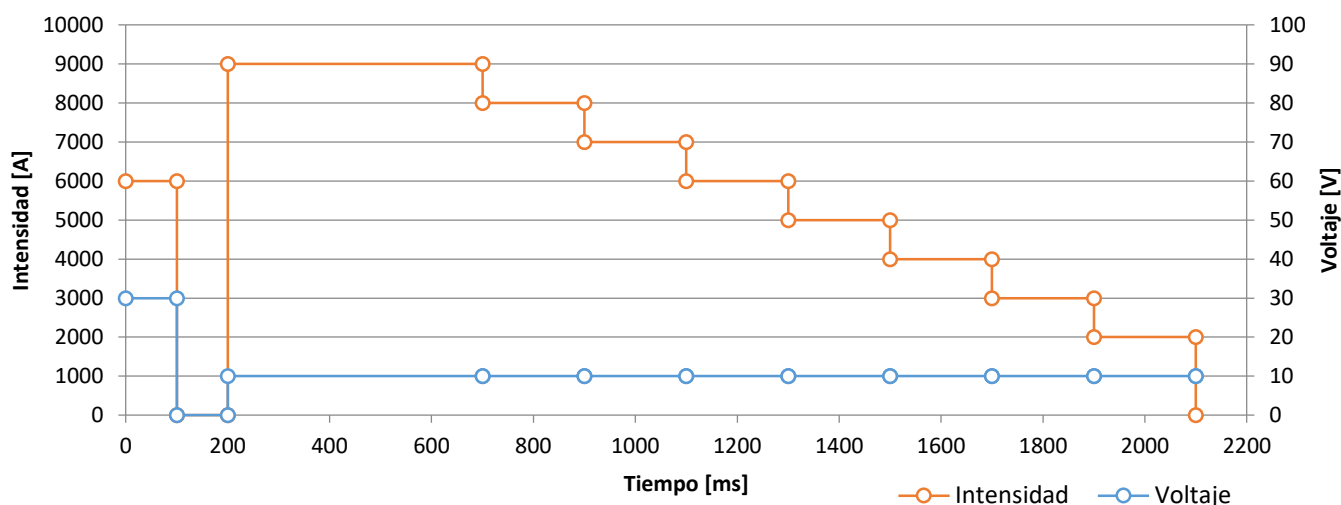


Figura 4.23. Distribución de Intensidad y Voltaje

Fuente: Propia

4.6.5. Variación de la presión

Una de las propuestas más usadas en el momento presente y que está dando muy buenos resultados es la variación de presión durante el proceso ERS.

Esta variante consiste en aplicar una carga mecánica elevada durante la fase de sinterizado, es decir, durante el pulso inicial, el pulso de sinterizado y la bajada de intensidad escalonada; y una presión más reducida (normalmente la mitad) durante la fase de enfriamiento. Esta reducción de presión mejora no tanto la calidad de las piezas, sino las cargas de fatiga que soporta la máquina. Como se ha podido comprobar experimentalmente, mantener una

elevada presión durante un periodo prolongado perjudica la máquina, por lo que reducir la presión en la segunda fase implica un uso más adecuado de la misma.

Por otro lado, y a nivel técnico, la reducción de presión no desfavorece excesivamente la conformación de las piezas, pues la función de los punzones en la fase de enfriamiento es la difusión de temperatura, por lo que la carga aplicada, mientras haya contacto pieza-punzón, es indiferente.

4.6.6. Matriz cerámica

Otra de las variantes existentes y posibles es el cambio de la matriz cerámica. El hecho de usar matrices cerámicas con menor conductividad térmica implica una reducción de la capa porosa externa, mientras que aumentar la resistencia mecánica de la matriz implica un aumento de la durabilidad de la matriz [26].

El principal problema consiste en llegar a un equilibrio entre durabilidad / resistencia mecánica y conductividad térmica pues, en la mayoría de casos, el hecho de mejorar en un aspecto implica una reducción en el otro. Algunas de las distintas posibilidades de matrices se han descrito en el apartado 4.2.3, sin embargo, el hecho de cambiar la matriz es un proceso costoso y complejo por lo que, por ahora, no es una opción de rápida implementación.

4.6.7. Sistema de realimentación

El proceso ERS, a pesar de ser rápido y eficaz, implica una alta inversión y tiene un elevado coste de producción. Este coste de producción aumenta considerablemente por el hecho que la intensidad de corriente descargada en cada pulso se desperdicia y se pierde. Una opción que está en estudio y análisis es implementar algún método que permita la reutilización y realimentación del sistema, reduciendo el gasto energético y, en consecuencia, el gasto económico.

Uno de los posibles métodos y, quizás, el más sencillo, sería el uso de condensadores para almacenar la energía eléctrica, sin embargo, esta idea de mejora sigue en estudio debido a la complejidad que supone.

5. SIMULACIÓN Y MODELO TEÓRICO

Como se ha podido observar experimentalmente, la resistencia y la porosidad decrecen durante las primeras fracciones de segundo del proceso de sinterizado. Pasado este primer tramo, la porosidad continúa decreciendo mientras que la resistencia se mantiene constante. Dicho comportamiento se explica por una rápida reducción de la resistividad de las películas de óxido de naturaleza semiconductoras al aumentar la temperatura en la etapa inicial de la sinterización. Las partes en que el compacto tiene una resistencia inicial menor concentran la mayor parte de la corriente, sin embargo, debido al calentamiento por efecto Joule, la resistividad del material aumenta redistribuyendo el paso de corriente. Esta redistribución implica una mejor sinterización de las zonas con mayor resistencia inicial. Para definir este fenómeno se utiliza el término “auto-regulación” [8], [49].

Sabiendo de la existencia de distintas hipótesis ofrecidas por ciertas publicaciones para explicar los sucesos que tienen lugar durante el proceso ERS, se procurará en este apartado recoger los fundamentos teóricos de los distintos campos de la física y ofrecer modelos y simulaciones que permitan incrementar el conocimiento de este proceso.

5.1. Modelo teórico: fundamentos físicos y matemáticos

A pesar de que este trabajo no va a intentar resolver analíticamente ni numéricamente el problema físico y térmico que presenta este proceso, sí que se van a mencionar las principales relaciones que rigen y definen el proceso [30], [48], [84].

Para dar una descripción teórica es necesario considerar tanto la transferencia de energía térmica por efecto Joule como la densificación asociada que producen un fuerte acoplamiento termo-mecánico. Por lo tanto debemos partir de las propiedades del polvo, tanto de la temperatura como de la porosidad. Además, para un estudio más detallado se deberían tener en cuenta las tres fases o etapas que presenta el proceso de ERS: prensado en frío sin aplicación de corriente, sinterizado con presión y corriente, forja sin aplicación de corriente [48].

5.1.1. Electricidad

Algunas de las principales ecuaciones que describen el proceso a nivel eléctrico son:

- Distribución de corriente según la Regla de los Nudos de Kirchhoff [28]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r i_r)}{\partial r} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0 \quad [5.1]$$

Donde i_r, i_z representan la densidad de corriente en las direcciones radial y azimutal, respectivamente.

- Potencia específica según la Ley de Ohm [28]:

$$\dot{q}_i = i_r \rho_r + i_z \rho_z \quad [5.2]$$

Donde ρ_r, ρ_z representan las resistividades eléctricas en las direcciones radial y azimutal, respectivamente.

- Energía térmica específica [49]:

$$\eta = \frac{1}{M} \int_0^t I^2(\tau) R(\tau) d\tau \quad [5.3]$$

Donde $I(\tau)$, $R(\tau)$ y M son la corriente, la resistencia eléctrica y la masa del polvo respectivamente. Un valor más alto de η implica una distribución de la porosidad más uniforme de las distintas piezas. En cambio, valores de η menores da lugar a una distribución de porosidad no uniforme. Esto se debe porque la temperatura más elevada se alcanza en el centro de la muestra, haciéndola más densa que las regiones periféricas que están en contacto con los punzones o las paredes de la matriz.

5.1.2. Termodinámica

Las principales ecuaciones que describen el proceso a nivel térmico son [28]:

- Distribución de temperaturas:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\gamma c_p T) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) + \frac{I^2 \rho}{S_N^2} \quad [5.4]$$

Donde γ , c_p , λ , ρ , I y S_N son densidad, calor específico, conductividad térmica, resistividad eléctrica, intensidad y superficie, respectivamente.

- Distribución de temperatura según la Ley de Fourier:

$$\gamma c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q}_v \quad [5.5]$$

Donde γ , c_p , λ_r , λ_z , T , t y \dot{q}_v son densidad, calor específico, conductividad térmica en direcciones radial y azimutal, temperatura, tiempo y producción de calor por fuentes internas por unidad de tiempo, respectivamente.

- Transferencia de calor por radiación según la Ley de Stefan-Boltzmann:

$$\dot{q}_r = \sigma_s \varepsilon (T_c^4 - T_a^4) \quad [5.6]$$

Donde \dot{q}_r es el calor perdido por unidad de tiempo, σ_s la constante de Stefan-Boltzmann, ε la emisividad, T_c la temperatura de la superficie emisora y T_a la temperatura de la superficie absorbente.

- Transferencia de calor por convección:

$$\dot{q}_{conv} = h (T_p - T_w) \quad [5.7]$$

Donde T_p , T_w , h son la temperatura de la placa, la temperatura del fluido y el coeficiente de convección, respectivamente.

5.1.3. Mecánica

Las principales ecuaciones que describen el proceso a nivel mecánico son:

- Presión aplicada:

$$P_N = \frac{F}{S_N} \quad [5.8]$$

Donde P_N es la presión aplicada, F la fuerza del punzón y S_N la superficie de contacto.

- Densidad aparente:

$$\gamma = \gamma_m(1 - \theta) \quad [5.9]$$

Donde γ_m y θ son la densidad del macizo y la porosidad, respectivamente.

5.1.4. Modelos simplificados

La resolución analítica de estas ecuaciones es muy compleja por el hecho de que factores como la porosidad, la temperatura, la intensidad o el tiempo están muy entrelazados. Por ello se intenta aproximar el comportamiento a modelos más sencillos y simplificados. A pesar de que los modelos que describen los procesos ERS son precarios y poco desarrollados, permiten adquirir una ligera idea del comportamiento del material bajo las condiciones de trabajo.

Dentro de los modelos sobre los procesos ERS, destacan los estudios realizados por la Universidad de Sevilla [29], [84]–[88] y de Secondi [89], que se verán posteriormente. A modo de resumen se pueden observar en la Figura 5.1 las distintas ecuaciones simplificadas y modelizadas ofrecidas por los investigadores de la Universidad de Sevilla.

5.2. Modelos de Conductividad, Compresibilidad y Porosidad

Cuando se usan matrices aislantes eléctricamente, uno de los problemas que aparecen es determinar si la masa de polvo, sometida a presión uniaxial en la matriz, se puede o no consolidar eléctricamente, por lo que, el parámetro crítico en el proceso es el valor de la resistencia eléctrica de la masa de polvo, que no debe exceder un cierto valor máximo. La existencia de ese máximo puede entenderse desde dos puntos de vista. El primero es debido al voltaje limitado que la fuente de energía puede proporcionar, V , y la necesidad de un mínimo valor de la intensidad de corriente, I , que debe pasar a través de la masa de polvo para tener un proceso de consolidación eficiente $R = \frac{V}{I}$; mientras que el segundo es debido al aumento de temperatura que provoca y que puede desembocar en la fusión del material. Normalmente, la resistencia máxima del sistema es superior a la necesaria para fundir el material, por lo que el límite de trabajo lo pone el segundo máximo.

Esta resistencia eléctrica depende de la porosidad y disminuye al aumentar la presión. En otras palabras, cuanto mayor es la presión, menor es la porosidad y, por consiguiente, menor es la resistencia eléctrica. Sin embargo, el efecto de la presión en la porosidad no es el único que afecta a la resistividad efectiva del material, sino que el efecto de la presión también contribuye a la descalcificación de las capas dieléctricas como óxidos, hidruros y otros compuestos químicos que cubren las partículas de polvo reduciendo también la resistencia eléctrica. En la mayoría de los casos, estos óxidos influyen más que la porosidad en la resistencia eléctrica por lo que acaba siendo una dificultad añadida. La dificultad del problema reside tanto en el determinar el espesor y la resistividad de las capas de óxido como en conocer su estado químico exacto (presencia de hidróxidos, por ejemplo). Otras posibles incertidumbres en las capas de óxido son la naturaleza cristalina o amorfa, el número de vacantes e impurezas... Por lo tanto, el efecto de aumentar la presión es doble al reducir la porosidad de la masa de polvo y al contribuir a la descalcificación de las capas de óxido, reduciendo drásticamente el valor de la resistividad del material [29].

MODELO TEÓRICO DEL PROCESO SRE					
PROPIEDADES DE LOS MATERIALES					
Densidad	$\gamma = \gamma_m (1 - \theta)$				
Calor específico	$c = c_m$				
Resistividad eléctrica	$\rho = \rho_m \left[(1 - \theta/\Theta_M)^{-1} + \frac{6}{\pi} \alpha (1 - \theta/\Theta_M)^{-1} \right]$		$\alpha = \left(\frac{\rho_z \delta}{\rho_m r} \right) \exp(-m_d (1 - \theta/\Theta_M)^n)$		
Conductividad eléctrica	$k = k_m (1 - \theta/\Theta_M)^{\frac{1}{2}}$				
<p>donde γ_m, ρ_m, c_m y k_m son la densidad, el calor específico, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica de la masa de material estudiado; ρ_z la resistividad eléctrica de las capas de óxido formadas en la superficie de las partículas del polvo; Θ_M, r y δ la porosidad de golpeo, el valor medio del radio de las partículas de polvo y el espesor de la capa de óxido; y m_d y n_d parámetros definidos para describir el proceso de eliminación de las capas de óxido de las partículas de polvo durante el proceso SRE.</p>					
ECUACIONES MODELO TEÓRICO DEL PROCESO SRE					
A) DURANTE LA ETAPA PREVIA PRENSADO EN FRÍO ($0 < t \leq t_0$)					
	$\Theta_0 = \Theta_m + (\Theta_M - \Theta_m) \exp(-(P_N/a)^b)$	$R_0 = \rho_0 H_0/S_N$	$H_0 = M/(S_N(1 - \Theta_0)\gamma_m)$	$T(\vec{r}, t) = T_0$, en todo el sistema	
<p>donde Θ_m, a y b son los parámetros de ajuste de la curva de compresibilidad del polvo obtenidos mediante ajuste Secondi, M es la masa de polvo, y ρ_0 la resistividad evaluada la Ecuación (M5) en t_0.</p>					
B) A PARTIR DEL COMIENZO DE PASO DE CORRIENTE ($t > 0$): Etapa principal de Calentamiento y Etapa final de Enfriamiento					
Evolución de la temperatura del polvo/compacto:	$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma c T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \frac{I^2 \rho}{S_N^2}$	$\nabla T _{z=0} = 0$	$T(x=L, t) = T_0$, para $t_0 < t \leq t_f$	$T(\vec{r}, 0) = T_0$, en todo el sistema	
<p>donde los coeficientes γ (densidad), c (calor específico), k (conductividad) y ρ (resistividad eléctrica) son funciones de la posición y la temperatura.</p>					
Evolución de la densificación del polvo/compacto:	$\frac{\dot{\theta}}{\theta} = -\frac{A_c}{T} \left(\frac{P_N}{E_m} \cdot \frac{\sqrt{\theta/\Theta_M}}{1 - \theta/\Theta_M} \right)^{n_c} \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$	$\theta(t - t_0) = \Theta_0$	$dv = v_0 (1 - \Theta_0) \frac{d\theta}{(1 - \theta)^2}$		
<p>donde A_c es una constante del material, n_c y Q_c son el exponente y la energía de activación de fluencia para el material 100% densificado, R es la constante de los gases y E_m el módulo de Young; v es el volumen aparente de la región considerada alrededor del punto x, y v_0 el volumen de la región en el instante t_0.</p>					
Evolución del propiedades globales del compacto:	$H(t) = H_0 \left(\frac{1 - \Theta_0}{1 - \Theta(t)} \right)$	$T(t) = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} T(t) dV$	$\Theta(t) = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \theta(t) dV$	$R(t) = \frac{H(t)}{S_N V_1} \int_{V_1} \rho_1(t) dV$	$E(t) = \frac{1}{M} \int_{V_1} I^2(t) \cdot R(t) dt$

Figura 5.1. Captura de pantalla de la tabla resumen de las ecuaciones principales del modelo teórico que describen el proceso ERS

Fuente: [30]

En la mayoría de áreas científicas, el efecto e influencia de la porosidad y la capa de óxido en las propiedades de los distintos materiales es de gran interés. Ya sea en la permeabilidad del suelo, la capacidad de compactación, las estructuras espongiiformes o espumas, la fabricación de piezas por pulvimetalurgia... Por este hecho, encontrar ecuaciones experimentales que relacionen las propiedades del material con la porosidad es un problema crucial [87].

5.2.1. Relación entre Compresibilidad y Porosidad

Para poder analizar de manera adecuada la relación existente entre la conductividad y la presión, es necesario realizar una fase previa en la que se estudie la relación entre la presión y la porosidad.

Jacques Secondi, tras un análisis algebraico, propone una relación entre la densidad aparente y la presión. Esta ecuación tiene en cuenta, entre otras cosas, los efectos de plasticidad y dureza de trabajo, aunque no tiene en cuenta el efecto de la oxidación de las partículas de polvo metálico [89].

$$\ln\left(\frac{\gamma_{max} - \gamma}{\gamma_{max} - \gamma_M}\right) = -KP^n \quad \rightarrow \quad \gamma = \gamma_{max} - e^{-KP^n}(\gamma_{max} - \gamma_M) \quad [5.10]$$

Donde P , γ_M , γ_{max} , K y n son la presión, las densidades relativas inicial o de golpeo y máxima, y los parámetros de control de dureza de trabajo y de plasticidad a nivel macroscópico, respectivamente.

5.2.2. Relación entre Conductividad y Porosidad

Dentro de la gran variedad de propiedades, una de las más importantes para el estudio del proceso ERS es la relación existente entre la porosidad y la conductividad (σ) o resistividad eléctrica (ρ). A lo largo de los años se han ido formulando distintas ecuaciones experimentales a fin de definir esta relación, dichas relaciones o expresiones se pueden observar en la Figura 5.2.

Authors	Year	Relative conductivity ($\sigma_R = \sigma_E/\sigma_0$)	Upper boundary condition $\sigma_R \rightarrow 1$?	Lower boundary condition $\sigma_R \rightarrow 0$?
Maxwell [6]	1873	$\frac{2(1-\theta)}{2+\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Fricke [7]	1924	$\frac{1-\theta}{1+a\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Loeb [8]	1954	$(1 - b\theta)$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1/b$
Murabayashi et al. [9]	1969	$[3(1 - \theta)^c - 1] \left(\frac{1-\theta}{2+\theta}\right)$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Aivazov and Domashnev [10]	1971	$\frac{1-\theta}{1+d\theta^2}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Meyer [11]	1972	$\frac{e(1-\theta)}{e+\theta}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
Schulz [2]	1981	$(1 - \theta)^f$ (closed porosity)	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
McLachlan [12]	1986	$\left(1 - \frac{\theta}{\theta_c}\right)^{\frac{2}{\theta_c}}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow \theta_c$
Montes et al. [13]	2003	$\left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^2$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow \theta_M$
Montes et al. [14]	2008	$\left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^u$ $u = 1 + (1 - \theta_M)^{\frac{1}{\theta_M}}$	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow \theta_M$

θ_c is a critical porosity (the percolation threshold), θ_M is the tap porosity and the remainder parameters (a , b , c , d , e and f) are material constants

Figura 5.2. Diferentes expresiones para la conductividad normalizada en función de la porosidad
Fuente: [90]

La imagen muestra la conductividad normalizada (térmica o eléctrica), que es la relación entre la conductividad efectiva del material poroso y la conductividad del material a granel o completamente denso en función de la porosidad [87].

A simple vista se puede apreciar que una simple descripción matemática en función de la porosidad total no puede predecir adecuadamente la conductividad. Es por este hecho que aparecen en las distintas expresiones coeficientes empíricos o parámetros de ajuste a fin de tener en cuenta factores como la forma de los poros, la conectividad de los poros, la composición del material, la homogeneidad microestructural...

Como se ha comentado previamente, a medida que la porosidad disminuye, la conductividad aumenta, hecho que puede observarse en todas las expresiones. Sin embargo, varias de ellas presentan ciertos errores o desviaciones debido a las condiciones de contorno establecidas, ya que imponen que con la compactación de los polvos es posible obtener una pieza maciza. Únicamente, las expresiones de Loeb [91], McLachlan [92], [93] y Montes et al [87], [94] satisfacen la condición de límite inferior en que no se alcanza la pieza maciza.

El último modelo, propuesto por Montes et al. [90], corresponde a una simplificación de la última expresión a fin de reducir tiempos y costes de computación. Sin alejarse del comportamiento real del proceso, evalúa la influencia de la microestructura en la conductividad y busca una relación entre la conductividad y las propiedades mecánicas. Dentro de este último modelo, Montes et al. distinguen dos variantes, teniendo en cuenta la presencia de una capa de óxidos alrededor de las partículas del polvo o sin tener en cuenta dicha capa [90].

- Teniendo en cuenta la presencia y el efecto de la capa de óxido alrededor de las partículas:

$$\rho_E = \rho_m \left[\left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^{-\frac{3}{2}} + \frac{6}{\pi} \alpha \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad [5.11]$$

$$\text{donde } \alpha = \alpha_m e^{-m_d \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^{n_d}} \quad \text{y} \quad \alpha_m = \frac{\rho_x \delta}{\rho_m r_0}$$

- Menospreciando la presencia y el efecto de la capa de óxido alrededor de las partículas (caso concreto en que $\alpha = 0$):

$$\sigma_E = \sigma_m \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^{\frac{3}{2}} \quad [5.12]$$

Donde σ_E , σ_m y θ_M son la conductividad del material poroso, la conductividad del material macizo y la porosidad de golpeo¹², respectivamente; ρ_E , ρ_m y ρ_x son las resistividades del material poroso, macizo y de la zona con capa de óxido, respectivamente; α_m es un parámetro adimensional que representa una ponderación de la relación de conductividades y de la relación de espesores de la partícula y de la capa de óxido; m_d y n_d representan el efecto desincrustante de la capa de óxido

¹² Porosidad de golpeo: máxima porosidad de equilibrio no distorsionada tras realizar el ensayo de vibración del polvo metálico. Depende principalmente del tamaño y forma de la partícula y de la distribución del polvo [90], [95].

durante la compresión y sinterización, uno midiendo la fragilidad del óxido o facilidad de romperlo y el otro describiendo la velocidad de rotura, respectivamente; r_0 y δ son el radio de la partícula y el espesor de la capa de óxido, respectivamente.

A pesar de que Montes et al. [95] no ofrecen valores de los parámetros m_d y n_d para metal duro, en la Tabla 5.1 se muestran algunos de los resultados obtenidos, que permiten observar ciertas tendencias y las órdenes de magnitud de trabajo. En lo que respecta al término m_d , se puede apreciar que los valores se encuentran alrededor de 10 y 30, mientras que para el término n_d los valores giran en torno a 0 y 0,3. Sin embargo, para precisar más los cálculos con metal duro, es importante conocer o estimar de manera justificada los valores de m_d y n_d .

Tabla 5.1. Características de la capa de óxido en distintos materiales

Fuente: [95]

Polvo	Óxido	δ [nm]	ρ_x [$\Omega \cdot m$]	θ_M	m_d	n_d
Aluminio AS61	Al ₂ O ₃	4,50	1,0 x10 ¹²	0,44	28,59	0,01
Bronce 89/11 AK	Cu ₂ O	4,50	100	0,39	13,27	0,18
Hierro WPL 200	Fe ₂ O ₃	4,50	2100,84	0,58	13,62	0,25
Hierro NC 100.24	Fe ₂ O ₃	4,50	2100,84	0,60	15,01	0,26
Níquel 4SP 400	NiO	4,50	0,88	0,56	14,50	0,21
Níquel T255	NiO	4,50	0,88	0,84	13,57	0,25
Titanio 325	TiO	4,50	149,03	0,62	11,02	0,11
Titanio 104	TiO	4,50	149,03	0,56	11,97	0,12
Titanio Amperit	TiO	4,50	149,03	0,59	10,73	0,18

El método que propone Montes et al. en [95] se presenta a continuación:

$$\sigma_E = \sigma_m \left[\phi^{-\frac{3}{2}} + \frac{6}{\pi} \alpha \phi^{-\frac{1}{2}} \right]^{-1} \text{ donde } \phi = 1 - \frac{\theta}{\theta_M} \quad [5.13]$$

Donde aislando α obtenemos,

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_E} \right) - \phi^{-\frac{3}{2}}}{\left(\frac{6}{\pi} \right) \phi^{-\frac{1}{2}}} \quad [5.14]$$

Y sabiendo que

$$\alpha = \alpha_m e^{-m_d \phi^{n_d}} = \frac{\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_E} \right) - \phi^{-\frac{3}{2}}}{\left(\frac{6}{\pi} \right) \phi^{-\frac{1}{2}}} \rightarrow e^{-m_d \phi^{n_d}} = \frac{\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_E} \right) - \phi^{-\frac{3}{2}}}{\alpha_m \left(\frac{6}{\pi} \right) \phi^{-\frac{1}{2}}} \quad [5.15]$$

Tomando logaritmos se puede obtener la siguiente expresión,

$$-m_d \phi^{n_d} = \psi \text{ donde } \psi = \ln \left(\frac{\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_E} \right) - \phi^{-\frac{3}{2}}}{\alpha_m \left(\frac{6}{\pi} \right) \phi^{-\frac{1}{2}}} \right) \quad [5.16]$$

Tras llegar a esta ecuación, mediante un sistema con dos valores conocidos (σ_{E1} , θ_1 , σ_{E2} y θ_2) se pueden obtener los valores de m_d y n_d para WC-10Co.

$$\begin{cases} -m_d \phi_1^{n_d} = \psi_1 \\ -m_d \phi_2^{n_d} = \psi_2 \end{cases} \rightarrow n_d = \frac{\ln\left(\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)}{\ln\left(\frac{\phi_1}{\phi_2}\right)} \quad y \quad m_d = -\frac{\psi_1}{\phi_1^{n_d}} \quad [5.17]$$

5.2.2.1. Mecanismos de oxidación del WC-Co

Uno de los fenómenos importantes a tener en cuenta, a pesar de que complica significativamente el estudio, es el mecanismo de oxidación de los carburos cementados WC-Co. En este ámbito de reciente investigación destacan los estudios mediante *Electron Probe X-ray Micro-Analyser* (EPMA), *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* (GIXRD) y *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS).

Los carburos pertenecen a la clase de materiales duros, resistentes al desgaste, refractarios y con ligantes metálicos como cobalto, níquel, hierro... Normalmente, debido a sus múltiples aplicaciones, estos materiales están expuestos a ambientes corrosivos (ácidos, álcalis, elevadas temperaturas...) que deterioran y degradan el material y sus propiedades mecánicas. La oxidación tiene lugar con cierta facilidad a altas temperaturas y en ambientes secos, reduciendo considerablemente las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del material, sin embargo, estas capas de óxido son sencillas de desprender [96].

A pesar de que la mayoría de estudios sobre la oxidación de los carburos de tungsteno se realizan a altas temperaturas, Warren et al. realizaron una serie de experimentos y pruebas para comprobar la oxidación del tungsteno y del carburo de tungsteno en atmósferas secas y húmedas a bajas y medias temperaturas [97]. A bajas temperaturas y presión atmosférica, el óxido más frecuente y más estable termodinámicamente es el WO_3 , aunque también afecta en gran medida la presencia o ausencia de humedad en el ambiente, pues a mayor humedad se aprecia una mayor velocidad de oxidación.

Aunque Warren et al. realizaron pruebas a 20, 100, 200 y 500°C, el análisis se centrará en las pruebas a 20°C, debido a que el polvo metálico usado comúnmente se almacena a temperatura ambiente durante largos periodos. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2. Espesor de la capa de óxido en el WC-Co en función de la temperatura
Fuente: [97]

Experimento	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno	HR = 60%	HR = 95%	Agua
Temperatura [°C]	23	100	200	500	23	23	-
Tiempo	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora	1 semana	1 semana	1 semana
Espesor [Å]	6	8	12	>100	24	34	~ 0

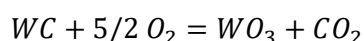
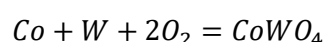
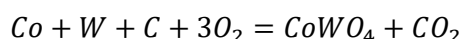
* $1 \mu m = 10.000 \text{ \AA}$ y HR = Humedad Relativa a 23°C

Se puede apreciar que las capas de óxido que se forman a temperaturas menores de 500°C son relativamente delgadas, mientras que al aumentar a esa temperatura la oxidación crece considerablemente [97].

Cuando se aumenta la temperatura, tras varios estudios, se ha podido observar que las capas de óxido que se forman en la superficie de las partículas del polvo metálico son,

mayoritariamente, el ya mencionado WO_3 y el $CoWO_4$, siendo el primero el más frecuente de los dos por tener menos resistencia a la oxidación. En menor medida se encuentran CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 . Además, comparando los resultados de distintos estudios, se conoce que los compuestos Co_2O_3 y Co_3O_4 solamente aparecen tras un largo periodo de oxidación (mayor a 4 horas). Debido a esta facilidad de oxidación a altas temperaturas, ha habido diversos experimentos para mejorar la resistencia a esta oxidación como, por ejemplo, incrementando el contenido en cobalto [96].

Las ecuaciones que se pueden observar a continuación son las principales reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de oxidación del WC-Co.



Aunque se ha probado y estudiado el comportamiento frente a la oxidación del WC-Co [98] aparecen aún un conjunto de parámetros a concretar como, por ejemplo, el rango de temperatura y tiempo en los que empieza a aparecer la oxidación del Co o del WC, la localización de las capas de óxido, los espesores de las capas... A continuación, se mostrará un breve análisis de varios factores [96]:

- Diagrama Temperatura-Tiempo de la oxidación del WC-Co, en la que se diferenciarán tres regiones:
 - o Región I: oxidación muy leve
 - o Región II: oxidación de la fase Co principalmente en $CoWO_4$
 - o Región III: oxidación simultánea de las fases Co y WC principalmente en WO_3
- Localización de las principales capas de óxido en la Región II
- Conductividad eléctrica de la capa de óxido según el material oxidado

5.2.2.1.1. Diagrama Temperatura-Tiempo

Para poder realizar un diagrama adecuado es necesario conocer a qué rango de temperaturas empiezan a oxidarse las distintas fases, el WC y el Co. Como se había comentado anteriormente, es necesaria una elevada temperatura para oxidar el compuesto, por esto los distintos estudios de los artículos analizados tienen lugar a una temperatura entre 300 y 600°C. De un modo distinto, a temperatura ambiente la oxidación es muy pequeña y casi negligible [99]. Se tendrán en cuenta los resultados de Warren et al. [97], principalmente.

Como se puede observar en la Figura 5.3a, en las temperaturas más bajas el contenido de oxígeno en los compuestos es muy pequeño, y la variación temporal no afecta en gran medida a dicho contenido. En un rango de temperaturas entre 300°C y 350°C, la variación de oxígeno se mantiene baja y bastante regular. Por lo que respecta al resto de curvas, se aprecia que a medida que la temperatura aumenta la oxidación también crece [96].

En la Figura 5.3b, se puede observar que, para una temperatura constante, si se va reduciendo el tiempo de oxidación, las partículas están menos oxidadas, como era de esperar. A altas temperaturas el compuesto se encuentra con oxidación simultánea de WC y Co y a medida que disminuye la temperatura disminuye y desaparece la oxidación de la fase WC y, posteriormente, de Co, quedando el compuesto con una leve oxidación.

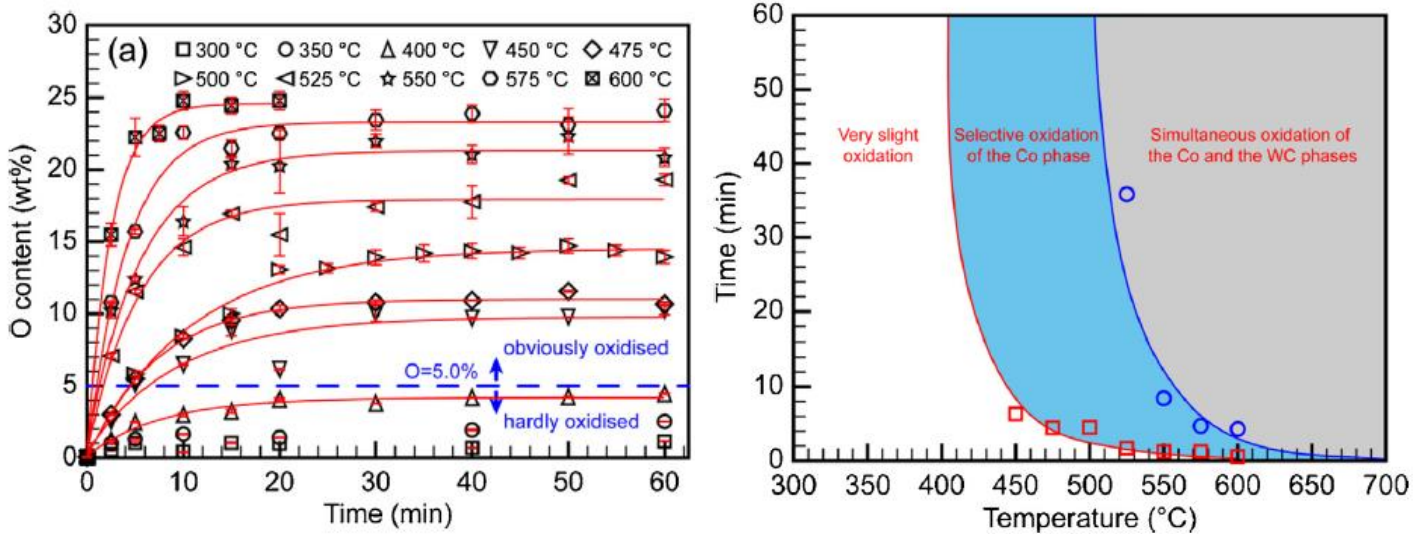


Figura 5.3. a) Evolución temporal de la cantidad de oxígeno en el compuesto b) Tipo de oxidación en función del tiempo y la temperatura

Fuente: [96]

5.2.2.1.2. Localización de las capas de óxido

La localización de las distintas capas de óxido en la región con oxidación de la fase Co (Región II), se distribuye de una manera simétrica, similar a una distribución normal. En la Figura 5.4a, se puede observar que, en el estado inicial, es decir, sin haber estado sometida a altas temperaturas, el porcentaje de oxígeno en la muestra es muy poco relevante, mientras que en la Figura 5.4b se aprecia que el hecho de haber aplicado una temperatura elevada durante un cierto tiempo implica un incremento del oxígeno.

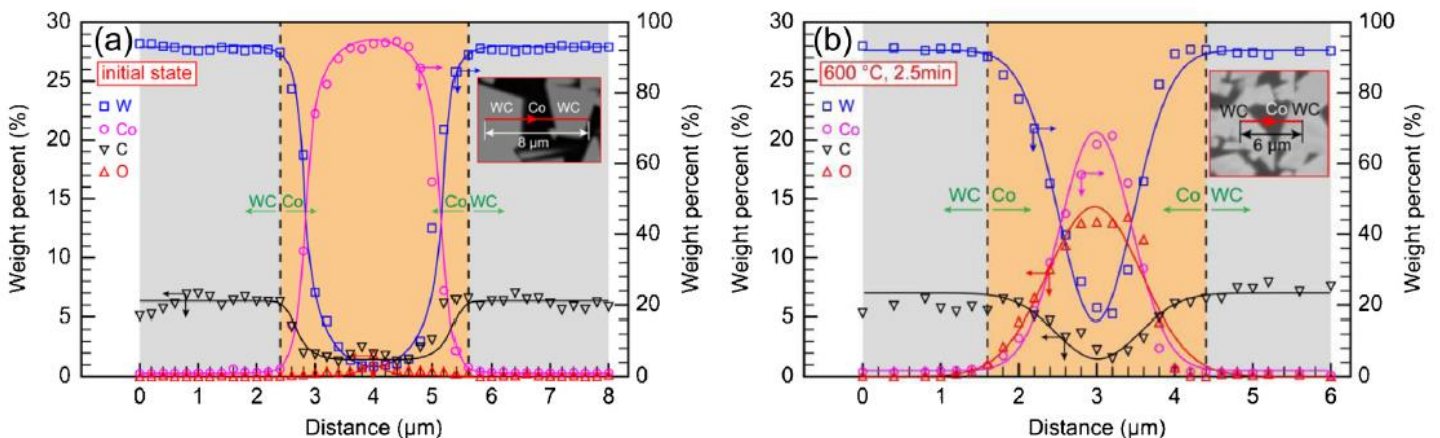


Figura 5.4. Localización de las distintas capas de óxido a) Estado inicial b) Estado final

Fuente: [96]

5.2.2.1.3. Conductividad eléctrica

En las publicaciones se ha podido observar que el principal óxido que se forma en el carburo de tungsteno es el trióxido de tungsteno (WO_3) [100]–[107]. El trióxido de wolframio, también conocido como óxido de wolframio o anhídrido volfrámico, es un compuesto químico

electrocrómico¹³ de color amarillo canario semiconductor, por lo que presenta una conductividad eléctrica baja [104], [108], [109]. Sin embargo, la conductividad eléctrica de los compuestos WO₃ depende del hecho de si se usan o no dopantes y, en caso que se usen, el tipo de dopantes. La variación por el uso de dopantes es bastante significativa y el valor puede variar entre 2×10^{-2} y $9 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [110]. Algunas de las conductividades según el dopante usado se pueden observar en la Tabla 5.3:

Tabla 5.3. Propiedades y características de los distintos óxidos posibles del WC-10Co

Fuente: [110]

	WO ₃	WO ₃ -Al ₂ O ₃	WO ₃ -Co ₃ O ₄	WO ₃ -MnO ₂	WO ₃ -Na ₂ O
Densidad aparente [g·cm ³]	5,80	6,70	6,70	6,50	6,80
Tamaño medio de grano [μm]	10	6	65	150	30
Conductividad eléctrica [(Ω·cm) ⁻¹]	8×10^{-6}	2×10^{-2}	5×10^{-5}	1×10^{-6}	9×10^{-7}

5.2.3. Relación entre Dureza y Porosidad

La medición de la dureza no es un análisis complicado, aunque sí largo si se usan durómetros y microdurómetros manuales. Debido a la dificultad real de medir el valor de conductividad, una manera de reducir este trabajo es mediante el uso de relaciones entre dureza y porosidad que, por las expresiones anteriores, podrán relacionarse con la conductividad y la presión.

Se muestran a continuación algunas expresiones que relacionan dureza y porosidad que se han podido encontrar en algunas publicaciones [111]. Cabe recordar que las siguientes ecuaciones han sido halladas mediante la experimentación en otros materiales por parte de distintos autores. Es por esta razón que los ensayos que se van a realizar no se ajustan perfectamente a estos modelos:

$$H = H_0 \cdot e^{-C_1 P} \quad [5.18]$$

$$H = H_0 \cdot (1 - P)^{C_2} \quad [5.19]$$

$$H = H_0 \cdot (1 - C_3 P + C_4 P^2) \quad [5.20]$$

Donde H representa la dureza Vickers [HV30], H_0 es la dureza Vickers del material macizo [HV30], P es la fracción volumétrica de porosidad y C_1, C_2, C_3 y C_4 son constantes experimentales para adecuar la curva.

5.3. Simulaciones y análisis

5.3.1. Simulaciones entre Compresibilidad y Porosidad

5.3.1.1. Simulaciones según Secondi para distintos materiales

A fin de comparar los resultados, en las primeras simulaciones se han tomado como referencia los valores de densidad teórica y relativa y los parámetros de ajuste para los distintos materiales propuestos por Secondi [89]. A pesar de que el estudio y análisis se va a centrar en los metales duros se ha visto relevante graficar los distintos materiales estudiados por Secondi, a fin de realizar una breve comparativa. Los valores y parámetros pueden observarse en la Tabla 5.4.

¹³ *Materiales electrocrómicos*: material que presenta un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas bajo la acción de un campo eléctrico.

Tabla 5.4. Parámetros de ajuste de las curvas Porosidad-Presión
Fuente: [89]

Polvo	Densidad teórica γ_m [g/cm ³]	Densidad relativa medida γ_M	Parámetros de ajuste		
			γ_{max}	K	n
WC-Co 1	14,94	0,202	0,644	0,221	0,389
WC-Co 2	14,97	0,212	0,654	0,256	0,367
Al ₂ O ₃	3,98	0,243	0,717	0,235	0,305
Si ₃ N ₄	3,44	0,105	0,873	0,314	0,181
SiC	3,22	0,152	0,726	0,466	0,213

Como se puede observar en las Figuras 5.5 y 5.6, a medida que se aumenta la presión la densidad relativa aumenta y, en consecuencia, la porosidad disminuye. Ambos gráficos son complementarios, ya que $\gamma = 1 - \theta$, siendo γ la densidad y θ la porosidad. Sin embargo, es interesante ver ambos gráficos representados.

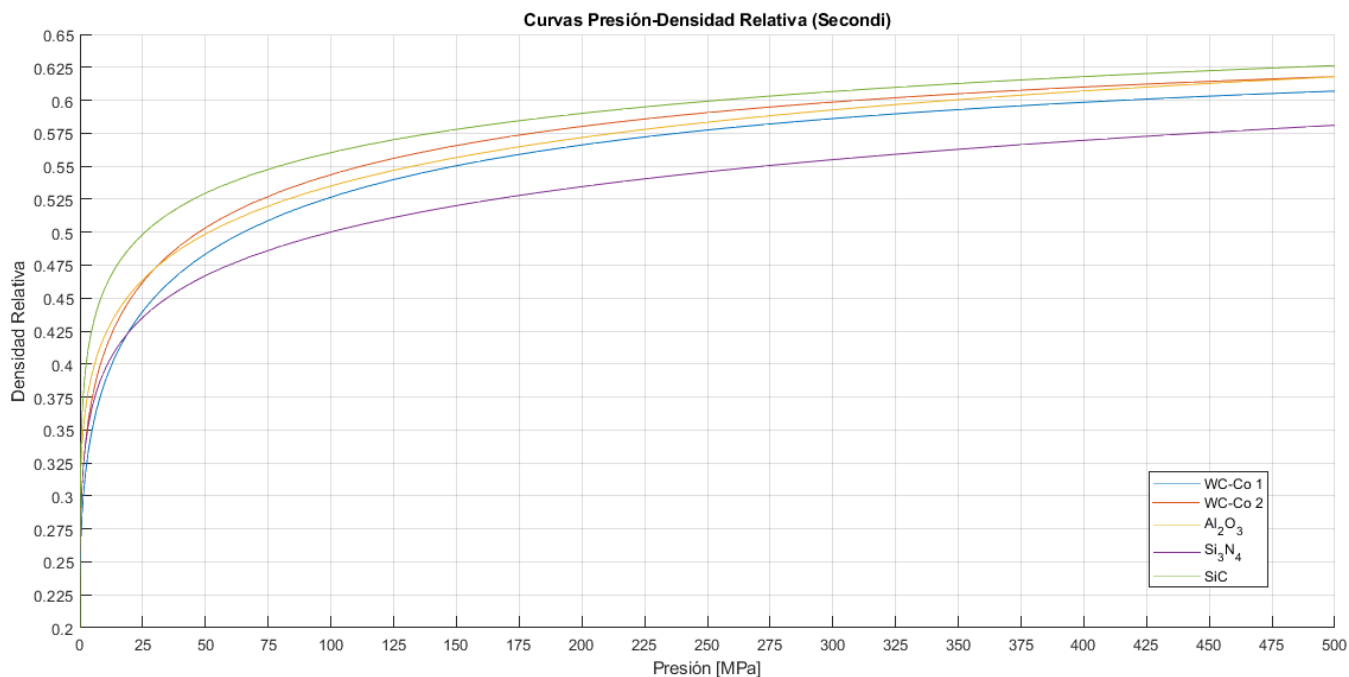


Figura 5.5. Curvas Presión - Densidad Relativa para distintos materiales
Fuente: Propia

En general se puede observar que existe una tendencia a acercarse asintóticamente la porosidad y la densidad a un cierto valor que depende de cada material, mientras que es en los comienzos de la aplicación de presión donde los polvos experimentan la compactación más significativa. En referencia a los distintos materiales, se puede observar que las dos muestras de metal duro tienen un comportamiento similar, mientras que el resto de compuestos varían un poco. Destacan las gráficas del SiC y del Si₂N₄, siendo las curvas superior e inferior del gráfico de densidad o al revés en el de porosidad, respectivamente. Viendo las curvas se puede suponer que el SiC es un material más fácil de compactar que el resto de materiales, aunque su máximo no dista mucho del de los metales duros, mientras que la curva de Si₂N₄ alcanza un valor de densidad bastante menor que el resto de materiales.

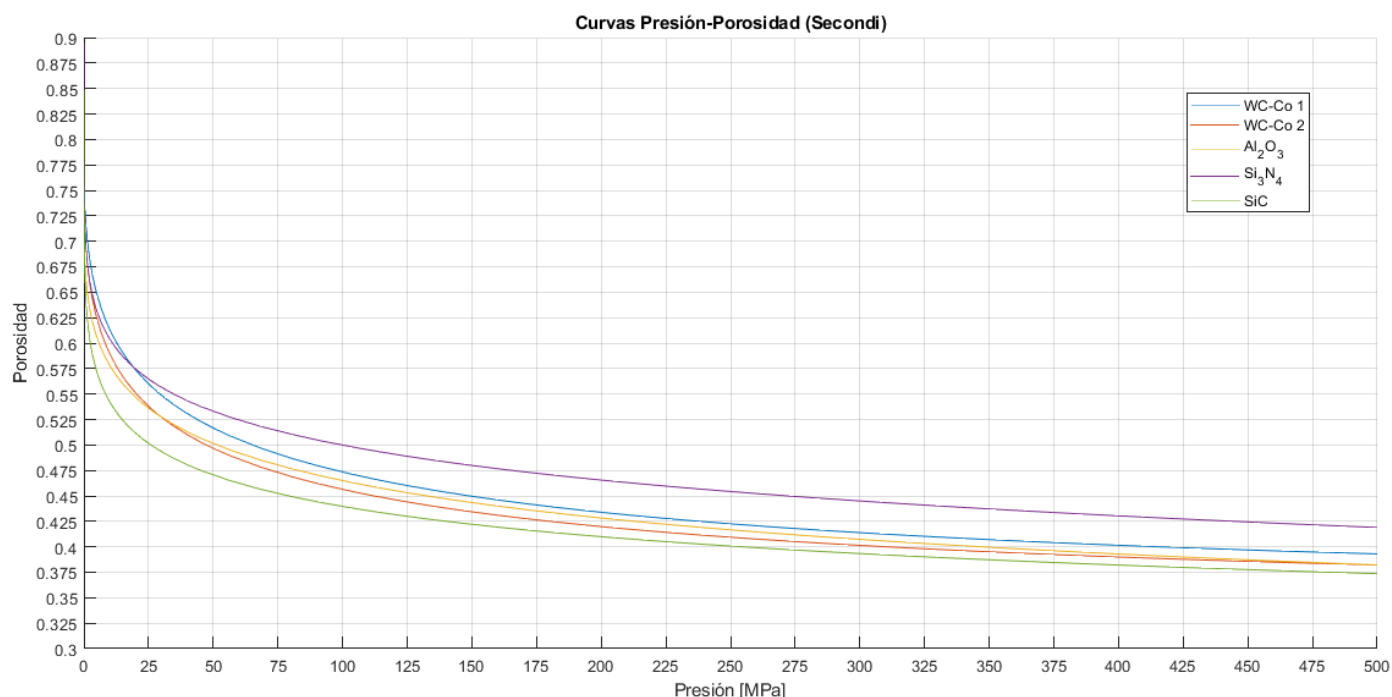


Figura 5.6. Curvas Presión - Porosidad para distintos materiales

Fuente: Propia

Por último, cabe mencionar que a partir de un valor próximo a los 200 MPa, el incremento energético y económico que supondría aumentar la presión no implicaría una variación significativa de la porosidad o la densidad relativa. Según el material que se use, los recursos que se dispongan y los objetivos que se quieran alcanzar, se debe llegar a un equilibrio entre la porosidad o densidad deseada y el coste.

5.3.1.2. Simulaciones FASTRAM

Con el objetivo de poder ajustar la curva de presión-porosidad para la máquina ERS y para el polvo metálico usado, se han realizado una serie de ensayos con WC-10Co. En estos ensayos se ha procurado realizar únicamente el compactado durante 10 segundos, es decir, la fase previa a la descarga eléctrica, consiguiendo de esta manera una pieza en "verde". Los resultados obtenidos de los distintos ensayos realizados se pueden observar en la Tabla 5.5.

Conociendo la superficie de la base de la matriz, la cámara escogida y la densidad aparente, es posible calcular tanto la masa del polvo metálico como el valor la densidad del compacto (ver ecuación 4.1).

$$M = 3,68 \cdot 6,44 \cdot 2,6 = 61,62 \text{ g}$$

En la Figura 5.7 se pueden observar las distintas mediciones de densidad media para las cinco presiones de trabajo, a la vez que distintas curvas de tendencia de acuerdo con la ecuación 5.10. Como se aprecia, la distribución puntual de valores se adecua bastante bien a las curvas de Secondi, aunque con otros parámetros.

Tabla 5.5. Pruebas experimentales realizadas a distintas presiones
Fuente: Propia

Referencia	Tonelaje [kg]	Presión [MPa]	Altura [cm]	Densidad [g/cm ³]	Densidad Relativa	Porosidad
MEDIA	0	0	----	3,68	0,26	0,74
101	3300	50,27	1,87	5,12	0,36	0,64
102	3300	50,27	1,9	5,04	0,35	0,65
MEDIA	3300	50,27	1,885	5,08	0,35	0,65
103	6600	100,54	1,76	5,44	0,38	0,62
104	6600	100,54	1,79	5,35	0,37	0,63
MEDIA	6600	100,54	1,775	5,39	0,38	0,62
105	9900	150,81	1,63	5,87	0,41	0,559
106	9900	150,81	1,63	5,87	0,41	0,59
MEDIA	9900	150,81	1,63	5,87	0,41	0,59
107	12200	185,84	1,6	5,98	0,42	0,58
108	12200	185,84	1,6	5,98	0,42	0,58
MEDIA	12200	185,84	1,6	5,98	0,42	0,58

Mediante distintas simulaciones se ha podido constatar que los valores de K y n se encuentran alrededor de 0,15 – 0,25 y 0,2 – 0,3, respectivamente, mientras que los otros valores deberían ser datos del material. Es por esta razón que las figuras mostradas únicamente se centran en ese rango de valores. Los distintos parámetros para nuestros casos de estudio se pueden apreciar en la Tabla 5.6, aunque también se puede observar que el valor de γ_{max} se aleja bastante del valor esperado que sería alrededor de 0,45, por lo que se ha buscado un compromiso entre una curva que se adecúe correctamente a los datos experimentales y una curva que se acerque en la medida de lo posible a las condiciones de contorno (γ_M y γ_{max}).

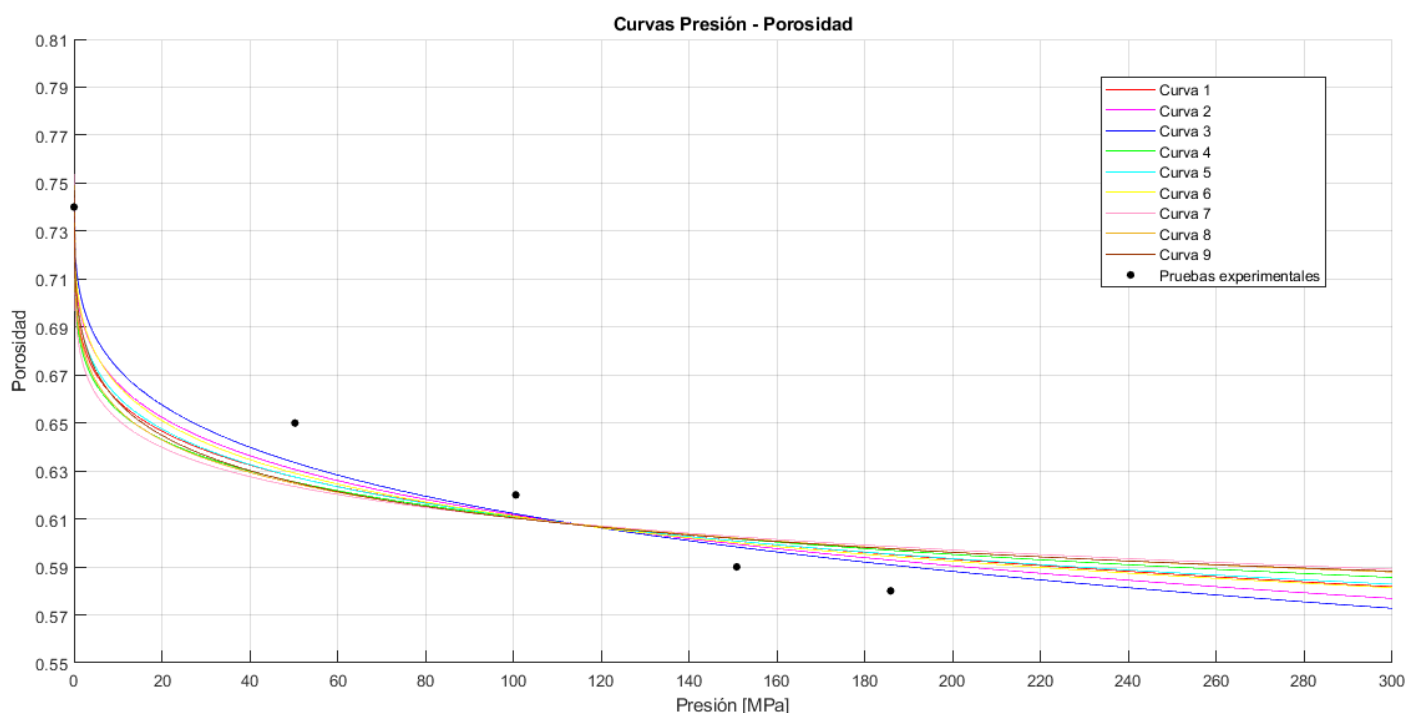


Figura 5.7. Curvas Presión-Porosidad frente las pruebas experimentales
Fuente: Propia

$$\theta = a + b \cdot e^{-K \cdot P^n} \quad [5.21]$$

$$\text{donde } a = 1 - \gamma_{max} \quad \text{y} \quad b = \gamma_{max} - \gamma_M \quad [5.22]$$

Tabla 5.6. Parámetros de ajuste en la ecuación de Secondi

Fuente: Propia

Curva	a	b	Densidad aparente medida γ_M	Parámetros de ajuste		
				γ_{max}	K	n
-----	-----	-----	0,256	0,450	-----	-----
1	0,117	0,6345	0,2485	0,883	0,1	0,2
2	0,2442	0,5944	0,1614	0,7558	0,1	0,25
3	0,3375	0,4092	0,2533	0,6625	0,1	0,3
4	0,3932	0,3597	0,2471	0,6068	0,2	0,2
5	0,4548	0,2942	0,251	0,5452	0,2	0,25
6	0,4994	0,2477	0,2529	0,5006	0,2	0,3
7	0,4834	0,2702	0,2464	0,5166	0,3	0,2
8	0,5229	0,2264	0,2507	0,4771	0,3	0,25
9	0,551	0,1963	0,2527	0,449	0,3	0,3

Tras observar las distintas curvas y los distintos valores, se puede concluir que la curva que se asemeja más al comportamiento de las pruebas experimentales es la curva 3, sin embargo es la curva 9 la que tiene unos parámetros de ajuste más concordantes a los valores reales (γ_{max} y γ_M). Por esta razón, y a pesar de que en la Figura 5.8 están representadas las curvas 3, 6 y 9, se ha escogido la curva 6 como definitiva.

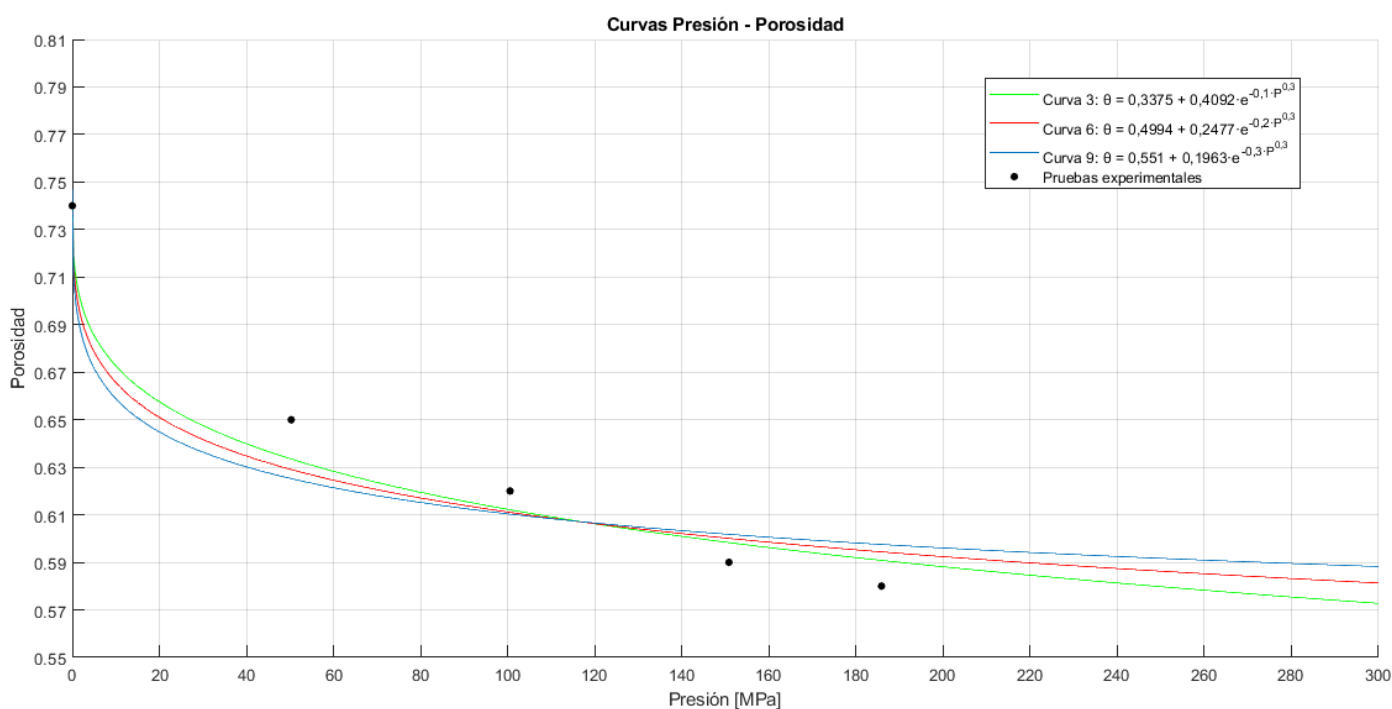


Figura 5.8. Curvas Presión-Porosidad definitivas frente a las pruebas experimentales

Fuente: Propia

Por lo tanto, las ecuaciones de la curva definitiva son:

$$\theta = 0,4994 + 0,2477 \cdot e^{-0,2 \cdot P^{0,3}} \quad [5.23]$$

$$\gamma = 0,5006 - 0,2477 \cdot e^{-0,2 \cdot P^{0,3}} \quad [5.24]$$

5.3.2. Simulaciones entre Conductividad y Porosidad

5.3.2.1. Menospreciando la capa de óxido

El hecho de menospreciar la capa de óxido supone una simplificación considerable del problema y del coste computacional. Debido a la simplicidad de la ecuación 5.12, la solución obtenida puede ser exacta si se tienen los valores de conductividad del macizo y densidad tasada concretos.

La Figura 5.9 representa el caso en que se desconoce el valor de densidad tasada o de golpeo (θ_m), no así la el valor de la conductividad que se puede ver reflejado en la Tabla 5.7. Como se puede observar la conductividad del material aumenta a medida que decrece la porosidad, independientemente del material de trabajo. Por otro lado, cuando el valor de la densidad de golpeo es mayor (en este caso se observa en la leyenda el valor de la porosidad de golpeo) el incremento de la conductividad es más significativo a ligeros cambios de porosidad. Por esta razón, interesa un valor de densidad de golpeo elevado con el fin de densificar rápidamente la pieza.

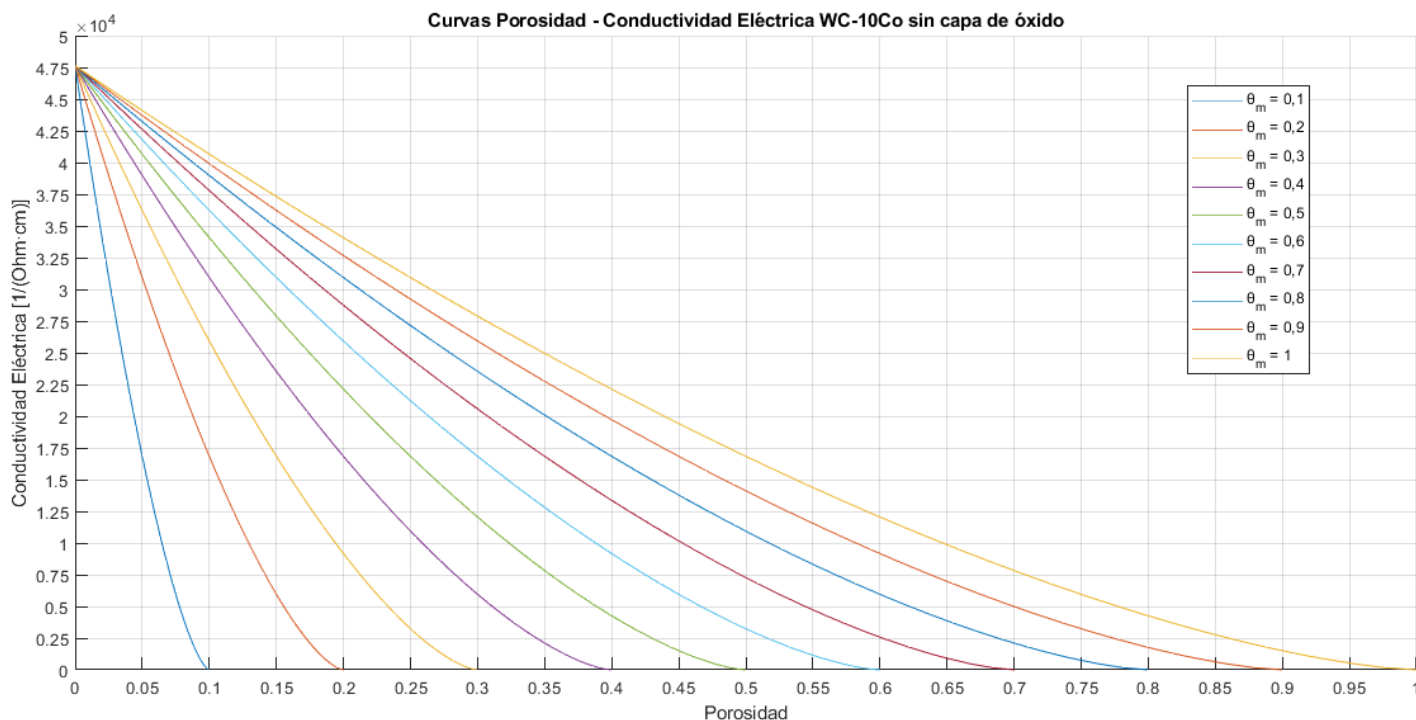


Figura 5.9. Curvas Porosidad-Conductividad Eléctrica sin tener en cuenta la capa de óxido a distintas densidades tasadas
Fuente: Propia

En la Figura 5.10 se puede observar la diferencia de conductividad de dos materiales: el WC-6Co y el WC-10Co, para valores de conductividad y densidad tasada conocidos. Excluyendo esta figura, todos los gráficos posteriores harán referencia al WC-10Co.

Tabla 5.7. Propiedades y características del WC-6Co y del WC-10Co

Fuente: [112]–[115]

Propiedad / Característica	WC-6Co	WC-10Co
Densidad teórica (g/cm ³)	14,90	14,45
Densidad de golpeo (g/cm ³)	4,40	4,144
Densidad relativa	0,29	0,28
Porosidad relativa	0,71	0,72
Resistividad eléctrica (Ω·cm)	2,5x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁵
Conductividad eléctrica (Ω·cm) ⁻¹	4,00x10 ⁴	4,77x10 ⁴

De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 5.7, se puede apreciar que el WC-10Co es más conductor que el WC-6Co a lo largo de todo el proceso. Este hecho es debido a la mayor presencia de fase metálica o *binder* en el compuesto. Sin embargo, la diferencia entre ambos materiales no es muy significativa.

Cabe recalcar que al inicio del proceso de la descarga eléctrica la porosidad de la pieza en verde es alta, por lo que la conductividad es muy baja. Esta alta resistencia dificulta y encarece el proceso de sinterizado, siendo muy importante una compactación previa eficiente que permita aumentar la conductividad antes de la descarga.

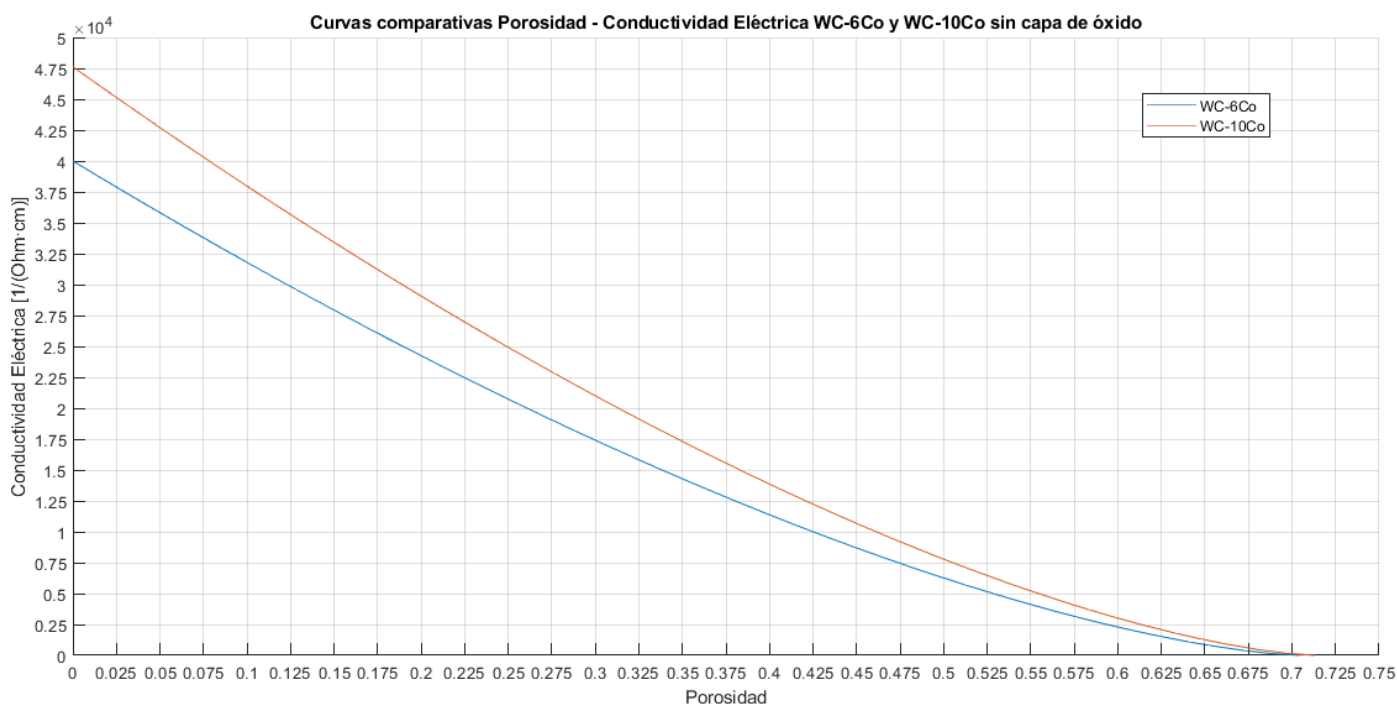


Figura 5.10. Curvas comparativas Porosidad-Conductividad eléctrica entre el WC-10Co y el WC-6Co

Fuente: Propia

5.3.2.2. Sin menospreciar la capa de óxido

Si se tiene en cuenta la capa de óxidos alrededor de las partículas tanto el estudio como la simulación computacional se complican. Debido al aumento del número de variables en la ecuación es necesario tomar ciertas hipótesis de trabajo, a fin de simplificar las ecuaciones y poder analizar los resultados. Sin embargo, tras estudiar y analizar las variadas publicaciones se ha observado que el proceso de oxidación del WC-Co únicamente tiene lugar a altas temperaturas, por lo que se puede suponer que la presencia de capas de óxidos es poco

significativa [96]–[98], [106], [107], [116]–[118]. A pesar de esto, se ha visto importante tener en cuenta algún posible efecto de la oxidación a fin de mostrar el comportamiento si la oxidación fuese más importante.

En la mayoría de los casos se partirá con las siguientes hipótesis, nombradas como datos iniciales comunes:

- $\rho_m = 2,1 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \rightarrow$ Ver Tabla 5.7.
- $\theta_M = 0,72 \rightarrow$ Ver Tabla 5.7.
- $\sigma_x = 1,22 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \rightarrow$ Valor obtenido de Makarov [110], imponiendo que la ponderación de oxidaciones es un 90% en el compuesto WO_3 ($8 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) y un 10% en el compuesto $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ($5 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$).
- $\delta = 0,004 \mu\text{m} \rightarrow$ Valor obtenido de realizar la media entre Warren et al. [97] y Montes et al. [95].
- $r_0 = 1 \mu\text{m} \rightarrow$ Valor obtenido Montes et al. [112].

En la Figura 5.11 se puede observar la evolución de la conductividad en función de la porosidad para un conjunto de valores del parámetro n_d (velocidad de fractura de la capa del óxido) y manteniendo fijo $m_d = 20$ (Montes et al. [90]).

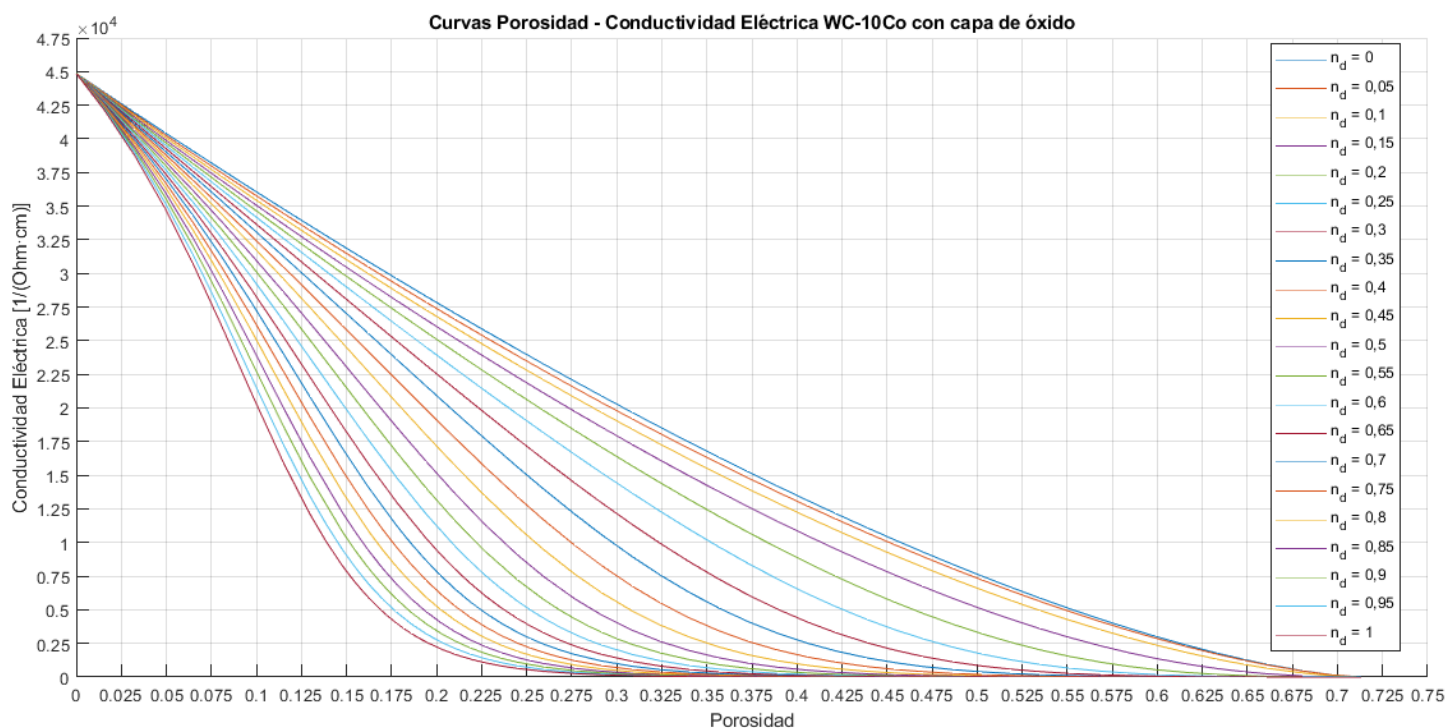


Figura 5.11. Curvas Porosidad-Conductividad eléctrica variando la velocidad de fractura de la capa de óxido

Fuente: Propia

A medida que crece el parámetro n_d el efecto de la presencia de la capa de óxido se hace más significativo. Algebraicamente hablando, esto sucede debido a que el factor que está elevado a n_d tiende a 0, para un mismo valor de θ , a medida que aumenta n_d . Al tender a 0, el exponencial previo, que divide todo el factor que tiene en cuenta la presencia del óxido, tiende a 1, por lo que su efecto reductor es negligible. De esta manera, para una misma porosidad, el hecho de aumentar la velocidad de rotura implica que el efecto de la capa de óxido es más

significativo en la conductividad del material. En otras palabras, un valor bajo de n_d indica que el desprendimiento de la capa es mucho más intenso durante el inicio de la compresión, mientras que valores altos de n_d indican que el proceso de desprendimiento es más uniforme y lento.

Si se varía el parámetro m_d manteniendo fijo el parámetro $n_d = 0,15$ y los datos iniciales comunes, se puede observar que a medida que aumenta, el efecto de la oxidación es menos significativo. Por lo que, como era de esperar, un alto valor de m_d indica la presencia de un óxido frágil y quebradizo, que es sencillo de desprender del material, mientras que si el factor m_d tiende a 0, la conductividad eléctrica también tiende a 0, pues implicaría que la capa de óxido no se podría romper [95]. En otras palabras, como se ve en la Figura 5.12 cuanto más frágil es la capa de óxido menos significativo es su efecto en la conductividad.

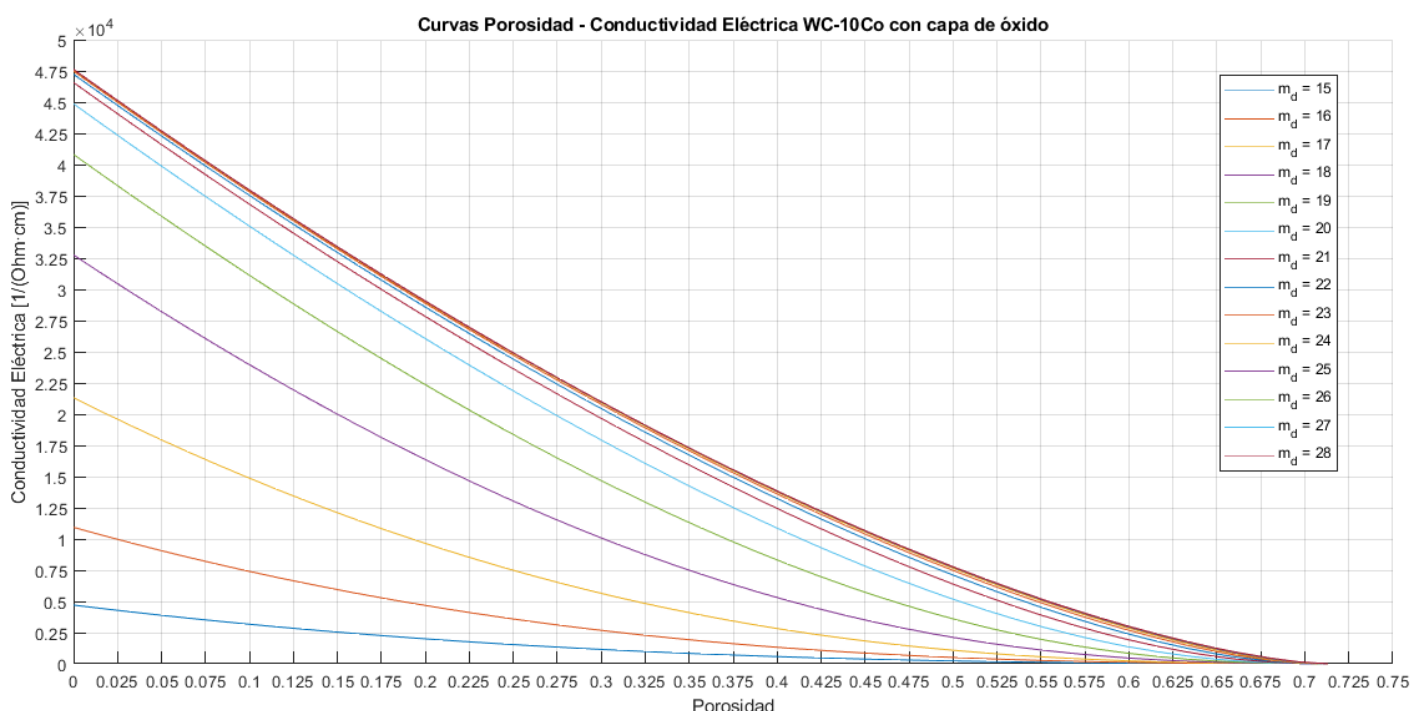


Figura 5.12. Curvas Porosidad-Conductividad eléctrica variando la fragilidad de la capa de óxido
Fuente: Propia

Después de variar los parámetros que afectan la fragilidad y velocidad de rotura de la capa de óxido, una última opción consiste en variar α_m mediante la variación de los distintos parámetros que definen el espesor y las propiedades de la capa de óxido presente en las partículas de polvo.

$$\alpha_m = \frac{\rho_x \delta}{\rho_m r_0} \quad [5.25]$$

En la Tabla 5.8 se pueden observar 27 posibilidades que se han tomado para variar el valor de α_m (un valor bajo, un valor medio y un valor alto de cada variable). En este caso, no se usarán los datos iniciales comunes excepto los referentes a la Tabla 5.7. Algunas de las configuraciones halladas son imposibles o no tienen sentido por el hecho de que el espesor de la capa de óxido es mayor que el radio de la propia partícula, por lo que no se verán reflejadas en la Figura 5.13.

En la Figura 5.13 se puede observar la variación gráfica del comportamiento de WC-10Co al cambiar los parámetros de oxidación. Como se aprecia, a medida que el valor de α_m aumenta, también aumenta el efecto de la oxidación en la conductividad eléctrica.

Tabla 5.8. Características de la capa de óxido

Fuente: Propia

Referencia	Resistividad capa de óxido [$\Omega \cdot \text{cm}$] - ρ_x	Radio de la partícula [μm] - r_0	Espesor capa de óxido [μm] - δ	α_m (Aproximación redondeada)
α_m 1	82.000	1	0,004	15.620.000
α_m 2	82.000	1	0,0005	1.953.000
α_m 3	82.000	1	0,5	1.952.381.000
α_m 4	82.000	0,01	0,004	1.561.905.000
α_m 5	82.000	0,01	0,0005	195.239.000
α_m 6	82.000	0,01	0,5	Imposible
α_m 7	82.000	100	0,004	157.000
α_m 8	82.000	100	0,0005	20.000
α_m 9	82.000	100	0,5	19.524.000
α_m 10	150.000	1	0,004	28.572.000
α_m 11	150.000	1	0,0005	3.572.000
α_m 12	150.000	1	0,5	3.571.429.000
α_m 13	150.000	0,01	0,004	2.857.143.000
α_m 14	150.000	0,01	0,0005	357.143.000
α_m 15	150.000	0,01	0,5	Imposible
α_m 16	150.000	100	0,004	286.000
α_m 17	150.000	100	0,0005	36.000
α_m 18	150.000	100	0,5	35.715.000
α_m 19	10.000	1	0,004	1.905.000
α_m 20	10.000	1	0,0005	239.000
α_m 21	10.000	1	0,5	238.096.000
α_m 22	10.000	0,01	0,004	190.477.000
α_m 23	10.000	0,01	0,0005	23.810.000
α_m 24	10.000	0,01	0,5	Imposible
α_m 25	10.000	100	0,004	20.000
α_m 26	10.000	100	0,0005	3.000
α_m 27	10.000	100	0,5	2.381.000

Puede verse que las curvas correspondientes a α_m 3, 4, 12 y 13 son las más alejadas del comportamiento ideal, es decir, menospreciando la capa de óxido. Esto es debido a que el espesor de la capa de óxido, en relación con el radio de la partícula es muy alto y, por lo tanto, no se puede menospreciar el efecto de la oxidación. Por otro lado, las curvas α_m 7, 8, 16, 17, 20, 25 y 26 son prácticamente idénticas a la curva que no tiene en cuenta la capa de óxido y esto es debido a que nos encontramos en rangos de valores muy bajos. Y dentro de los valores intermedios podemos encontrar configuraciones que se acerquen más al comportamiento sin capa de óxido y configuraciones que se acerquen más al comportamiento con oxidación. En resumen, hasta un rango de $\alpha_m = 35.000.000$ el comportamiento es bastante parecido al comportamiento sin tener en cuenta la oxidación de la partícula, ya que la conductividad se reduce solo en un 10%.

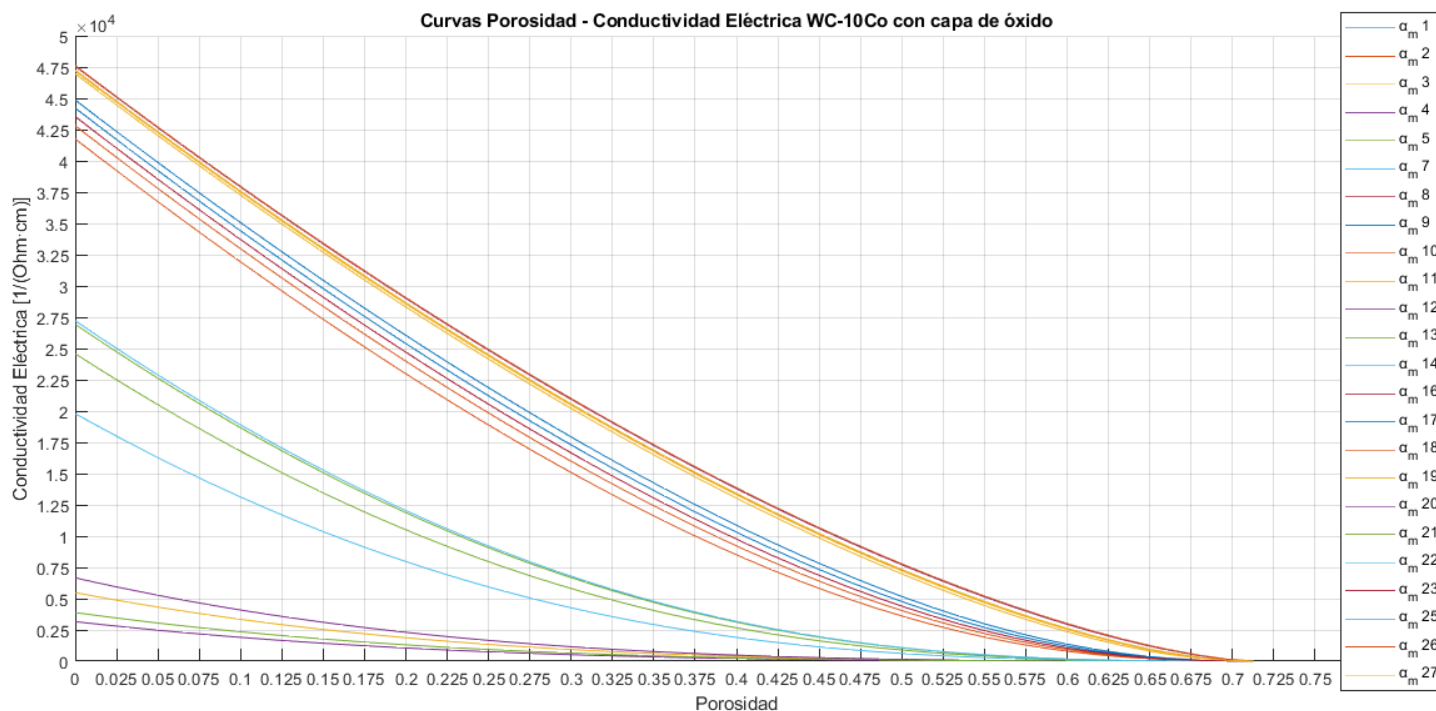


Figura 5.13. Curvas Porosidad-Conductividad variando la resistividad, radio y espesor de la capa de óxido

Fuente: Propia

Finalmente, en la Figura 5.14 se puede observar una comparativa entre el hecho de tener en cuenta el óxido y no tenerlo. Como se puede apreciar, para valores bajos de porosidad (entre 0 y 0,15) la diferencia entre menospreciar o no el efecto de la capa de óxido alrededor de las partículas es poco significativo. Por otro lado, para valores mayores de porosidad el efecto y la diferencia es más pronunciado, habiendo una reducción considerable en la conductividad del material.

Esta observación nos permite resaltar el hecho de que realizar una compactación en verde

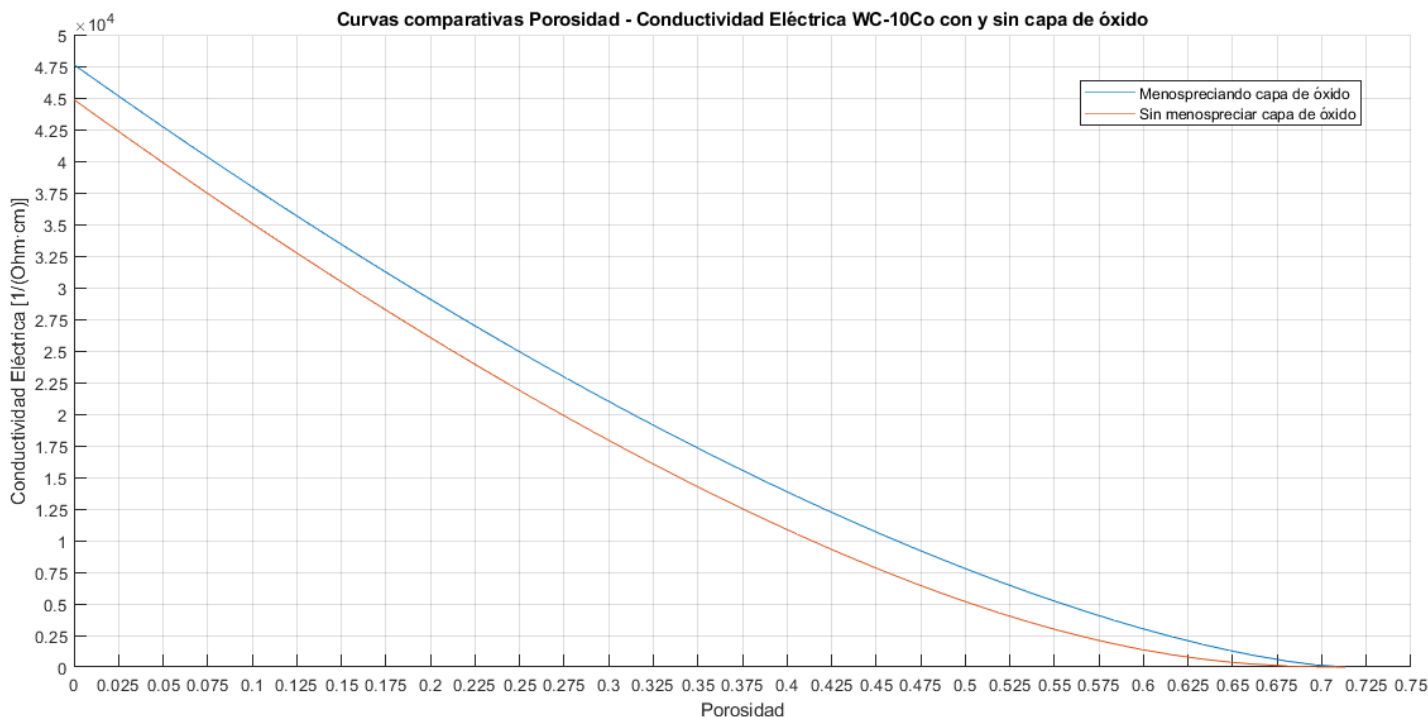


Figura 5.14. Curvas comparativas menospreciando o no el efecto de la capa de óxido

Fuente: Propia

adecuada mejora la posterior conductividad del material, pues implica que al inicio de la descarga eléctrica se tiene una porosidad menor.

5.3.3. Simulaciones entre Dureza y Porosidad

Los distintos valores de dureza y porosidad de los ensayos y pruebas realizados pueden observarse en la Tabla 5.9. A partir de estos valores y de acuerdo con las ecuaciones anteriormente presentadas (5.18, 5.19 y 5.20), se han aproximado tres curvas que definen el comportamiento de la pieza.

Los valores de dureza mostrados en la tabla representan la dureza media del material en la zona densificada, es decir, sin tener en cuenta las zonas próximas a los extremos de la pieza. Se ha tomado esta hipótesis porque la zona más importante es la zona densa, mientras que el contorno de la pieza no es útil y, por lo tanto, se debe eliminar. En la tabla se muestran tanto las unidades convencionales de dureza Vickers (HV30) como la medida en unidades de presión (GPa). Para las simulaciones realizadas se han usado las unidades de presión en GPa debido a que ofrecen una mejor aproximación de las curvas a una escala más reducida.

Tabla 5.9. Valores medios de porosidad y dureza Vickers

Fuente: Propia

Referencia	Porosidad	Dureza Vickers [HV30]	Dureza Vickers ¹⁴ [GPa]
322	0,007	2270,29	22,26
323	0,009	2226	21,83
324	0,011	1913,18	18,76
325	0,013	1910,53	18,74
326	0,010	1955,23	19,17

Como se puede observar en la Figura 5.15, el intervalo de valores de porosidad escogido es relativamente bajo, debido a que las piezas fabricadas mediante esta tecnología ERS ofrecen una alta densidad, por encima del 98%. Las tres curvas se aproximan y ajustan adecuadamente a los puntos experimentales, aunque a simple vista no se podría escoger la mejor de las tres. A pesar de que la curva tipo I se acerca más a la mayoría de puntos, su valor de dureza en macizo es excesivo, mientras que las otras dos curvas son más conservadoras. En las siguientes expresiones se definen las ecuaciones de las curvas:

$$\text{Curva Tipo I: } HV = 27,17 \cdot e^{-30\theta} \quad [5.26]$$

$$\text{Curva Tipo II: } HV = 28 \cdot (1 - \theta)^{35} \quad [5.27]$$

$$\text{Curva Tipo III: } HV = 34,45 - 2.241\theta + 77.980\theta^2 \quad [5.28]$$

¹⁴ 1000 HV = 9,807 GPa

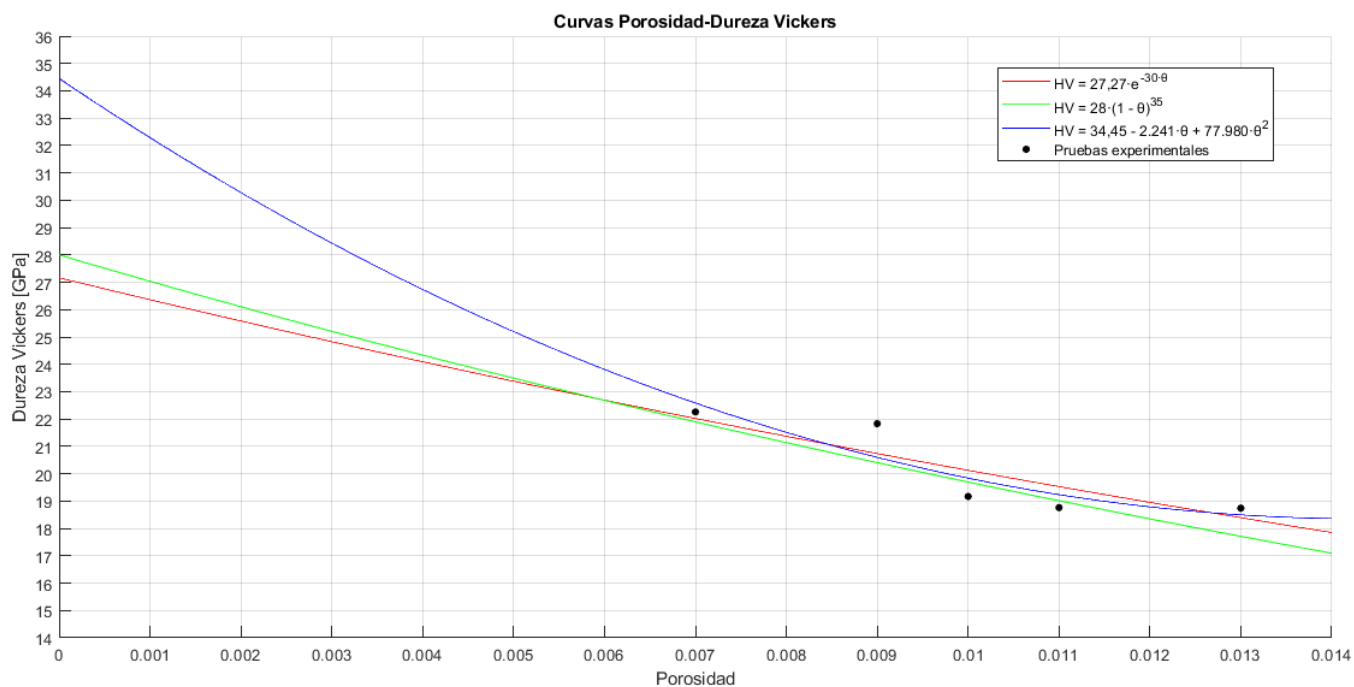


Figura 5.15. Curvas Porosidad-Dureza Vickers
Fuente: Propia

6. IMPACTO AMBIENTAL

El impacto ambiental es el efecto que produce la actividad humana sobre el medio ambiente. La preocupación por los impactos ambientales abarca varios tipos de acciones, como la contaminación de los mares con petróleo, los desechos de la energía radioactiva o desechos radioactivos/nucleares, la contaminación auditiva, la emisión de gases nocivos, o la pérdida de superficie de hábitats naturales, entre otros.

A pesar de que no es inmediato encontrar la relación entre el tiempo dedicado al estudio de esta tecnología y el impacto ambiental global, este estudio y análisis ha implicado una generación de contaminantes y residuos que perjudican al medio ambiente. Para poder realizar una adecuada estimación acerca del impacto ambiental generado se debe considerar el consumo de potencia de las distintas máquinas usadas y el tiempo de uso de las mismas. Todos estos datos se muestran en la Tabla 6.1. Para el cómputo de las horas de reunión se han añadido 5 horas para tener en cuenta posibles reuniones tras la entrega de la memoria.

Tabla 6.1. Consumo de potencia

Fuente: Propia

Actividad	Desglose	Tiempo [h]	Potencia [W]	Consumo [Wh]
Reuniones				
	Iluminación	15,00	200,00	3.000,00
	Ordenadores	15,00	60,00	900,00
	Total	-	-	3.900,00
Investigación y redacción				
	Iluminación	650,00	200,00	130.000,00
	Ordenadores	650,00	60,00	39.000,00
	Total	-	-	169.000,00
Máquina ERS				
	Consumo movimiento prensa	35,00	144.795,20	5.067.832,00
	Consumo sinterizado	25,00	1.688.500,00	42.212.500,00
	Total fabricación	-	1.833.295,20	47.280.332,00
Metalografía				
	Cortadora automática	15,00	185,00	2.775,00
	Pulidora automática	30,00	300,00	9.000,00
	Embutidora	20,00	1.000,00	20.000,00
	Lápiz marcador	2,00	5,00	10,00
	Secador	3,00	1.800,00	5.400,00
	Microscopio óptico	15,00	100,00	1.500,00
	Lupa	15,00	4,50	67,50
	Ordenador	30,00	100,00	3.000,00
	Durómetro	15,00	200,00	3.000,00
	Total caracterización	-	3.694,50	44.752,50
TOTAL				
	Total electricidad	-	-	47.497.984,50
	Aproximación	-	-	50.000.000,00

De acuerdo con los datos obtenidos, es posible indicar un valor aproximado de la cantidad de dióxido de carbono emitida y la cantidad de residuos radioactivos generados, ambos resumidos en la Tabla 6.2 (valor de media nacional ofrecido por la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia al acabar el año 2018 [119]).

Tabla 6.2. Emisión de CO₂ y generación de residuos radioactivos

Fuente: Propia

Ingeniero	Masa / Consumo [kg/kWh]	Masa contaminante [kg]
Emisión de CO₂	0,26	13.000,00
Residuos radioactivos	5,1 x10 ⁻⁵	2,550

7. CONCLUSIONES

En relación con los distintos objetivos propuestos al inicio de este trabajo, las principales conclusiones se muestran a continuación:

- El estudio de la tecnología de Sinterización por Resistencia Eléctrica ha implicado un mayor conocimiento de aspectos relacionados con los comportamientos eléctricos y termodinámicos de los distintos materiales. Las tecnologías de sinterizado por descarga eléctrica están, mayoritariamente, en fase de investigación. Este hecho dificulta la homogeneidad de ideas y conceptos, así como una homologación de un protocolo o procedimiento de trabajo. Sin embargo, se ha realizado una recopilación sustanciosa de gran parte de las publicaciones relacionadas con dicho ámbito a fin de favorecer la búsqueda de información para investigaciones futuras por otros investigadores. De esta manera, sin ser un resultado exacto, se han podido ofrecer estimaciones sobre el comportamiento del polvo metálico, principalmente.
- A raíz de los datos experimentales obtenidos y debido a la dificultad del análisis y la complejidad del estudio del comportamiento de dichos materiales, se han modelizado mediante *Matlab* algunas de las relaciones principales que rigen el comportamiento del polvo metálico. Con estas relaciones se ha mejorado el proceso de trabajo y se ha permitido reducir el número de ensayos no satisfactorios.
- Tras los distintos ensayos y pruebas realizados se ha entregado un conjunto de alternativas y propuestas de mejora del proceso de fabricación. Estas propuestas están fundamentadas tanto en las simulaciones computacionales realizadas como en la experiencia adquirida durante la realización de las piezas.

Además de las conclusiones que respondían a los objetivos propuestos, otras conclusiones a las cuales se ha podido llegar son las siguientes:

- La tecnología de Sinterización por Resistencia Eléctrica (ERS), frente a las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, implica un avance significativo en relación con el tiempo de procesado, la densidad obtenida y la dureza de las piezas, pero cabe destacar que el área útil o efectiva sigue siendo muy pequeña. Estos inconvenientes, conjuntamente con el elevado coste de producción, dificultan la industrialización del proceso.
- Sin ser una competencia propia de la titulación se han aprendido, asimilado y familiarizado los procedimientos de caracterización metalúrgica. Estos procedimientos han ofrecido una mejora en la capacidad de síntesis y análisis y una ampliación de los conocimientos sobre los materiales, conocimientos cada vez más importantes por el hecho de que gran parte de las líneas de investigación actuales tienden a la investigación y uso de nuevos materiales.
- A pesar de la concepción de la toxicidad y nocividad del WC-10Co, las distintas piezas realizadas con dicho material han ofrecido resultados excelentes de densidad, zona densificada, dureza y tenacidad, sin embargo, las dimensiones de la zona aceptable se han mantenido por debajo a las requeridas.
- En referencia al estudio de conductividad eléctrica, cabe destacar que, para una continuación del estudio y una mejora de los resultados obtenidos, sería necesaria la fabricación de una sonda especial para el tipo de muestras realizadas. Esta sonda

- mantendría el principio del puente de Kelvin, pero permitiría la medición de piezas más pequeñas al disponer de bornes más estrechos y precisos.
- En relación a las distintas simulaciones con *Matlab* que se han realizado, cabe destacar la importancia de modelizar los procesos de fabricación con el fin de optimizar los procedimientos y reducir los costes de producción. De entre las distintas posibilidades se han modelizado relaciones entre presión, conductividad y dureza con porosidad, de las cuales se muestran algunas conclusiones:
 - A pesar de que las gráficas mostradas de presión no se ajustan perfectamente a las pruebas experimentales, se puede observar que mantienen la tendencia exponencial que se ha podido observar en los artículos referenciados.
 - El estudio de la conductividad es bastante más complejo porque involucra un mayor número de variables tales como el espesor de la capa de óxido, la fragilidad de rotura de dicha capa... Sin embargo, se ha podido observar que las diferencias entre tener en cuenta la capa de óxido formada o no tenerla en cuenta son muy poco significativas. Este hecho relevante facilita los cálculos debido a que se puede usar la hipótesis de negligencia de capa de óxido con bastante fiabilidad.
 - El estudio de la dureza, en buena parte, aporta valores estimados debido a que la dureza no es homogénea en todo el material, por lo que la estimación ofrece una aproximación de la dureza media de la zona densificada. Sin embargo, para el rango de durezas y porosidades del estudio, la respuesta es satisfactoria y las curvas se ciñen con bastante precisión a las pruebas experimentales.

8. CONTINUIDAD DEL PROYECTO

De manera genérica, las principales líneas de investigación para el desarrollo e implementación del proceso y la tecnología ERS (o los procesos ECAS, en general) son la reducción de tiempo de sinterizado, la optimización de los materiales usados tanto en las matrices y punzones como en los polvos metálicos, el control del proceso mediante sondas y sensores, la realimentación de la fuente de suministro, la automatización del proceso y el procesado en serie, la simulación computacional para la optimización del proceso... De las distintas líneas mencionadas este trabajo se ha centrado en la simulación computacional y en la optimización del proceso. Superando las expectativas iniciales, la aproximación en este trabajo al proceso de la metalurgia de polvos o pulvimetalurgia y, de manera más concreta, al proceso de *Electrical Resistance Sintering (ERS)* ha permitido ampliar los horizontes propios y llegar al convencimiento de que una de las grandes posibilidades de continuación e investigación del proceso está íntimamente relacionada con el ámbito de la aeronáutica.

Actualmente, los procesos de sinterizado no están siendo usados de forma generalizada por el sector aeronáutico debido a la rigidez y rigurosidad de la normativa vigente, especialmente aquella relacionada con la fiabilidad mecánica, térmica, estructural... de las distintas piezas. Hoy día, ciertas piezas de los motores aeronáuticos están fabricadas con esta tecnología, pero siguen siendo piezas en pequeña escala y que no ofrecen funcionalidad estructural principal o de primer orden. Tras el estudio realizado, cabe destacar la gran fiabilidad que presentan las piezas realizadas por el proceso de pulvimetalurgia convencional, así como la fiabilidad, durabilidad y velocidad de producción que se podría alcanzar, en pocos años, con el proceso ERS.

La reducción del peso en el sector aeronáutico es una de las principales líneas de investigación e inversión debido a los beneficios económicos que supone y a la reducción de la contaminación emitida que implica. Una de las vías de estudio que puede conllevar un importante avance hace referencia a la posibilidad de sustituir piezas macizas de acero y aluminio, principalmente, por piezas porosas que supongan una reducción de peso. El uso de piezas más ligeras, además de reducir considerablemente la masa del avión, implica una reducción de las propiedades mecánicas. El análisis exhaustivo de las distintas piezas con posibilidad de sustitución permitiría ofrecer una comparativa económica y mecánica entre las piezas macizas y las piezas sinterizadas.

De acuerdo con las ecuaciones de Breguet ha sido posible simular el efecto de la reducción de un kilogramo de masa en la cantidad de combustible necesaria para realizar un vuelo de media distancia o europeo. Para un avión comercial de tamaño medio, el reducir un kilogramo significa una reducción de 0,2kg de combustible por trayecto y teniendo en cuenta que el combustible más usado en la aviación es el Queroseno JET-A1 que tiene un coste de 1,36€/l o 1,7€/kg¹⁵ supone una reducción de 0,34 € por kilogramo por trayecto [120].

A pesar de que este valor parece insignificante, suponiendo que una aeronave realiza de media 7 vuelos al día [121] y, por tanto, 2.500 vuelos al año, ahorraría alrededor de 850 € en combustible al año al reducir un kilogramo de masa. El uso de piezas porosas es muy probable que reduzca en mayor cantidad el peso del avión y, por lo tanto, el coste de combustible. En el

¹⁵ Densidad Queroseno JET A-1: 0,8kg/l

supuesto que mediante el uso de piezas porosas se redujese solamente un 1% el peso total del avión implicaría una reducción de 1.200kg y, en consecuencia, 1.020.000€ al año por aeronave.

Además de la reducción considerable a nivel económico, el uso de piezas porosas contribuye de manera beneficiosa a la reducción de emisiones contaminantes. De acuerdo con las definiciones incluidas en el Protocolo de Kioto de 1997, el único gas de efecto invernadero producido por la aviación civil es el dióxido de carbono (CO₂) [122]. Actualmente, el consumo de 1 kg de queroseno genera 3,15 kg de CO₂, por lo que reduciendo 1kg de masa y, por lo tanto, 0,2 kg de combustible, se evitarían 0,63 kg de CO₂ por cada trayecto de media distancia. De la misma manera que con el coste y suponiendo los mismos viajes, la reducción de emisión sería de 1.400 kg al año. Y, suponiendo que se redujese solamente un 1% del peso del avión por el uso de piezas porosas, la reducción de emisión de gases contaminantes ascendería a 336.000 kg de CO₂ por aeronave. Solo falta multiplicar dichos resultados por el parque mundial de aeronaves, que asciende a unas 25.000 aeronaves comerciales [123].

Este trabajo ha permitido realizar una aproximación a la industria pulvimetalúrgica ampliando sus horizontes a nuevas posibilidades. Mediante una futura investigación, muy factible, se pretende estimular, orientar y convencer al sector aeronáutico para que en años futuros juzgue y evalúe razonablemente la posibilidad de incluir elementos sinterizados en el diseño y construcción de muchos de los componentes de las aeronaves.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Universidad de Chile, «Pulvimetalurgia». [En línea]. Disponible en: <https://www.cec.uchile.cl/~rhpalma/pulvimetalurgia/index.html>. [Accedido: 30-ene-2019].
- [2] AMES, «Proceso de sinterizado». [En línea]. Disponible en: <https://www.ames-sintering.com/es/proceso-de-sinterizado/>. [Accedido: 30-ene-2019].
- [3] Universidad Politécnica de Madrid, «Sinterizado», 2013. [En línea]. Disponible en: <http://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/13.SINTERIZADO 13.pdf>. [Accedido: 04-feb-2019].
- [4] C. M. Villar, «Pulvimetalurgia: En busca de nuevos materiales», pp. 1-6.
- [5] Wikipedia, «Pulvimetalurgia». [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Pulvimetalurgia>. [Accedido: 04-feb-2019].
- [6] Wikipedia, «Sinterización». [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Sinterizacion>. [Accedido: 04-feb-2019].
- [7] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, y M. Ohyanagi, «The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method», *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n.º 3, pp. 763-777, 2006.
- [8] J. Groza, «Field-Activated Sintering», en *Powder Metal Technologies and Applications*, 1998, pp. 1372-1388.
- [9] Wikipedia, «William Hyde Wollaston». [En línea]. Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/William_Hyde_Wollaston. [Accedido: 21-feb-2019].
- [10] Universidad Politécnica de Madrid, «Sinterizado», 2013.
- [11] Tecnum, «Fabricación del material en polvo», pp. 1-53.
- [12] «Metallic powders — Determination of apparent density», ISO 3923 (ASTM Standard B212), 2018.
- [13] National Bronze Manufacturing, «Understanding the Powdered Metal Process: Spotlight on Compacting». [En línea]. Disponible en: <http://www.nationalbronze.com/News/understanding-the-powdered-metal-process-spotlight-on-compacting/>. [Accedido: 21-feb-2019].
- [14] Productos e Industrias, «Atritor». [En línea]. Disponible en: <http://www.atritor.com/es/products/atritor>. [Accedido: 20-feb-2019].
- [15] «Aerospace takes to additive manufacturing | The Engineer The Engineer». [En línea]. Disponible en: <https://www.theengineer.co.uk/aerospace-takes-to-additive-manufacturing/>. [Accedido: 20-nov-2018].
- [16] B. Casas, Y. Torres, y L. Llanes, «Fracture and fatigue behavior of electrical-discharge machined cemented carbides», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 24, n.º 1-2, pp. 162-167, ene. 2006.
- [17] E. Herriko Unibertsitatea, «Sinterizado», Bilbao, 2016.
- [18] Sandvik Coromant, «Materiales de las herramientas de corte». [En línea]. Disponible en: https://www.sandvik.coromant.com/es-es/knowledge/materials/cutting_tool_materials/coated_cemented_carbide/pages/cemented-carbide.aspx?Country=es. [Accedido: 20-oct-2018].
- [19] S. Díaz Becerro, «Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos», 2009.
- [20] De Máquinas y Herramientas, «¿Qué es el metal duro?» [En línea]. Disponible en: <http://www.demaquinasyherramientas.com/mecanizado/que-es-el-metal-duro>. [Accedido: 20-oct-2018].
- [21] AMES, «Ventajas del sinterizado». [En línea]. Disponible en: <https://www.ames-sintering.com/es/ventajas-del-sinterizado/>. [Accedido: 21-feb-2019].

- [22] CM Furnaces Inc, «Metal Injection Molding Furnaces». [En línea]. Disponible en: <https://cmfurnaces.com/metal-injection-molding-furnaces/>. [Accedido: 21-feb-2019].
- [23] J. Gallardo *et al.*, «Hard Metal Production by ERS: Processing Parameter Roles in Final Properties», *Metals (Basel)*., vol. 9, n.º 2, p. 172, 2019.
- [24] S. Grasso, Y. Sakka, y G. Maizza, «Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008», *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, n.º 5, 2009.
- [25] J. Zhang, A. Zavaliangos, y J. R. Groza, «Field Activated Sintering Techniques: A Comparison and Contrast», *P/M Sci. Technol. Briefs*, vol. 5, n.º 4, pp. 5-8, 2003.
- [26] M. A. Lagos *et al.*, «Development of electric resistance sintering process for the fabrication of hard metals: Processing, microstructure and mechanical properties», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 66, pp. 88-94, 2017.
- [27] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, y G. Cao, «Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering», *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, n.º 4-6, pp. 127-287, 2009.
- [28] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, y O. Van Der Biest, «Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering», *Acta Mater.*, vol. 53, n.º 16, pp. 4379-4388, 2005.
- [29] J. M. Montes, G. Francisco, F. Ternero, y S. Eduardo, «A Method to Determine the Electrical Resistance of a Metallic Powder Mass under Compression», *Metals (Basel)*., vol. 7, pp. 479-488, 2017.
- [30] M. Herrera García, «Simulación y fabricación de piezas pulvimetalúrgicas mediante consolidación eléctrica con corriente de media frecuencia», Universidad de Sevilla, 2015.
- [31] A. G. Bloxam, «Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof», US Patent No. 27,002, 1906.
- [32] G. Weintraub y H. Rush, «Process and apparatus for sintering refractory materials», US Patent No. 1,071,488, 1913.
- [33] A. Duval D'Adrian, «Article of fused metallic oxide and process of producing the same», US Patent No. 1,430,724, 1922.
- [34] E. W. Engle, «Method and apparatus for making hot pressed hard metal compositions», US Patent No. 2,195,297, 1940.
- [35] W. Ross, «Method and apparatus for making solid objects from metal powder», US Patent No. 2,372,605, 1945.
- [36] K. Inoue, «Electric Discharge Sinter», US Patent No. 3,241,956, 1966.
- [37] V. Mamedov, «Spark plasma sintering as advanced PM sintering method», *Powder Metall.*, vol. 45, n.º 4, pp. 322-328, 2002.
- [38] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, y Z. A. Munir, «Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, n.º 1-2, pp. 24-30, 2005.
- [39] U. Anselmi-Tamburini y J. R. Groza, «Critical assessment: electrical field/current application—a revolution in materials processing/sintering?», *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 33, n.º 16, pp. 1855-1862, 2017.
- [40] G. F. Taylor, «Apparatus for making hard metals compositions», US Patent No. 1,896,854, 1933.
- [41] G. D. Cremer, «Powder metallurgy», US Patent No. 2,355,954, 1944.
- [42] D. P. Bauer y D. C. Newman, «System and method for consolidating powders», US Patent No. 7,361,301, 2008.
- [43] H. Kikuchi, K. Kikuchi, M. Kikuchi, T. Kikuchi, y R. Kikuchi, «Thermal processing equipment by electric heating», JP Patent No. 2,002,363,612, 2002.
- [44] K. Sunamoto, «Electric sintering device», JP Patent No. 2,008,095,196, 2008.

- [45] T. Kamimura y K. Honma, «Information processing system, child care support method, computer program, a recording medium», JP Patent No. 4,037,655, 1992.
- [46] Universidad Carlos III de Madrid, «La compactación uniaxial», pp. 1-45.
- [47] «ALMACENAMIENTO EN ATMÓSFERA CONTROLADA». [En línea]. Disponible en: <http://www.enfoquealimentos.com/blog/2017/07/28/almacenamiento-en-atmosfera-controlada/>. [Accedido: 20-feb-2019].
- [48] J. M. Gallardo *et al.*, «Electrical Resistance Sintering (ERS) SimulationTool . Application to Hardmetals .», *Powder Metall. World Congr. World PM 2016*, n.º October, pp. 1-6, 2016.
- [49] E. A. Olevsky y D. V Dudina, *Field Assisted Sintering Technique: Science and Applications*, vol. 11. Springer, 2018.
- [50] M. Á. Lagos y I. Agote, «UPSCALING PROJECT: FASTRAM: Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co». p. 29, 2017.
- [51] EFFIPRO, «Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials (EFFIPRO)», 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.effipro.org/>. [Accedido: 12-feb-2019].
- [52] European Factories of the Future Research Association (EFFRA), «Energy Efficient Manufacturing Process of Engineering Materials (EFFIPRO)», 2016. [En línea]. Disponible en: <https://portal.effra.eu/project/1051>. [Accedido: 12-feb-2019].
- [53] Unión Europea, «Materias primas críticas», 2017. [En línea]. Disponible en: http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en. [Accedido: 21-may-2019].
- [54] EIT Raw Materials, «Fastram», 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.fastram.eu/>. [Accedido: 02-mar-2019].
- [55] EIT RawMaterials, «FASTRAM: Upscaling of FAST sintering processes for the substitution of critical materials: W and Co». [En línea]. Disponible en: <https://eitrawmaterials.eu/project/fastram/>. [Accedido: 06-mar-2019].
- [56] L. Carlos Ardila-Téllez y L. K. Herrera-Quintero, «Artículo Original Fabricación y caracterización de carburos de wolframio WC-X (X = Co, Ni) obtenidos por vía pulvimetalúrgica Fabrication and characterisation of tungsten carbide WC-X(X=Co, Ni) obtained by powder metallurgy», *Ing. Mecánica*, vol. 20, n.º 1, pp. 6-13, 2017.
- [57] I. Gallardo, J.M.; Montes, J.M.; Schubert, T.; Weißgärber, T.; Andreouli, C.; Oikonomou, V.; Prakash, L.; Calero, J.A.; Abrivard, G.; Guraya, C.; Lagos, M.A.; Agote, *EURO PM 2014 Congress*. 2014.
- [58] MadridBlog, «Diseño de matrices alternativas para cermets de Ti(C,N) como sustitutos de WC-Co», 2018. [En línea]. Disponible en: http://www.madrimasd.org/blogs/tecnologia_polvos/2018/11/16/77983. [Accedido: 28-feb-2019].
- [59] D. Arias y J. P. Abriata, «Cu-Zr (Copper-Zirconium)», *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, n.º 5, pp. 452-459, 1990.
- [60] Copper Development Association, «Copper-zirconium - CuZr». [En línea]. Disponible en: <https://copperalliance.org.uk/about-copper/conductivity-materials/copper-zirconium/>. [Accedido: 04-mar-2019].
- [61] L. Mitsubishi Shindoh Co., «ZC : Cu-Zr alloy». [En línea]. Disponible en: <http://www.mitsubishi-shindoh.com/en/products/material/zc.html>. [Accedido: 04-mar-2019].
- [62] Torrey Hills Technologies, «Properties of Copper Tungsten». [En línea]. Disponible en: <https://www.torreyhillstech.com/cuwdata.html>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [63] AMES Sintered Metallic Components, «Formas recomendadas», pp. 1-3.
- [64] C. R. M. da Silva, F. C. L. de Melo, y O. M. de Macedo Silva, «Mechanical properties of Sialon», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 209, n.º 1-2, pp. 175-179, 2002.

- [65] MatWeb:Material Property Data, «SMAHT Ceramics NZP Low Thermal Expansion Ceramic». [En línea]. Disponible en:
<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=c01d2e1d241f4473b7e62bbf7c123c55&ckck=1>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [66] MatWeb: Material Property Data, «Yttria Stabilized Zirconia, YSZ». [En línea]. Disponible en:
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=4e3988dd9adb4d1ca37a1b2cbab87d9a>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [67] S. Y. Limaye, «Thermophysical Properties and Applications of [NZP] Materials».
- [68] «Properties: Sialons - Properties and Applications of Sialons». [En línea]. Disponible en:
<https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=268>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [69] Accuratus, «Sialon Material Properties». [En línea]. Disponible en:
<https://www accuratus.com/sialon.html>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [70] AZO Materials, «Sialons - Properties and Applications of Sialons». [En línea]. Disponible en: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=268>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [71] R. Carreño, «Materiales cerámicos», *Universidad Industrial de Santander*, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.coursehero.com/file/ppllpk/Carburo-de-silicio-Nitruro-de-silicio-Sialon-Bióxido-de-titanio-Boruro-de/>. [Accedido: 05-mar-2019].
- [72] Wikipedia, «SiALON», 2010. [En línea]. Disponible en:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Sialon>. [Accedido: 04-mar-2019].
- [73] B. Basu y K. Balani, *Advanced Structural Ceramics*, First Edit. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [74] P. Oikonomou, C. Dedeloudis, C. J. Stournaras, y C. Ftikos, «[NZP]: A new family of ceramics with low thermal expansion and tunable properties», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n.º 2-3, pp. 1253-1258, 2007.
- [75] J. Peñafiel, «Procedimiento 8.0.5: Determinación de la densidad tasada de polvos de grafito». p. 2, 1994.
- [76] J. M. Guilemany, I. Sanchiz, B. G. Mellor, N. Llorca, y J. R. Miguel, «Mechanical-property relationships of Co/WC and CoNiFe/WC hard metal alloys», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 12, n.º 4, pp. 199-206, 1993.
- [77] «ISO 6507-1 : 2018 -- Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1 : Test method», 2018.
- [78] E. Rocha-Rangel y S. Díaz, «Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers», *Ingenierías*, vol. 11, 2008.
- [79] J. A. M. Ferreira, M. A. P. Amaral, F. V. Antunes, y J. D. M. Costa, «A study on the mechanical behaviour of WC/Co hardmetals», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, n.º 1, pp. 1-8, 2009.
- [80] K. Chen, W. Xiao, Z. Li, J. Wu, K. Hong, y X. Ruan, «Effect of Graphene and Carbon Nanotubes on the Thermal Conductivity of WC-Co Cemented Carbide», *Metals (Basel)*, vol. 9, pp. 1-14, 2019.
- [81] S. H. Chang y S. L. Chen, «Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys», *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 407-413, 2014.
- [82] L. Espinosa Hernández, «Influencia de inhibidores de crecimiento de grano en el comportamiento tribológico de carburos cementados WC-Co a partir de polvos nanométricos», 2013.
- [83] J. M. Montes, J. A. Rodríguez, F. G. Cuevas, y J. Cintas, «Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder», *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n.º 15, pp. 5197-5207, 2011.
- [84] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, y P. Urban, «A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process», *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, n.º 2, pp. 963-980, 2014.

- [85] J. M. Montes *et al.*, «Method of sintering electrically conducting powders and an apparatus for carrying out said method», US Patent No. 0,259,336, 2017.
- [86] J. M. Montes, F. G. Cuevas, y J. Cintas, «Analytical theory for the description of powder systems under compression», *Appl Phys A*, vol. 99, pp. 751-761, 2010.
- [87] J. M. Montes, F. G. Cuevas, y J. Cintas, «Porosity effect on the electrical conductivity of sintered powder compacts», *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 380, pp. 375-380, 2008.
- [88] J. M. Montes, F. G. Cuevas, y J. Cintas, «Electrical and thermal tortuosity in powder compacts», *Granul. Matter*, vol. 9, n.º 6, pp. 401-406, nov. 2007.
- [89] J. Secondi, «Modelling powder compaction: From a pressure-density law to continuum mechanics», *Powder Metall.*, pp. 213-217, 2002.
- [90] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. M. Gallardo, y J. Cintas, «Electrical conductivity of metal powder aggregates and sintered compacts», *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n.º 2, pp. 822-835, 2016.
- [91] A. L. Loeb, «Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.º 2, pp. 96-99, feb. 1954.
- [92] D. S. McLachlan, «Equation for the conductivity of metal-insulator mixtures», *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 18, n.º 9, pp. 1891-1897, mar. 1985.
- [93] D. S. McLachlan, «Equations for the conductivity of macroscopic mixtures», *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 19, n.º 9, pp. 1339-1354, mar. 1986.
- [94] J. M. Montes, J. A. Rodríguez, y E. J. Herrera, «Thermal and electrical conductivities of sintered powder compacts», *Powder Metall.*, vol. 46, n.º 3, pp. 251-256, 2003.
- [95] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, y P. Urban, «Electrical conductivity of metal powders under pressure», *Appl Phys A*, vol. 105, pp. 935-947, 2011.
- [96] L. Chen, D. Yi, B. Wang, H. Liu, y C. Wu, «Mechanism of the early stages of oxidation of WC – Co cemented carbides», *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 75-87, 2016.
- [97] A. Warren, A. Nylund, y I. Olefjord, «Oxidation of Tungsten and Tungsten Carbide in Dry and Humid Atmospheres», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 14, pp. 345-353, 1996.
- [98] L. Chen *et al.*, «The selective oxidation behaviour of WC-Co cemented carbides during the early oxidation stage», *Corros. Sci.*, vol. 94, pp. 1-5, 2015.
- [99] S. N. Basu y V. K. Sarin, «Oxidation behavior of WC-Co», *Mater. Sci. Eng.*, pp. 206-212, 1996.
- [100] K. Viswanathan, «Physical Properties and Phase Transitions in WO₃», *Acta Cryst.*, vol. 9, pp. 356-359, 1975.
- [101] «Química y Sociedad». [En línea]. Disponible en: <http://www.fundacionquimica.org/popelemento.php?simbolo=w>. [Accedido: 07-mar-2019].
- [102] «WOLFRAMIO - Características, propiedades, aplicaciones y más». [En línea]. Disponible en: <https://www.piedraspara.com/wolframio-historia-caracteristicas-apliaciones/>. [Accedido: 07-mar-2019].
- [103] Wikipedia, «Wolframio». [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Wolframio>. [Accedido: 07-mar-2019].
- [104] Wikipedia, «Trióxido de wolframio». [En línea]. Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Trióxido_de_wolframio. [Accedido: 07-mar-2019].
- [105] E. A. Kellett y S. E. Rogers, «The Structure of Oxide Layers on Tungsten», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, pp. 502-504, 1963.
- [106] B. McCarroll, «Surface oxidation of tungsten at room temperature», *Surf. Sci. 7*, vol. 7, pp. 499-501, 1967.
- [107] S. N. Basu y V. K. Sarin, «Oxidation behavior of WC-Co», *Mater. Sci. Eng.*, vol. 209, pp. 206-212, 1996.

- [108] Á. Arteaga, «Trióxido de Tungsteno», 2012. [En línea]. Disponible en: <https://prezi.com/fwepelj0xjww/trioxido-de-tungsteno/>. [Accedido: 07-mar-2019].
- [109] Z. Hanafi y M. A. Khillia, «The colour problem of Tungsten Trioxide electrical conductivity», *Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge*, vol. 82, pp. 209-216, 1972.
- [110] V. Makarov y M. Trontelj, «Sintering and Electrical Conductivity of Doped W03», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, pp. 791-794, 1996.
- [111] J. Luo y R. Stevens, «Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics», *Ceram. Int.*, vol. 25, n.º 3, pp. 281-286, 1999.
- [112] R. Astacio *et al.*, «Fracture toughness of cemented carbides obtained by electrical resistance sintering», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 80, n.º December 2018, pp. 259-269, 2019.
- [113] CES EDUPACK, «WC-6Co».
- [114] CES EDUPACK, «WC-10Co», pp. 1-3.
- [115] CES EDUPACK, «WC-10Co (2)», pp. 2-4.
- [116] S. K. Bhaumik, R. Balasubramaniam, G. S. Upadhyaya, y M. L. Vaidya, «Oxidation behaviour of hard and binder phase modified WC-10Co cemented carbides», *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, n.º 21, pp. 1457-1459, 1992.
- [117] R. G. Musket, «Room-temperature adsorption of oxygen on tungsten surface: a review», *J. of Less-Common Met.*, vol. 22, pp. 175-191, 1970.
- [118] X. Ramis y J. M. Salla, «Degradación mecánica resultante de la oxidación a alta temperatura de materiales compuestos WC-Co», *An. Mecánica la Fract.*, vol. 18, pp. 260-265, 2001.
- [119] «CNMC - Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia». [En línea]. Disponible en: <https://gdo.cnmc.es/CNE/resumenGdo.do?anio=2018>. [Accedido: 11-may-2019].
- [120] «Fuel prices». [En línea]. Disponible en: <https://www.rke.dk/en/pilot-info/fuel-prices>. [Accedido: 31-may-2019].
- [121] «Frecuencia vuelo aviones». [En línea]. Disponible en: <https://www.todoexpertos.com/categorias/turismo-y-viajes/aerolineas/respuestas/630565/frecuencia-vuelo-aviones>. [Accedido: 31-may-2019].
- [122] G. R. Alonso, «El Impacto Ambiental Del Transporte Aéreo Y Las Medidas Para Mitigarlo», p. 15, 2012.
- [123] Ulysses Maldonado, «¿Cuántos aviones hay en el mundo ahora mismo?» [En línea]. Disponible en: <http://www.expressnews.uk.com/texto-diario/mostrar/812851/cuantos-aviones-hay-mundo-ahora-mismo>. [Accedido: 03-jun-2019].
- [124] «PINCH EFFECT - Definition and synonyms of pinch effect in the English dictionary». [En línea]. Disponible en: <https://educalingo.com/en/dic-en/pinch-effect>. [Accedido: 13-feb-2019].
- [125] Wikipedia, «Electromigración». [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Electromigración>. [Accedido: 22-feb-2019].
- [126] E. Vidal Gómez, «Estudio de la recuperación elástica en el doblado de chapa asistido por pulsos de alta densidad de corriente», 2013.
- [127] Wikipedia, «Cermet». [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Cermet>. [Accedido: 02-mar-2019].
- [128] Real Academia Española, «Humectación». [En línea]. Disponible en: <https://dle.rae.es/?id=Ko3yNLj>. [Accedido: 04-mar-2019].