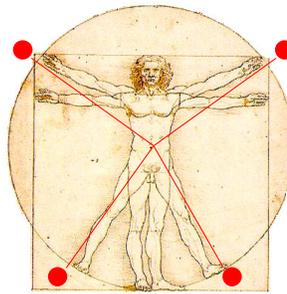


TECNOLOGÍ@ y *DESARROLLO*

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

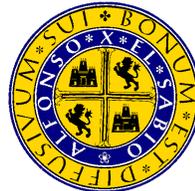
VOLUMEN III. AÑO 2005

SEPARATA



MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES. ESTADO ACTUAL

Lucas Castro Martínez
Esther Rincón Rincón
Belén Levenfeld Laredo
José Manuel Torralba Castelló



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior
Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto Lucas Castro Martínez, Esther Rincón Rincón, Belén Levenfeld Laredo, José Manuel Torralba Castelló
Julio, 2005

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN05_003.pdf

© De la edición: *Revista Tecnologi@ y desarrollo*
Escuela Politécnica Superior.
Universidad Alfonso X el Sabio.
28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).
ISSN: 1696-8085
Editor: Julio Merino García tecnologia@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

Tecnologi@ y desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol.III. 2005.

MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES. ESTADO ACTUAL.

L. Castro*, **E. Rincón***, **B. Levenfeld****, **J.M. Torralba****

* Dpto. de Tecnología Industrial. Universidad Alfonso X El Sabio, Avda. de la Universidad 1, 28691. Villanueva de la Cañada. Madrid (SPAIN)

** Dpto. de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad 30, 28911. Leganés. Madrid. (SPAIN)

L. CASTRO. Dpto. de Tecnología Industrial. Universidad Alfonso X El Sabio, Avda. de la Universidad 1, 28691. Villanueva de la Cañada. Madrid (SPAIN). Tfno: (+34) 918109190, Fax: (+34) 918109101. email: lcastmar@uax.es

RESUMEN:

En este artículo se resumen el estado actual y las últimas tendencias de la tecnología de moldeo por inyección de metales, en el que se presta especial atención a las etapas más críticas del proceso, en especial la eliminación del ligante y la sinterización.

PALABRAS CLAVE: Moldeo por inyección de metales, eliminación del ligante, sinterización.

ABSTRACT:

In this paper the fundamentals of metal injection moulding technology are described, with special attention to more critical steps like debinding and sintering process.

KEY-WORDS: *Metal injection moulding, debinding, sintering.*

1. Introducción.

El moldeo por inyección de polvos, PIM (Powder Injection Moulding) y su variante aplicada a los metales (MIM, "Metal Injection Moulding") constituye una tecnología de conformado de materiales desarrollada en los años veinte y que ha experimentado un gran avance, fundamentalmente, en los últimos quince años (German 1990, Vervoort 1996, Gummerson 1989, Alcock 1996, Maryn 1988, German 1997 A, Laag 1989). Se fabrican, vía MIM, componentes para la industria médica, militar, aeroespacial, telecomunicaciones, automoción, etc., con formas complejas, de propiedades mecánicas elevadas y con forma casi final. Se estima que el crecimiento anual de esta tecnología es superior al 50% (German 1991).

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN05_003.pdf

El moldeo por inyección se utiliza de forma general para la producción de piezas de plástico, pero para conseguir piezas de materiales metálicos o cerámicos es necesario obtener previamente mezclas de estos polvos con polímeros, normalmente, termoplásticos y posteriormente pasar a la etapa de inyección como si se tratara de un plástico. Tras el proceso de obtención de la pieza se procede a la eliminación del ligante polimérico y posteriormente a la sinterización.

2. Descripción del proceso.

Para la obtención de piezas por moldeo por inyección de polvos se tienen que seguir las etapas (German 1991, German 1997 B, Mutsuddy 1995, Merhar 1990) que se muestran en la Figura 1: selección del polvo y ligante polimérico, mezcla homogénea del polvo con el ligante, granulado de la mezcla, conformado por inyección en un molde, eliminación del ligante, y sinterización. Posteriormente las piezas obtenidas pueden ser sometidas a operaciones secundarias de acabado.

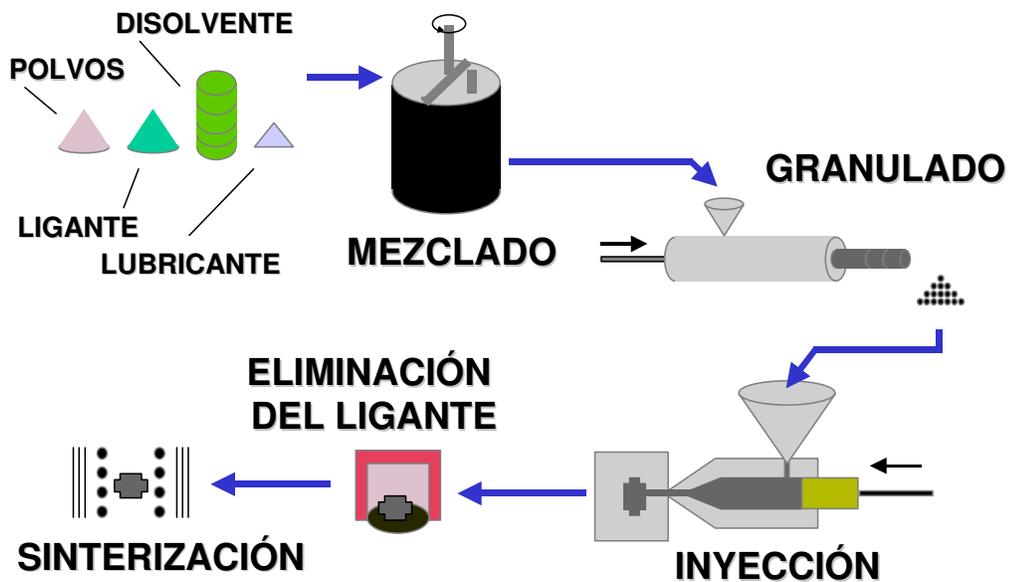


Figura 1. Esquema general del proceso de moldeo por inyección de polvos.

En pulvimetalurgia convencional (P/M) se denomina compacto en verde a la pieza tras la etapa de compactación, mientras que en el proceso MIM, al existir una etapa intermedia de eliminación del ligante, la terminología utilizada es la de compacto en verde para las piezas tras la inyección y compacto en marrón para la piezas tras la eliminación del ligante (debido al color característico que adquieren las piezas después de esta etapa).

2.1. Polvos.

En lo que se refiere a los polvos de partida hay que tener en cuenta una serie de consideraciones generales (Vervoort 1996, Alcock 1996, German 1991, Merhar 1990, Japka 1991). El moldeo por inyección requiere las siguientes características y propiedades del polvo:

- Pequeño tamaño de partícula, normalmente inferiores a 20 μm .
- En principio, una distribución de tamaños de partícula amplia para conseguir un mayor empaquetamiento, pese a dificultar la eliminación del ligante.
- No deben aglomerarse.
- Ser esféricos.
- Deben tener una determinada fricción entre partículas para mantener la forma una vez eliminado el ligante.
- Las partículas de polvo no deben contener poros y han de tener una superficie limpia para lograr una buena interacción con el ligante.
- No deben ser tóxicos ni pirofóricos.
- Bajo coste.
- Los polvos para moldeo por inyección son principalmente atomizados en gas, aunque también los hay atomizados en agua. En ambos casos el tamaño de partícula deseado se obtiene por cribado (Nyborg 1998 A, Nyborg 1998 B).

La clase más utilizada de materiales para MIM por atomización la constituyen los aceros inoxidable. Este grupo incluye los austeníticos (316L principalmente), así como los ferríticos (13 Cr), los aceros endurecibles por precipitación (17-4 PH) y los resistentes al desgaste.

2.2. Ligantes.

El ligante es el componente sacrificado en el moldeo por inyección, aunque es crítico tanto a la hora del moldeo como de su eliminación. Es el medio utilizado para mantener las partículas unidas con el fin de obtener la forma deseada. Por ello el ligante no debe condicionar la composición de la pieza final, excepto si se desea que los productos residuales de su eliminación sirvan de aleantes (Várez 2000, Levenfeld 2001). La selección previa se realiza no sólo por su viscosidad, contracción en el enfriamiento, compatibilidad interfacial, sino también por la posible contaminación que pueda sufrir el material final durante el proceso (Sumitomo Ltd 1988).

Tabla 1. Componentes en los ligantes.

Autor	Ligante	Tipo de eliminación
Fox 1990	PP*, CP ^{&} , CC ^{\$} , AE [#]	Térmica
Tseng 1998	CP ^{&} , Vinilacetal, AE [#]	Térmica
Einhorn 1997	Ceras de PP*, PEG [%] , Poliacetal, geles acuosos, acrílicos	Térmica
Liu 2001	CN [@] , ceras de ácidos grasos, AE, polioxidos, poliolefinas	Térmica
Rei 2001	EVA ^ç , cera microcristalina, CC ^{\$} , AE [#]	Térmica
Agote 2001	PE ⁺ , poliesteramida, polisiloxano	Térmica
Liu 2002	PAN250 [@] , EVA ^ç , HDPE [¥]	Térmica
Angerman 1992	Poliacetal y PMMA [©]	Catalítica
Hwang 1996 A	PP [*] , CP ^{&} , AE [#]	Disolventes
Kim 1999	CP ^{&} , Vinilacetal, AE [#]	“Wicking”
Shimizu 1998	CP ^{&} , AE [#] , PE ⁺	Supercrítica
Klein 2000	Ceras, PE ⁺ , PP*, poliacetatos	Por plasma

* PP: polipropileno. & CP: ceras de parafina. \$ CC: cera de Carnauba. # AE: ácido esteárico. ¥ HDPE: Polietileno de alta densidad. % PEG: Polietilenglicol. ç EVA Copolímero de etileno y acetato de vinilo. @ CN: ceras naturales. + PE: polietileno. ©PAN250: resina patentada por ADEKA.

En la bibliografía aparecen multitud de sistemas ligantes a base polímeros termoplásticos para su utilización en moldeo por inyección de polvos, pero apenas existe bibliografía en la que se hayan utilizado resinas de polímeros termoestables, debido

principalmente a la dificultad que presentan estas para el reciclado de piezas defectuosas. Únicamente aparecen cuando el entrecruzamiento del polímero se realiza en una etapa posterior al proceso de inyección (Parker 1998, Walter 1996, Hahn 1996, Hens 1997) o el conformado se realiza por un proceso alternativo a la inyección (Ridgway 1998).

La mayoría de los ligantes usados son multicomponentes (Bandyopadhyay 1993, Moller 1994, Petzoldt 2000, Trunec 2002, Yimin 1999) ya que es más fácil la eliminación escalonada de ellos.

La cantidad de ligante (German 1990, Ruiz-Román 1994, Reddy 1996, Saritas 1998) varía entre el 15 y el 50 % en volumen dependiendo de las características del polvo de partida (tamaño, forma y distribución de partículas) y del tipo de ligante. Normalmente la carga crítica se determina obteniendo la gráfica que se presenta en la Figura 2. La cantidad óptima de polvo varía entre un 2-5% por debajo de la carga crítica (German 1997 B, Lograsso 1989).

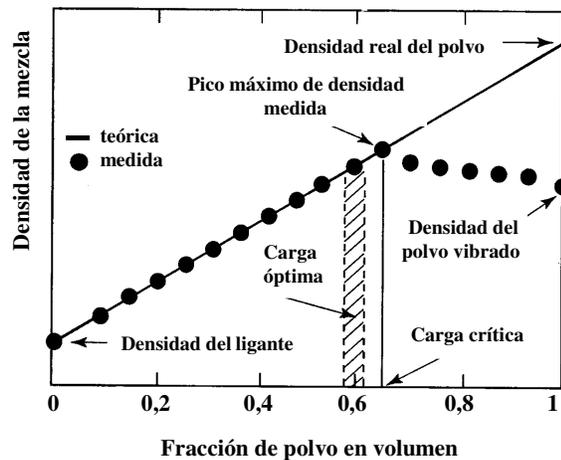


Figura 2. Densidad frente a fracción de polvo.

2.3. Proceso de mezcla

La obtención de piezas con buenas propiedades requiere comenzar con una mezcla ligante-polvo homogénea. La etapa de mezclado ha sido una práctica

poco considerada y recientemente está empezando a ser optimizada. Un tamaño de la granza inadecuado, o una gran cantidad de finos, puede dificultar el proceso de inyección (German 1993).

La medida del esfuerzo cortante, por reología, puede aportar idea de la carga de polvo crítica, así como de la viscosidad en función de la temperatura de la mezcla (Weinand 1998, Nyborg 2000).

Es importante que el polvo y el polímero sean diseñados para producir poco desgaste. Para ello se requieren ligantes con una viscosidad lo suficientemente grande para evitar que se produzca una separación del polvo durante el proceso de moldeo debido a las altas velocidades de deformación que se producen (German 1993).

2.4. Moldeo.

La inyección de las mezclas ligante-polvo puede realizarse a baja y alta presión (Odriozola 1994). En el primer caso se utilizan masas de inyección de gran fluidez a temperaturas inferiores a 100°C. La mezcla del material en polvo con el sistema ligante se prepara y almacena en la propia máquina. Dicha mezcla se transporta e inyecta a baja presión en el molde donde se solidifica por enfriamiento. Este sistema ofrece la ventaja de la facilidad de preparación de la mezcla y de utilización de masas fluidas fáciles de transportar, sin apenas rozamiento con las paredes de la máquina y del molde. Sin embargo presenta la desventaja de la tendencia a la segregación de los componentes metálicos de los orgánicos, lo cual puede producir distorsiones y deformaciones en las piezas moldeadas en las etapas sucesivas de eliminación y sinterización.

Las máquinas con inyección de alta presión trabajan con masas viscosas que impiden dicha segregación, pero que para su introducción en el molde requieren altas presiones (del orden de 100 veces las de baja presión). La consistencia viscosa de la mezcla da lugar a composiciones homogéneas dentro de cada pieza y de una pieza a otra (reproducibilidad). Por otro lado, para poder conseguirlo se requieren máquinas más complicadas (mayor presión), construidas con materiales antidesgaste, costosos y difíciles de mecanizar.

Las máquinas de inyección de husillo utilizadas para plásticos pueden emplearse para inyectar metales y cerámicos, siempre que el cilindro y el husillo sean de materiales duros o recubiertos de capas de material duro, capaces de soportar el efecto abrasivo de las partículas que contiene la mezcla.

Otra tipo de máquina de inyección a alta presión es de tipo pistón. La masa a inyectar se desplaza mediante un pistón sin los problemas de abrasión que se presentan en el rozamiento con el husillo. Sin embargo, las diferencias de temperatura en la masa y las bolsas de aire que originan defectos en la inyección son debidas al tipo pistón, al no forzarse como en los de tipo husillo el movimiento transversal de la mezcla a lo largo del cilindro de la máquina.

2.5. Eliminación del ligante

Una vez extraída la pieza moldeada, y eliminados los canales de alimentación, el ligante debe ser eliminado del compacto. Esta es la operación más delicada de todo el proceso.

Son varios los procesos descritos en la bibliografía para conseguir la eliminación del ligante: algunos se utilizan por si solos y otros unen varios de los procesos para conseguir una mejor eliminación.

Es la etapa más crítica del proceso porque es donde más defectos se pueden producir en el procesado de las muestras.

A continuación se describe de forma resumida los principales métodos de eliminación de ligantes.

2.5.1. Degradación térmica.

Constituye el principal método para la eliminación de los ligantes. La degradación térmica pasa por tres estados básicos (Barone 1990). Durante los primeros estados del calentamiento se produce una expansión térmica del líquido del ligante inducido por la presión hidráulica. Cuando la temperatura aumenta el ligante se va eliminando por efecto de la evaporación desde las superficies. Cuando el nivel de saturación del ligante se ha reducido lo

suficiente el líquido remanente en la mezcla asciende hacia la superficie por capilaridad, donde puede evaporarse. El ligante eliminado deja una red de poros interconectados por donde puede continuar la salida del polímero que queda en el interior del compacto, y a su vez puede entrar el gas del exterior. Si la eliminación se produce en atmósfera de aire, las reacciones pueden producirse a través de estos canales (Angermann 1993, Yoon 1993).

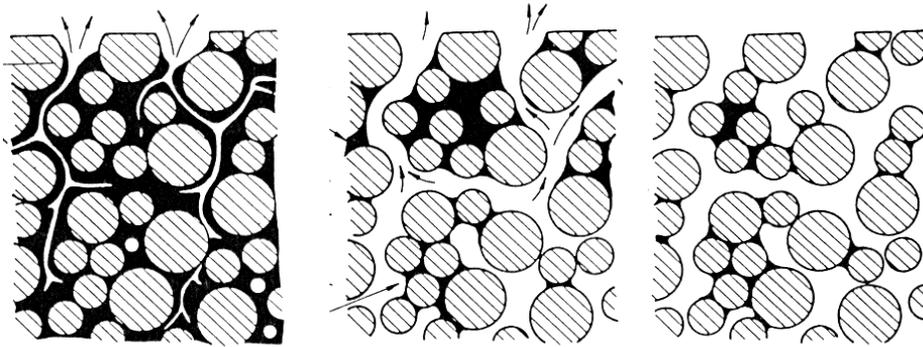


Figura 3. Proceso de eliminación térmica del ligante.

Con la eliminación del ligante se pueden producir dos situaciones diferentes: que la eliminación se produzca en la superficie o interfase entre el ligante y la atmósfera, o bien que se produzca en todo el volumen del material. Si ocurre la primera situación va eliminándose progresivamente el ligante por la reacción con la atmósfera. Si por el contrario domina la segunda situación, lo que puede ocurrir es que se produzca la delaminación y formación de fisuras en el interior de las piezas (Hwang 1996 B, Rodrigues 1998).

La eliminación térmica puede ayudarse de sistemas con baja presión, es decir sistemas con una bomba de vacío usada para ayudar a evacuar el gas generado de los compactos. La sublimación por vacío de los ligantes está limitada a sistemas con moléculas pequeñas (Hwang 1997), como agua o anilina. La ventaja principal es que normalmente se elimina el ligante mientras se sube hasta la temperatura de sinterización con lo que no es necesario enfriarlos y manipularlos hasta que se termina la sinterización. Las desventajas son que es un proceso relativamente lento, el equipamiento es caro, y puede ocurrir que el polímero funda a temperaturas inferiores a las de reacción de los componentes y pudiendo producirse distorsiones de las piezas (German 1997 A).

2.5.2. *“Wick debinding” o extracción capilar.*

Este término se usa cuando la eliminación del ligante polimérico se ayuda de un efecto de capilaridad. Este método se basa en la colocación de las piezas, a las que se les quiere eliminar el ligante, recubiertas de una capa de polvo fino, que no sea reactivo, normalmente alúmina, que extrae el ligante una vez el compacto se ha calentado y el polímero está líquido. Puede realizarse completamente o parcialmente, y continuar con una técnica diferente, por ejemplo por degradación térmica o por desgasificación del ligante remanente. La razón fundamental para el funcionamiento de esta técnica es que, en teoría (German 1987), y en la práctica (Kim 1999, Vetter 1994), los procesos de flujo capilar son rápidos hasta un punto conocido como de “saturación irreducible”, donde las bolsas desconectadas de líquido remanente forman puentes atraídas por las partículas de metal sólido. Este ligante que queda pegado ha de eliminarse por degradación térmica con o sin desgasificación. Por tanto lo que este proceso tiende es a reducir el proceso de eliminación del ligante, presentando un resultado de interés económico.

2.5.3. Extracción con disolventes.

La extracción por inmersión en disolventes, por exposición a vapores disolventes o a disolventes condensados (Lin 1989), requiere que alguno de los componentes del ligante sea insoluble en el disolvente y que no se produzca hinchamiento de este.

Los disolventes (Kupperblatt 1993, Wendhausen 1998) típicos más usados son dicloroetileno, hexano, heptano, o tricloroetano y son calentados para aumentar su capacidad disolvente. Para mantener una baja concentración del ligante en el disolvente este debe ser limpiado por extracción.

La porción insoluble del ligante mantiene unidas las partículas del sólido tras la inmersión (Hwang 1996 A), mientras el compacto se seca. El esqueleto de polímero se elimina posteriormente por degradación térmica.

Los defectos típicos asociados a este tipo de proceso son el hinchamiento y la aparición de fisuras superficiales producidas después de la eliminación del componente soluble como consecuencia de un secado excesivamente rápido.

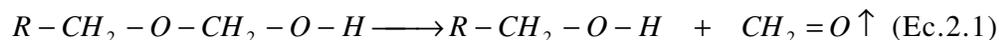
2.5.4. Eliminación supercrítica.

Los ligantes basados en ceras pueden ser eliminados supercríticamente. El método consiste en utilizar un fluido por encima del punto crítico. Este método se usa en la industria química y alimenticia para extraer componentes orgánicos, y posteriormente esta aplicación se ha llevado a la extracción de ligantes en PIM (Shimizu 1996). Este método también se aplica en cromatografía líquida para analizar componentes orgánicos.

Un ciclo típico (Shimizu 1998) consiste en calentar el compacto en atmósfera de dióxido de carbono a una presión de 25-30 MPa. Durante la extracción, el ligante es condensado en el exterior en una zona fría.

2.5.5. Eliminación catalítica.

Es una combinación de los procesos de eliminación térmica y eliminación con disolventes (Hesse 1996). La reacción depende de la entrada a través de los poros de un vapor que cataliza la reacción (Weinand 1993), y la salida a través de los poros de los productos de la descomposición. La eliminación catalítica normalmente se realiza para sistemas ligantes a base de poliacetales (Trübenbach 1994), como polióxido de metileno (POM), e introducidos en el mercado por BASF (Ebenhöch 1993). La temperatura de la reacción y la concentración del catalizador determinan la velocidad de eliminación del ligante, que normalmente es de unos 2 mm/h. Otros autores (Farrow 1986) eliminan los poliacetales por despolimerización térmica en aire a temperaturas aproximadas de 250°C formándose formaldehído según la reacción:



La temperatura de descomposición puede reducirse hasta 110-135°C mediante la introducción de 0.1-0.5% vol. de un ácido en forma de gas.

La eliminación se realiza en reactores especiales que se muestran en la Figura 4 donde se introduce un flujo de gas (normalmente nitrógeno) y de ácido (normalmente nítrico (Ebenhöch 1992) o acético (Krueger 1995)) muy controlado, y a la salida se combinan los productos de reacción con oxígeno y un gas de combustión para producir el quemado de los gases, lo que proporciona un gas de salida muy limpio.

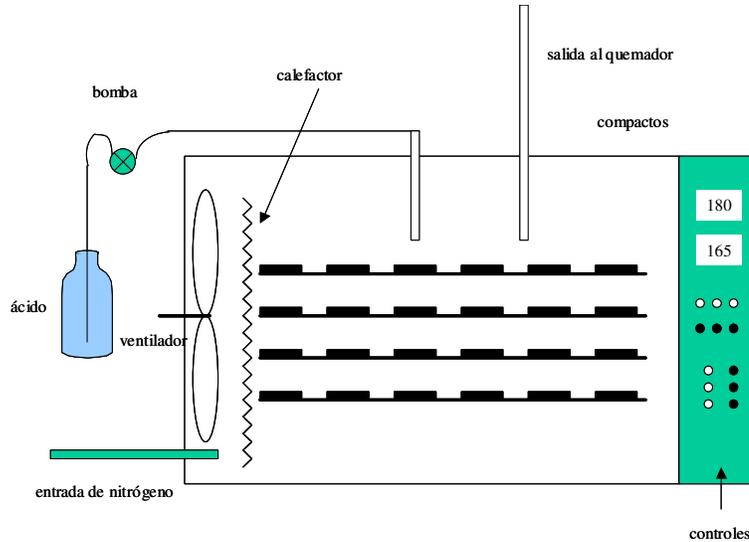


Figura 4. Horno para eliminación catalítica.

2.5.6. Eliminación por plasma.

Recientemente se ha patentado a nivel mundial un nuevo tipo de eliminación de ligante: “la eliminación por plasma” (Klein 2000). Se realiza a través de un proceso termoquímico en un reactor de plasma (Wenndhausen 2001), usando una descarga eléctrica en un ambiente gaseoso a baja presión, que contiene hidrógeno u otro gas atómico o molecular capaz de producir especies reactivas, lo que aumenta significativamente la cinética de eliminación del ligante. En el caso de usar mezclas de gas con hidrógeno como gas principal, las especies reactivas están constituidas por hidrógeno atómico e hidrógeno molecular con un estado de alta energía potencial.

El tiempo de eliminación del ligante puede reducirse del orden de diez veces del tiempo necesario para eliminarlo por los procesos más utilizados industrialmente. Además no se produce monóxido de carbono al no haber oxígeno en la atmósfera del reactor, con lo que los riesgos medioambientales también se reducen.

Como el horno queda muy limpio se puede realizar la sinterización en el mismo horno en que se realiza la eliminación del ligante. Esto es una gran ventaja ya que la manipulación de los compactos en marrón es muy delicada debido a la escasa resistencia que tienen las piezas en esta etapa del proceso.

2.6. Sinterización

Normalmente, esta es la última etapa del proceso de moldeo por inyección en la cual la pieza adquiere su máxima densidad.

La sinterización permite el enlace de las partículas cuando estas se activan por los procesos de difusión a alta temperatura. A escala microscópica este enlace ocurre por formación de cuellos cohesivos en la zona de contacto entre partículas, que van creciendo.

La sinterización puede dividirse en varios estados o etapas. Algunos autores, (Hirschhorn 1969), consideran cinco etapas, mientras otros, (Lenel 1980, German 1994) prefieren hablar de tres. Considerando un modelo básico de sinterización basado en partículas esféricas (que por otro lado se adapta muy bien al fenómeno MIM ya que es una tecnología que usa casi exclusivamente polvos esféricos) estos estados podrían ser:

Estado inicial, donde se producen los contactos entre partículas y comienza el crecimiento de los cuellos (en este estado se empiezan a formar los límites de grano entre partículas y los compactos no han sufrido aún contracciones importantes).

Estado intermedio, el cual involucra el aislamiento de los canales, y aparece porosidad cerrada y donde el material empieza a densificar de manera importante.

Estado final, donde los poros se esferoidizan y su tamaño disminuye (actuando como un freno al movimiento de los límites de grano y ralentizándose la densificación).

En la Figura 5 se muestra la evolución de las uniones entre partículas y de la porosidad, considerando el modelo de partículas esféricas. En un proceso de pulvimetalurgia convencional (P/M) la densidad en verde de los compactos esta próxima al 70% de la densidad teórica, mientras que después de la sinterización se puede alcanzar el 90-92% de la densidad teórica. En algunos procesos, como el PIM, tras el último estado de sinterización es posible obtener densidades superiores al 98% de la densidad teórica. Este hecho es significativamente favorable para los procesos PIM, y más si consideramos que se está partiendo de compactos con densidades del 50% de la teórica.

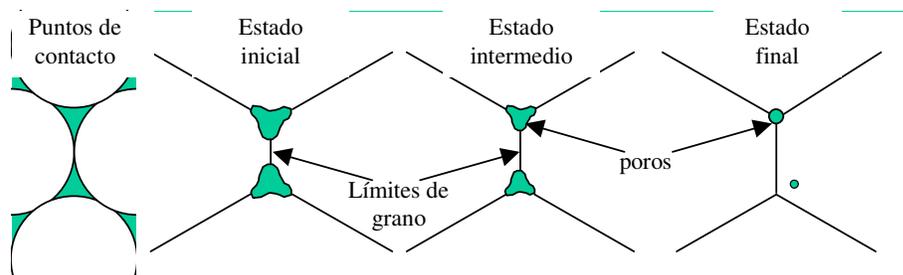


Figura 5. Diagrama esquemático del cambio de la estructura de poros durante la sinterización (German 1994).

La principal fuerza motriz de la sinterización es la disminución de la energía libre superficial de los compactos debido a la transferencia de masa (Eisele 1996), provocada por el alto volumen de poros y que conduce a una disminución del volumen total de la pieza. El proceso evoluciona hacia una reducción de la energía libre de la superficie de las partículas y en los límites de grano y a una reducción de la energía interfacial que causa la contracción de los compactos. Gracias al pequeño tamaño de las partículas usadas en los procesos de MIM la sinterización progresa rápida y eficientemente.

Hay otras dos fuerzas que también impulsan la sinterización y que son particularmente importantes en los procesos de MIM. La primera de ellas puede ser explicada a través de la ecuación de Kelvin que cuantifica la tensión de vapor asociada con una superficie curvada.

$$\sigma = \frac{\gamma \Omega}{KT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Ec.2.2})$$

Donde σ es la tensión, γ la tensión superficial, Ω el volumen atómico, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, y R_1 y R_2 los radios de curvatura principales de las superficies. Considerando los diferentes tipos de superficies que se pueden encontrar en las zonas próximas a los cuellos en el estado inicial de sinterización, puede demostrarse fácilmente que la tensión ejercida en la superficie cóncava (justo en el cuello) es menor que la ejercida en las superficies convexas (más alejadas del cuello). Esto promueve el crecimiento de los cuellos y permite que la sinterización progrese rápidamente durante los estados inicial e intermedio. Por otro lado, también se puede demostrar con la adaptación de la ecuación de Kelvin, que la concentración de vacantes en la zona del cuello es mayor que en las zonas más alejadas, constituyendo otra fuerza impulsora de la sinterización el hecho de que la zona del cuello sea un lugar efectivo como sumidero de átomos.

Existen seis mecanismos de transporte de masa, de los cuales tres son a través de la superficie y otros tres en volumen. Los mecanismos superficiales son evaporación-condensación, difusión superficial y difusión-adhesión. Los mecanismos en volumen son la difusión en volumen, la difusión a través de los límites de grano y la fluencia plástica. En la Figura 6 se representan todos estos mecanismos (Bose 1995).

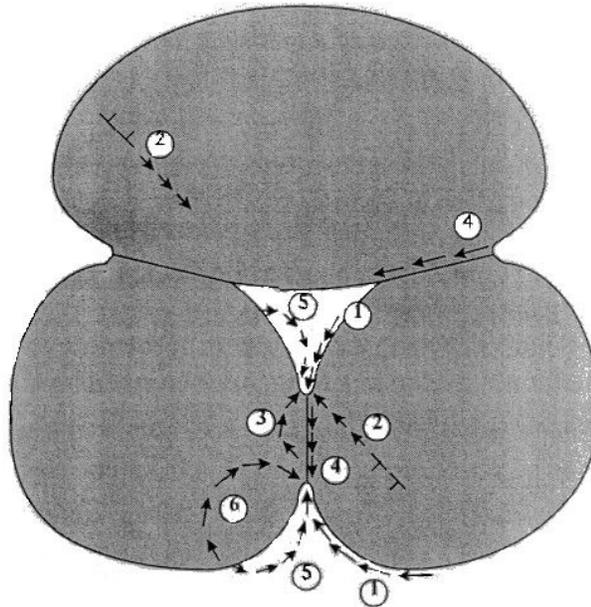


Figura 6. Mecanismos de transporte de masa (Bose 1995).

1. Difusión superficial, 2. Fluencia plástica, 3. Difusión en volumen, 4. Difusión a través del límite de partícula / borde de grano, 5. Evaporación y condensación, 6. Difusión adhesión.

De estos mecanismos, los más importantes desde el punto de vista del PIM son los mecanismos de difusión, gobernados por la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde D es el coeficiente de difusión, D_0 es el factor de frecuencia dependiente del material, Q es la energía de activación, k la constante de Boltzman, y T la temperatura absoluta. En el caso del MIM, la difusión superficial adquiere una especial relevancia debido a la alta porosidad inicial, junto con el pequeño tamaño de partícula utilizado. De todos los mecanismos de transporte de masa, la fluencia plástica quizás sea el menos importante en el caso del MIM, debido a la nula compactación anterior a la sinterización, lo que quiere decir que las tensiones superficiales durante la sinterización son insuficientes para generar nuevas dislocaciones que causen la fluencia plástica.

Los procesos PIM mejoran los altos niveles de sinterización gracias al hecho de que normalmente operan de acuerdo a un tipo de sinterización activada con estabilización de las fases donde la difusión es mayor, con la adición de elementos dopantes o con sinterización con fase líquida. Por ejemplo la adición de Si o P al Fe, estabiliza la ferrita (BCC) frente a la austenita (FCC), donde la difusión en volumen es del orden de 300 veces mayor (Cahn 1996). La adición de elementos dopantes hace posible alcanzar la ventana óptima de sinterización y mejorar la densificación a temperaturas inferiores. Un ejemplo puede ser la sinterización de aceros rápidos, en la que pequeñas adiciones de carbono permiten la sinterización unos cien grados por debajo de la temperatura de sinterización teórica (Levenfeld 2001, Torralba 1997, Levenfeld 2002). El carbono puede también activar la sinterización a través de su contribución a la eliminación del oxígeno presente en el proceso de consolidación de los polvos (Tunberg 1992). Finalmente, y en relación con la sinterización en fase líquida, muchos de los sistemas que se consolidan por PIM lo hacen usando este tipo de sinterización, en los cuales la velocidad de densificación es del orden de 15 veces superior que en estado sólido (German 1990). Sin embargo la gran contracción que sufre el compacto en marrón durante la sinterización limita la cantidad de fase líquida durante la sinterización con objeto de prevenir distorsiones durante los procesos de densificación-contracción. Esto requiere un gran control de la temperatura de sinterización (Kulkarni 1997).

El comportamiento durante la sinterización vendrá determinado, principalmente, por el material, polvo de partida, densidad en marrón, temperatura, y tiempo de mantenimiento a la temperatura de sinterización.

Como ya se ha comentado en el apartado 2.1 las características (German 1990) que debe poseer un polvo para inyección son: tamaño de partícula pequeño (normalmente inferior a 20 μm), forma esférica y distribución granulométrica ancha. Desde el punto de vista de la sinterización sólo la segunda de estas condiciones podría ser considerada como negativa.

Las partículas pequeñas favorecen algunos de los mecanismos de difusión que actúan durante la sinterización, como la difusión superficial, y la difusión por límite de grano. Además, aumentan la energía libre por unidad de volumen lo que incrementa las fuerzas motoras del proceso. Herring (Herring 1950)

estableció una ley de escalas que relaciona el tiempo necesario para alcanzar un grado de sinterización según la siguiente ecuación:

$$t_2 = t_1 \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^m \quad (\text{Ec. 2.4})$$

German (German 1994) concluye que puede disminuirse la temperatura de sinterización a expensas de reducir el tamaño de partícula en la base del siguiente modelo:

$$\Psi = t.e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde Q, k y T tienen el mismo significado que en la ecuación 2.3, Ψ es el grado de sinterización y t es el tiempo, y si se introduce en esta ecuación la ecuación de Herring (ecuación 2.4), pasando de un tamaño D_1 a otro D_2 la temperatura de sinterización pasará de T_1 a T_2 de acuerdo con la siguiente expresión:

$$T_2 = \frac{1}{T_1} + \frac{k.m}{Q} \left(\ln \frac{D_2}{D_1} \right) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Este hecho ha sido constatado experimentalmente por algunos autores (Hoff 1961, Andrievski 1994).

Por tanto, aunque el tamaño de partícula pequeño es beneficioso para el proceso de sinterización, la segunda característica típica de los polvos usados en MIM es algo negativa: normalmente se usan polvos totalmente esféricos. La esfera es la geometría de menor área superficial por unidad de volumen, y si se considera que la principal fuerza impulsora de la sinterización es la pérdida de energía libre superficial, las partículas esféricas, de todas las posibles formas, son las que menor capacidad tienen de perder energía superficial y por tanto las que, a priori, peor sinterizarán.

La última de las características típicas de los polvos usados habitualmente en MIM, una distribución granulométrica ancha, es altamente favorable para el proceso de sinterización. Según German (German 1989), una amplia distribución granulométrica beneficia la sinterización, especialmente en los primeros estadios, debido a que se produce un mejor empaquetamiento de las partículas, lo que proporciona un mayor número de puntos de contacto.

En PIM, la densidad inicial sobre la que comienza la sinterización es la densidad del material tras la inyección y la eliminación del ligante, es decir la densidad en marrón. Si se considera que esta densidad puede diferir de la densidad teórica en un 40% en los procesos PIM, se puede afirmar que en la mayoría de los casos se comienza con una densidad inicial muy baja. La densificación durante la sinterización se puede definir a través de la siguiente expresión, aceptada ampliamente en términos generales:

$$D_p = \frac{D_s - D_G}{D_T - D_G} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde D_s , D_G y D_T son, respectivamente, la densidad del sinterizado, del verde (en este caso del marrón) y la teórica. De acuerdo a este parámetro, la menor densidad inicial, aumenta la densificación que se puede obtener, lo que en MIM significa que está muy por encima de la pulvimetalurgia convencional, con unas densidades finales normalmente superiores al 95% de la densidad teórica. Bajas densidades iniciales implican una mayor área superficial interna, y por tanto una sinterización altamente activada.

Un problema importante a tener en cuenta en cualquier proceso de sinterización es tener distintas densidades en el interior de los compactos. Este problema es más importante en los procesos MIM si se considera que el grado de contracción es mucho mayor que en los procesos de pulvimetalurgia convencional. Es importante no pasar por alto este problema, para lo cual la única solución es no acumular defectos en los procesos de granulación, mezclado, inyección y eliminación del ligante.

Una pequeña variación en la temperatura del proceso puede tener gran efecto en esta etapa del proceso. El tiempo tiene una menor influencia (Hens 1991)

comparado con la temperatura y el tamaño de partícula inicial. Cuanto mayor sea la temperatura de sinterización y/o el tiempo a esa temperatura, mayor será el tamaño de grano final que se obtenga. El tamaño de grano es un aspecto importante a considerar en materiales con exigencias mecánicas altas.

Liu y col. (Liu 2001) comprueban que para polvos de 316L los mecanismos de difusión para bajas densidades relativas son por difusión en volumen y que para una mayor densificación los mecanismos de difusión dominantes en la sinterización son a través del límite de grano.

3. Referencias

- Adkins, N. J. E.; Yiasemides, G. P. (1992) "Production of powders for metal injection moulding by inert gas atomisation". *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. vol. 7. pag. 201-214.
- Agote, I.; Odriozola, A.; Gutierrez, M.; Santamaría, A.; Quintanilla, J.; Coupelle, P. (2001) "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding". *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 21; pag. 2843 –2853.
- Alcock, J. R.; Darlington, M.W.; Stephenson, D. J. (1996) "Developments in powder injection moulding". *Powder Metallurgy*. vol. 39; nº 4. pag 252-254.
- Andrievski, R. A. (1994) "Compactation and sintering of ultrafine powders". *International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 30. pag. 59-66.
- Angerman, H. H.; Yang, F. K.; Van der Biest, O. (1992) "Catalytic effects during binder removal from metal powder compacts". *The International Journal of Powder Metallurgy*. vol 28; nº 4. pag 361-367.
- Angermann, H.-H.; Van der Biest, O. (1993) "Binder removal mechanisms from powder compacts during thermal debinding". *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*. Pag 237-240.
- Bandyopadhyay, G.; French, K. W. (1993) "Injection-molded ceramics: Critical aspect of the binder removal process and component fabrication". *Journal the European Ceramic Society*; Vol 13. pag. 23-34.
- Barone, M. R.; Ulicny, J. C. (1990) "Removal of organic binder in ceramic powder compact". *Journal of American Ceramic Society*; Vol 73; nº 11; Pag. 3323-3333.
- Bose, A. "Particulate injection molding". *Advances in Particulate Materials*. Butterworth-Heinemann. 1995.
- Cahn, R. W. (1996) "Physical Metallurgy". Rev. and enhanced.

- de Hoff, R. T.; Rummel, R. A.; Rhines, R. N.; Long, A. H. (1961) "The role of interparticle contacts in sintering". Powder Metallurgy; Interscience. pag. 31-50.
- Ebenhöch, J.; Trübenbach, P.; Weinand, D.; (1992) "Process parameters for a fast catalytic debinding system". Proceedings of Powder Injection Molding Symposium-1992. pag. 385-392.
- Ebenhöch, J.; Maat, J. T. (1993) "Ceramic injection molding with a polyacetal based binder system". Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. vol. 5. pag. 45-56.
- Einhorn, R. A.; Amoroso, N. J.; Bogan, L. E. (1997) "Novel feedstocks for powder injection molding". Ceramic Engineering and Science Proceedings. Materials & Equipment. vol 18. pag 127-138.
- Eisele U. (1996) "Sintering and hot-pressing". Materials Science and Technology; vol 17B.
- Farrow, G.; (1986) "Injection moldable ceramic composition containing a polyacetal binder and process of molding"; U.S. Patente N°. 4;624;812.
- Fox, R. T.; Lee, D. (1990) "Optimization of metal injection molding: Experimental design". The International Journal of Powder Metallurgy. vol 26; n° 3. pag. 233-243.
- German, R. M. (1987) "Theory of thermal debinding". The International Journal of Powder Metallurgy. Vol 23; n° 4. pag 237-243.
- German, R. M. (1989) "Particle packing characteristics". Metal Powder Industries Federation.
- German, R. M. (1990) "Powder injection molding" Metal Powder Industries Federation.
- German, R. M.; Hens, K. F.; Lin, S. P. (1991) "Key issues in powder injection molding". Ceramic Bulletin. vol. 70. n° 8. pag. 1294-1302.
- German, R. M. (1993) "The elimination of critical technological barriers in PIM processing". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress. Pag. 207-212.
- German, R. M. (1994) "Powder metallurgy science". Metal Powder Metallurgy Federation.
- German, R. M.; Cornwall, R. G. (1997A) "Worldwide market and technology for powder injection molding". The International Journal of Powder Metallurgy. vol 33; n°4. pag. 23-27.
- German, R. M.; Bose, A. (1997B) "Injection molding of metals and ceramics" Metal Powder Industries Federation.
- Gummerson, P. U. (1989) "The metal injection moulding opportunity- A critical view" The International Journal of Powder Metallurgy. vol 25; n° 3. pag. 207-216.

- Hahn, B.; Walter, S.; Weissmann, R.; Greil, P. (1996) "ESR investigation of MoSi₂ powders used as reactive fillers in polymer-derived ceramics". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 115; nº 30 ; pag. 291-295.
- Hens, K. F.; Lee, D.; Lin, S. T.; German, R. M. (1991) "Integrity of complex shape products by powder injection molding". Powder Metallurgy International vol. 23; nº1; pag.15-21.
- Hens, K.; Roche, T. J.; Grohowski J. A. (1997) "Feedstock and process for water soluble; cross-linkable precision MIM and CIM system". Proceedings of European symposium on powder injection moulding. Pag. 80-88.
- Herring, C. (1950) "Effect of change of scale on sintering phenomena". Journal of Applied Physics. Vol. 21; pag. 301-303.
- Hesse, W.; Trübenbach, P. (1996) "A new access to hardmetal parts by injection moulding using a polyacetal based system". Proceedings of Euro PM'96 Processing. Pag. 39-43.
- Hirschhorn, J. S. (1969) "Introduction to powder metallurgy". American Powder Metallurgy Federation.
- Hoff R. T. ; Rummel R. A.; Rhines R. N.; Long A. H. (1961) "The role of interparticle contacts in sintering". Powder Metallurgy, Interscience. pag. 31-50.
- Hwang, K. S.; Hsieh, Y. M. (1996a) "Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts". Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science; Vol. 27A; Pag. 245-253.
- Hwang, K-S. (1996b) "Fundamentals of debinding processes in powder injection molding". Reviews in particulate Materials; vol 4; pag. 71-104.
- Hwang, K. S.; Lin, H. K.; S. C. Lee. (1997) "Thermal; solvent; and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts". Materials and Manufacturing Processes; Vol 12; nº 4; Pag 593-608.
- Japka, J. E. (1991) "Iron powder for metal injection moulding". The International Journal of Powder Metallurgy. vol 27; nº 2. pag 107-114.
- Kim, S. W.; Lee, H-W; Song, H. (1999) "Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking". Ceramics International; Vol. 25; Pag. 671-676.
- Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; Souza, A. R.; Fredel, M. C.; Hausen, P. A. P.; Rubens M. N. (2000) "Process extraction by plasma of junction in obtained pieces by molding powders by injection". US patente WO 00/73002 A1.

- Krueger, D. C.; Trübenbach, P.; Ebenhoech, J. (1995) "Powder injection molding; catalytic debinding system"; *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. vol. 6. pag.169-178.
- Kulkarni K. M. (1997) "Dimensional precision of MIM parts under production of conditions". *The International Journal of Powder Metallurgy*. vol 33; n° 4. pag. 29-41.
- Kupperblatt, G. B.; Chung, C. I. (1993) "Evaluation of solubility in powder injection molding binders". *The International Journal of Powder Metallurgy*. vol 29; n° 3. pag 229-237.
- Laag (1989) "P/M '89: Special report on progress in injection molding". *Powder Metallurgy International* vol. 21; n°5; pag. 37-39.
- Lenel, F. V. (1980) "Powder metallurgy: Principles and application". *Metal Powder Metallurgy Federation*.
- Levenfeld, B.; Várez, A; Castro, L.; Torralba, J. M. (2001) "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 119. Pag. 1-6.
- Levenfeld, B.; Várez, A.; Torralba, J. M. (2002) "Effect of residual carbon on sintering process of M2 high speed steel parts obtained by a modified MIM process". *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol 33A; n° 6; pag. 1843-1852.
- Lin, S. T.; German, R. M. (1989) "Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent". *Powder Metallurgy International*. vol. 21; n°5. Pag. 19-24.
- Liu, Z. Y.; Loh, N. H.; Khor, K. A.; Tor, S. B. (2001) "Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel". *Scripta Materialia*. Vol. 44. Pag. 1131-1137.
- Liu, Z. Y.; Loh, N. H.; Tor, S. B.; Khor, K. A.; Murakoshi, Y.; Maeda, R.; Shimizu, T. (2002) "Micro-powder injection molding". *Journal of Materials Processing Technology*. vol. 127, n° 2. Pag. 165-168.
- Lograsso, B. K.; Bose, A.; Carpenter, B. J.; Liu, C. I.; German, R. M.; Messler, R. M.; Murley, P. F.; B. Rhee, O.; Sierra, C. M.; Warren, J. (1989) "Injection molding of carbonyl iron with polyethylene wax". *The International Journal of Powder Metallurgy*. vol 25; n° 4. pag. 337-348.
- Maryn, M. T.; James, P. J.; Haworth, B. (1988) "Injection moulding of hardmetal components". *Metal Powders Report*; n°12; pag. 45-46.
- Merhar, J. R. (1990) "Overview of metal injection moulding". *Metal Powders Report*; Vol. 45; n° 5.

- Minuth, P.; Meinhardt, H.; Fister, D. (1997) "Metal and ceramics powders for injection moulding". Proceedings of European symposium on powder injection moulding (Munich). Pag. 32-45.
- Moller, J. C.; Lee, D. (1994) "Constitutive behavior of a powder/binder system: molding and thermal debinding". The International Journal of Powder Metallurgy. vol 30; n° 1. pag 103-114.
- Mutsuddy, B. C.; Ford R. G. (1995) "Ceramic Injection molding". Chapman & Hall.
- Nyborg L.; Carlström, E. (1998a) "Raw materials for powder injection moulding". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. Special Interest Seminar.
- Nyborg, L.; Carlstöm, E.; Warren, A.; Bertilsson, H. (1998b) "Guide to injection moulding of ceramics and hardmetals: special consideration of fine powder". Powder Metallurgy. vol. 41; n° 1. pag 41-45.
- Nyborg, L.; Johansson, E.; Niederhauser, S. (2000) "Assessment of rheology and related properties of PIM feedstock material". Proceedings of Euro PM2000; Pag. 67-74.
- Odriozola, A.; Ochoa, I.; Gutiérrez, M. (1994) "Moldeo por inyección de cerámicas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; Vol. 33; n° 5; pag. 267-271.
- Parker, S.; Martin, D.; Branden, M. (1998) "Soft acrylic resin materials containing a polymerisable plasticizer I: mechanical properties". Biomaterials Vol. 19. n°18; Pag 1695-1701.
- Petzoldt, F.; Hartwig, T. (2000) "Overview on binder and feedstock systems for PIM". Euro PM2000; Pag. 43-49.
- Reddy, J. J.; Vijayakumar, M.; T. Mohan, R. R.; Ramakrishnan, P. (1996) "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry". Journal of the European Ceramic Society; Vol. 16; Pag. 567-574.
- Rei, M.; Souza, J. P.; Schaeffer, L. (2001) "Debinding properties study of a 316L stainless steel feedstock". Key Engineering Materials; Vol. 189-191; Pag. 616-622.
- Ridgway, J. S.; Hull, J. B. (1998) "Advanced moulding for reactive binders". 7th International Scientific Conference. Achievements in Mechanical & Materials Engineering. pag 447-450.
- Rodrigues, D.; Tschiptschin, A. P. (1998) "Evaluation of the binder burnout step of injection moulded specimens". Proceedings of 1998 PM World Congress; vol. 3. pag. 75- 80.
- Ruiz-Román, J. M.; Velasco, F.; Cambronero, L. E. G. (1994) "Moldeo por inyección de polvos. Estado actual y perspectivas de futuro". IX Congreso Internacional de Minería y Metalurgia.

- Saritas, S.; Karatas, C. (1998) "Rheological properties of PIM feedstocks". Proceedings of 1998 PM World Congress; vol. 3; pag. 33-38.
- Shimizu, T.; Sano, T. (1996) "A debinding method using supercritical CO₂ on MIM process". Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. vol. 19. pag. 207-212.
- Shimizu, T.; Murakosi, Y.; Sano, T. (1998) "Evaluations of binder systems for supercritical carbon-dioxide debinding process". Proceedings of 1998 PM World Congress; vol. 3; pag. 103-108.
- Soda, Y.; Tokuyama, Y. (1993) "Alloy steel powders for metal injection molding". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress. pag. 285-287.
- Sumitomo Ltd. (1988) "Selection of binder system in MIM". Metal Powders Report; Vol. 43; n° 11. pag. 778.
- Torralba, J. M.; Ruiz-Román, J. M.; Cambroner, L. E. G.; Ruiz-Román, J. M.; Stampa, M. G. (1997) "P/M high speed steels obtained by metal injection moulding". Journal Of Materials Processing Technology; Vol. 64. pag. 387-395.
- Torralba, J. M. (1998) "Powder injection moulding - Sintering principles". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. Special Interest Seminar.
- Trübenbach, P.; Blömacher, M.; Weinand, D. (1994) "Progress in catalytic debinding". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (Paris).
- Trunec, M.; Cihlar, J. (2002) "Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings". Journal of the European Ceramic Society.
- Tseng, W. J. (1998) "Statistical analysis of process parameters influencing dimensional control in ceramic injection molding". Journal of Materials Processing Technology; Vol. 79; Pag. 242-250.
- Tunberg, T.; Nyborg, L.; Liu, C. X. (1992) "Enhanced vacuum sintering of water-atomized austenitic stainless steel powder by carbon addition" Advances in powder Metallurgy & Particulate Materials; Vol. 3; pag. 383-395.
- Várez, A.; Portuondo, J.; Levenfeld, B.; Torralba, J. M. (2000) "Processing of PM T15 high speed steels by mould casting using thermosetting binders". Materials Chemistry and Physics; Vol. 67; Pag. 43-48.
- Vervoort, P. J.; Vetter, R.; Duszczuk, J. (1996) "Overview of powder injection moulding" Advanced Performance Materials. vol 3; n° 2. pag. 123-151.
- Vetter, R.; Sanders, M. J.; Majewska-Glabus, I.; Zhuang, L. Z.; Duszczuk, J. (1994) "Wick - debinding in powder injection molding". The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 30; n° 1. pag. 115-123.

- Walter, S.; Suttor, D.; Erny, T.; Hahn, B.; Greil, P. (1996) "Injection moulding of polysiloxane filler mixtures for oxycarbide ceramic composites". Journal of the European Ceramic Society; Vol. 16; nº 4; pag. 387-393.
- Weinand, D.; Blömacher, M.; Murayama, N. (1993) "MIM- feedstock for rapid catalytic debinding: a novel technology becomes a manufacturing technique". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress. Pag 229-232.
- Weinand, D.; Blömacher, M.; Wohlfromm, H. (1998) "Powder injection moulding - Rheology of injection". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. Special Interest Seminar.
- Wendhausen, P. A. P.; Fredel, M. C.; do Nascimento, R. M.; Justino, J. G.; De Resende, L. M.; Klein, A. N. (1998) "Comparison of two debinding procedures based on solvent extraction". Proceedings of 1998 PM World Congress; vol. 3; pag. 81-89.
- Wendhausen, P. A. P.; Fredel, M. C.; Binder, C.; do Nascimento, R. M.; Ristow, W.; Pedroni, V. (2001) "Industrial plasma reactor for processing MIM parts". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress. pag. 153-158.
- Yimin, L.; Baiyun, H.; Xuanhui, Q. (1999) "Improvement of rheological and shape retention properties of wax-based MIM binder by multi-polymer components". Trans. Nonferrous Met. Soc. China. Vol. 9; nº 1; pag. 22-27.
- Yoon, T. S.; Ahn, S.; Park, C. (1993) "The environmental effect on the thermal debinding of carbonyl iron powder - polyamide mixture". Proceedings of Powder Metallurgy World Congress. Pag 233-236.