



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**INGENIERÍA INDUSTRIAL**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**DESARROLLO DEL PROCESO DE MOLDEO POR  
EXTRUSIÓN DE POLVOS PARA LA OBTENCIÓN DE  
VARILLAS DE UN MATERIAL COMPUESTO  
FERRITA-POLÍMERO**

Autor: Miguel Gil Cirilo

Directores: Dra. Belén Levenfeld Laredo

Dra. María Eugenia Sotomayor Lozano

Octubre 2011



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
1.1 Ferritas	6
1.2 Métodos de conformado de ferritas	10
1.3 Moldeo por extrusión de polvos	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
<b>3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>20</b>
3.1 Materiales	20
3.1.1 Ferrita (MnZn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20
3.1.2 Sistema ligante	22
3.2 Procedimiento experimental	23
3.2.1 Densidad	23
3.2.2 Caracterización térmica	24
3.2.3 Caracterización reológica	24
3.2.4 Proceso	26
3.3 Ensayos de flexión	30
3.4 Propiedades eléctricas	30
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>32</b>
4.1 Caracterización térmica	32
4.2 Proceso	34
4.2.1 Mezcladora	34
4.2.2 Caracterización reológica	37
4.2.3 Extrusora	44
4.3 Ensayos de flexión	49
4.4 Propiedades eléctricas	50

<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>54</b>
<b>6. REFERENCIAS</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO I - Comportamiento reológico. Cálculo de n</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO II - Comportamiento reológico. Cálculo de energía de activación</b>	<b>61</b>



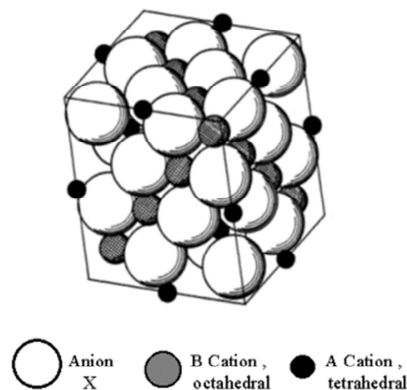
# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Ferritas

Las ferritas son materiales cerámicos magnéticos formados por óxidos de Fe principalmente y elementos como Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Mn o alguna tierra rara. Las ferritas tienen un comportamiento ferrimagnético, es decir que se magnetizan espontáneamente. Hay 3 tipos de estructuras: La estructura espinela, la tipo granate y la hexagonal. Según esta estructura las ferritas presentan dos comportamientos magnéticos distintos, las ferritas con estructura tipo espinela y tipo granate tienen comportamiento blando y las ferritas hexagonales tienen comportamiento duro.

Las ferritas blandas con estructura espinela tienen una fórmula general de la forma  $MFe_2O_4$ , donde M es un ión divalente como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn y Cd. En este proyecto se ha utilizado una ferrita blanda de Mn-Zn, concretamente la  $(MnZn)Fe_2O_4$ .

La estructura espinela está compuesta por un empaquetamiento cúbico centrado en las caras donde 32 iones de oxígeno forman la celdilla unidad. Entre estos se encuentran 64 huecos tetraédricos y 32 huecos octaédricos, donde están los iones metálicos (Figura 1.1)

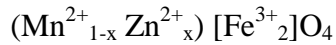


**Figura 1.1 - Estructura espinela ideal <sup>a</sup>**

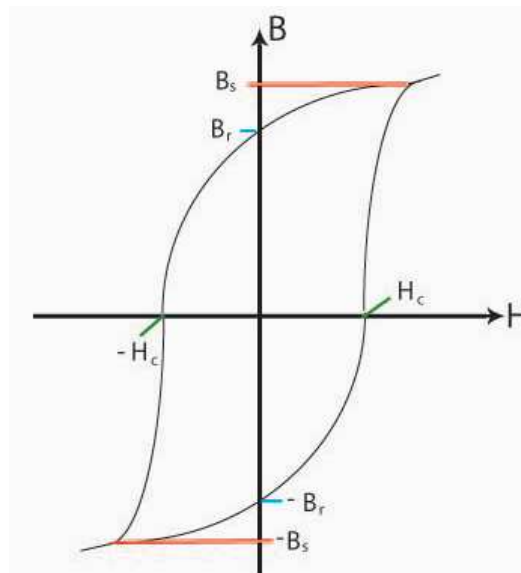
Los cationes metálicos, en el caso de este proyecto serían Mn y Zn, se colocan en los huecos tetraédricos u octaédricos según el radio iónico, el tamaño de los huecos, y la temperatura. Lo más importante es la relación entre el tamaño del ión y el hueco. Los iones divalentes son mayores que los trivalentes en general, y los huecos octaédricos son mayores que los tetraédricos. Por este motivo los iones trivalentes ( $Fe^{3+}$ ) se colocarán en los huecos tetraédricos y los iones divalentes se colocarían en los huecos octaédricos. Pero hay dos excepciones con el  $Zn^{2+}$  y el  $Cd^{2+}$ , que prefieren ocupar huecos tetraédricos porque su configuración electrónica favorece el enlace tetraédrico con los oxígenos.

<sup>a</sup> E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15(4) (1947) 174-180

Así, en el caso que nos ocupa, en el que se mezclan iones Mn e iones Zn, los iones Zn ocupan preferentemente los huecos tetraédricos, y la sustitución de iones Mn por iones Zn aumenta el momento magnético. La fórmula de la ferrita mixta de MnZn  $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  con una fracción x de iones Mn es:



Por otro lado, el comportamiento magnético de un material se puede estudiar con la curva de histéresis (Figura 1.2), donde se representa un campo magnético inducido (B) frente a un campo aplicado (H).  $H_c$  es el campo coercitivo, es el campo que se necesita para magnetizar el material.  $B_s$  es la inducción máxima, y  $B_r$  es la inducción residual, es decir la que queda después de dejar de aplicar el campo H.



**Figura 1.2 - Curva de histéresis**

Los materiales blandos son aquellos para los que hay un cambio muy grande en B con un pequeño cambio en H. Su ciclo de histéresis es muy estrecho. Esto implica que son materiales muy fáciles de magnetizar o desmagnetizar. Como ya se ha comentado antes, en este proyecto se trabajará con una ferrita de MnZn, que presenta un comportamiento magnético de tipo blando.

Los materiales duros tienen un ciclo de histéresis ancho, su campo coercitivo  $H_c$  es lo más grande posible. Estos materiales no cambian su comportamiento magnético cuando hay un campo externo cerca. Por este motivo se suelen utilizar ferritas hexagonales para fabricar imanes permanentes.

Una de las propiedades más importantes de un material que va a tener aplicaciones magnéticas, como son las ferritas, es la permeabilidad magnética  $\mu$ . La permeabilidad absoluta se

define como la capacidad de un material de atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos, su expresión matemática es:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

donde  $B$  es la inducción magnética en el material, y  $H$  es intensidad de campo magnético. También se tiene la relación:

$$B = \mu_0(H + M)$$

donde  $M$  es la magnetización total del material, que tiene en cuenta la suma de todos los momentos magnéticos por unidad de volumen.

La permeabilidad magnética relativa se define como el cociente entre la permeabilidad absoluta y la permeabilidad en el vacío:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Ahora bien, la respuesta de un material no está en fase con el campo aplicado, entonces hay que definir una permeabilidad compleja  $\mu^*$  compuesta de una parte real y una imaginaria, donde:

$$\mu^* = \mu' - j\mu''; \quad j = \sqrt{-1}$$

La permeabilidad de la ferrita depende de varios factores. Uno de ellos es la llamada anisotropía magnetocristalina. Los materiales magnéticos están divididos en regiones muy pequeñas, los dominios magnéticos, que están separados, algunos dominios pueden ser un grano o una partícula de polvo. En estado desmagnetizado, cada dominio está orientado de acuerdo a los campos magnéticos internos, de tal forma que la magnetización total es cero ( $M=0$ ). La dirección de magnetización viene dada por la estructura cristalina del material, así hay direcciones que son más fáciles de magnetizar que otras.

Cuando se aplica un campo magnético  $H$ , las paredes tienden a moverse de manera que la dirección del dominio sea paralela a la dirección de magnetización. Este fenómeno se da en la pendiente ascendente de la curva de histéresis. Tras este punto se produce un pequeño cambio en la magnetización total del material  $M$ . No ocurre ningún cambio en la estructura sino que cambia la dirección del campo magnético interno, ya que se están modificando los espines electrónicos. Así se va magnetizando el material hasta que llega a la inducción de saturación.

Otros factores pueden ser el tamaño de grano, o la porosidad, inclusiones que puedan afectar al movimiento de las paredes o incluso el estado de oxidación. A partir de aquí se podría modificar la permeabilidad variando estos factores, como por ejemplo modificando el procesado, la molienda,



o temperaturas y tiempos en la sinterización o en distintos procesos.

Este proyecto Fin de Carrera se enmarca dentro de un proyecto de investigación que el Departamento tiene con la empresa Hispanoferritas - Ferroxcube cuyo objetivo es la obtención de varillas de un material compuesto de ferrita y polímero como componente de antenas para móviles.

Las varillas de ferrita, desde el punto de vista de un circuito eléctrico, forman una impedancia  $Z$ , que está formada por una parte resistiva  $R$  y una parte inductiva  $L$ . La expresión que las relaciona es:

$$Z = R + j\omega L$$

La resistencia  $R$  es despreciable frente al resto, entonces  $R=0$ . Así para caracterizar la ferrita desde el punto magnético, se miden 2 parámetros:

- La inductancia  $L$ , a partir de ella se calcula la permeabilidad absoluta de la varilla:

$$\mu = L \frac{1}{\mu_0} \frac{l}{AN^2}$$

- El factor de calidad  $Q$ , donde:

$$Q = \frac{\mu'}{\mu''}$$

El factor de calidad  $Q$  da una idea de las pérdidas del material dependiendo de la frecuencia, también da una idea del ancho de banda de utilización. [1]

Durante los últimos cincuenta años, las ferritas han estado presentes en muchas ramas de la comunicación y la ingeniería eléctrica y electrónica, y ahora hay gran número de aplicaciones y propiedades. Las ferritas blandas, debido a sus propiedades de fácil magnetización y desmagnetización debido a estímulos externos, se encuentran en gran diversidad de aplicaciones.

Una de las aplicaciones más importantes de las ferritas con estructura espinela es en componentes de equipos o lugares donde se necesita supresión de perturbaciones electromagnéticas no deseadas, que están presentes en una señal a consecuencia de la influencia de otro circuito cercano. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son televisiones, impresoras, electrónica en los vehículos u ordenadores. Los avances tecnológicos y la introducción cada vez mayor de circuitos electrónicos en los diferentes sectores industriales hacen que la supresión de interferencias se convierta en algo casi imprescindible en cualquier diseño electrónico, por ello cada vez se utilizan más las ferritas en muchos ámbitos. Aquí se engloban desde supresión de interferencias en cualquier circuito hasta un uso más avanzado en sistemas de camuflaje anti-radar en aviones de combate.

Otras aplicaciones son en aislamientos eléctricos o en aplicaciones en las que se requiere

una baja conductividad eléctrica; también es frecuente encontrar ferritas con estructura granate en dispositivos que trabajan con frecuencias muy altas (microondas) y dispositivos magneto-ópticos (CD), en núcleos de transformadores eléctricos de potencia, control de frecuencia en aceleradores de partículas. Y uno de los focos más importantes es el de aplicaciones de radiofrecuencia, como inductores para equipamiento electrónico desde telefonía, radio o televisión, antenas de radio, antenas de telefonía móvil, controles remotos y chips de identificación (*Transponders*). También muchas aplicaciones diversas en las telecomunicaciones, como moduladores de frecuencia en generadores de FM, filtros de frecuencia variable, incluso se usan en transformadores de ancho de banda.

Las ferritas duras, dadas sus características y su comportamiento magnético muy difícil de magnetizar y desmagnetizar se suelen utilizar mucho como imanes permanentes. En un ejemplo doméstico, los imanes de neveras van mezclados con cargas de polímero, para que adquieran flexibilidad. Las ferritas duras también se encuentran en otras aplicaciones importantes como en tóneres magnéticos para impresoras láser, pigmentos en algunas pinturas, polvos de inspección magnética para soldadura, o tinta magnética (códigos de barras, cheques). [1, 2, 3]

## **1.2. Métodos de conformado de ferritas**

En cuanto al procesado de las ferritas, es un apartado crítico, ya que antes se ha comentado que la porosidad, el tamaño de grano y el estado de oxidación, entre otros, podían afectar a la permeabilidad. Por lo tanto el procesado puede influir mucho en las propiedades de la ferrita, así será muy importante encontrar el procesado adecuado a la aplicación que va a tener la ferrita. Para que las ferritas tengan las propiedades adecuadas a la aplicación es importante controlar estos aspectos comentados.

En primer lugar se encuentra la **preparación del polvo**. Es muy importante que el polvo tenga las características adecuadas. Los polvos de ferrita para aplicaciones industriales se fabrican por reacción en estado sólido de una mezcla de los óxidos constituyentes. Este es un método de bajo coste, pero que requiere una alta temperatura de sinterización y con el que se obtienen porosidades entre el 7% y el 25 % que pueden ser demasiado altas para algunas aplicaciones.

El método convencional más utilizado en la industria para la preparación del polvo consiste en realizar una mezcla de óxidos metálicos siendo el principal el óxido de hierro, y posteriormente realizar un proceso en el que estos óxidos se calcinan a unos 1000 °C, así se forma la ferrita con estructura espinela. Por último, después del proceso de calcinación, se realiza un proceso de molienda del polvo para que se pueda realizar la sinterización. Después el polvo debe procesarse para que pueda ser prensado y también se añaden aditivos que ayuden a la formación de aglomerados esféricos.

Además del método convencional existen otros métodos no convencionales no utilizados en la industria. El primero de estos métodos es el de coprecipitación, donde los precipitados están en forma de hidróxidos, oxalatos o carbonatos que se descomponen térmicamente para dar los óxidos correspondientes. Después se encuentra el método de precursores orgánicos, que consiste en la

hidrólisis de precursores y en el que se obtienen polvos ultrafinos. El siguiente método es el de calcinado co-spray, donde los metales se añaden como sales disueltas en medio acuoso y se someten a un spray en una vasija donde se produce la reacción. El otro método es el de secado criogénico, en el cual los iones metálicos se disuelven en medio acuoso y el último es la síntesis sol-gel, que es la técnica más innovadora en la que partículas coloidales se unen formando a un gel con las partículas cerámicas.

Tras la etapa de preparación del polvo se encuentra la **etapa de conformado**. Los métodos más utilizados en la industria para el conformado de ferritas son la compactación uniaxial y la extrusión.

La compactación uniaxial es el método más utilizado. En este método una matriz se rellena con el polvo, y el requisito principal es que tiene que tener una buena fluidez. El problema fundamental de este método es que pueden aparecer gradientes de densidad en las piezas fabricadas, que provocan heterogeneidades y posibles fracturas posteriores.

En el método de extrusión se prepara una mezcla del polvo con ligantes orgánicos y se introduce en una extrusora, de la extrusora va saliendo una forma cilíndrica continua, o de la forma que tenga la boquilla. Este método se explicará más a fondo más adelante. Con este método se pueden conformar cilindros y tubos según la forma de la boquilla.

Aparte de los dos métodos anteriores que son los más utilizados podemos encontrar otros métodos. El método de compactación isostática en frío (CIP) es una técnica con la que se consigue mayor homogeneidad que en compactación uniaxial, pero es una tecnología limitada a geometrías sencillas y se necesitan operaciones de acabado posteriormente.

El siguiente método es el de prensado en caliente. En este método de preparación se produce la compactación y a la vez que se compacta se calienta, de tal manera que la compactación y sinterización se producen a la vez.

En siguiente lugar se encuentra el método de compactación isostática en caliente (HIP), es un método similar al de compactación isostática en frío, pero a la vez se calienta. Es uno de los procesos en los que se alcanzan mayores densidades y menos porosidad, pero también es uno de los más caros, debido al proceso de calentamiento y a todo lo que conlleva.

En último lugar está el método de moldeo a la cera perdida, que es una técnica en la que se rellena un molde de material poroso con una mezcla acuosa de ferrita. Después el agua se elimina rápidamente y se saca la pieza moldeada.

En tercer lugar, tras la etapa de preparación del polvo y la etapa de conformado se encuentra la etapa de **sinterización**. En la sinterización se produce la unión de las partículas de polvo, se completa la interdifusión de los iones metálicos para formar la estructura espinela y se desarrolla la microestructura final. La sinterización es un proceso afectado sobre todo por la energía superficial de las partículas. En las ferritas el mecanismo de densificación es por difusión en volumen, aunque

la difusión superficial también es importante. Este proceso, que está térmicamente activado continúa y se sigue reduciendo la energía interfacial incrementándose el tamaño de grano. En general cuanto más se densifique la pieza menos porosidad tendrá y por lo tanto tendrá mejores propiedades. En el caso concreto de las ferritas cuando menos porosidad, la estructura será más continua y por lo tanto se favorecerán las propiedades magnéticas.

La atmósfera de sinterización es también un factor decisivo que afecta de manera directa a las propiedades finales de las ferritas. La estequiometría de oxígeno afecta a las valencias de los iones metálicos Fe, Ni y Mn, por lo tanto es un factor muy a tener en cuenta.

Después de todos estos procesos se pueden realizar operaciones finales según las aplicaciones de las piezas y los requisitos del cliente. Las operaciones más importantes son el mecanizado o desgaste para eliminar imperfecciones en la superficie, el ensamblaje de piezas o la encapsulación para la protección de los agentes medioambientales. [1]

Al inicio del proyecto se realizó una revisión bibliográfica buscando algunos trabajos en los que se mezclasen ferritas y polímeros, de forma que se obtiene una visión general de lo que se había hecho hasta el momento en torno a este tipo de materiales.

El primer sistema ligante que se presenta es una mezcla de ferrita y polianilina. La polianilina es un polímero conductor, y mezclado con ferrita, en concreto hexaferrita de bario, se consigue un material con muy buenas propiedades de absorción de microondas.

La anilina se destila y la ferrita se prepara con un proceso de combustión sol-gel, luego el composite se prepara por polimerización in situ de la anilina, en presencia de partículas de ferrita. Por último este material compuesto se filtra y se lava. [5]

El siguiente sistema ligante es un sistema basado en magnetita y resina epoxi. En este caso se utiliza magnetita, no ferrita para fabricar un material compuesto para aplicaciones como absorción de radiación X o microondas.

El polvo de partida se somete a una molienda en un molino planetario para reducir el tamaño de partícula. Después se mezcla el agente de curado con la resina epoxi y se añade el polvo cerámico para mezclarlo todo en un mezclador ultrasónico. Finalmente el material se somete a un proceso de curado a 100 °C durante 2 horas. [6]

Después se encontró un sistema basado en ferrita y un polímero moldeable. En este artículo se presenta un proceso barato y a baja temperatura de materiales compuestos de ferrita y un “polímero moldeable” sin identificar para aplicaciones de radiofrecuencia y absorción de microondas. En este proceso de fabricación se prepara una pasta a partir de los polvos de ferrita y el polímero en granza y después se somete a un proceso de secado para eliminar los disolventes. [7]

El último sistema es una mezcla de ferrita y PPS (resina de polifenil sulfuro). La permeabilidad compleja de las ferritas de Mn-Zn y de sus materiales compuestos ha sido estudiada

en un intervalo entre 10 kHz y 2 GHz. De manera general estas ferritas tienen un gran valor de la permeabilidad en la región de bajas frecuencias, pero este valor decrece al superar el umbral de 1MHz. Este valor puede ser incrementado con una estructura compuesta por ferrita y resina. Las partículas de ferrita proceden de los restos de un proceso de mecanizado de un núcleo de ferrita sinterizado, y después este polvo de ferrita se mezcla con PPS. [8]

### **1.3. Moldeo por extrusión de polvos**

Anteriormente se ha explicado a grandes rasgos el procesado convencional de las ferritas, sin embargo el material que nos ocupa en este proyecto es un material compuesto de ferrita y un polímero. Dado que la geometría final requerida es una forma cilíndrica, concretamente varillas, y este tipo de forma se procesa de manera muy sencilla mediante extrusión, se decidió utilizar la tecnología del moldeo por extrusión de polvos empleando un sistema ligante termoplástico a pesar de que aún es una tecnología que no ha sido muy desarrollada.

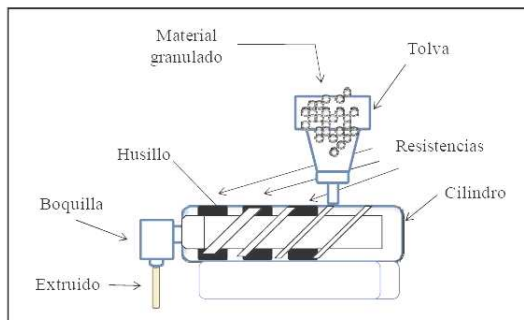
La tecnología del moldeo por extrusión de polvos o PEM (*Powder Extrusion Moulding*) combina las ventajas del moldeo por extrusión de plásticos y la tecnología de polvos tradicional. Con esta tecnología se pueden obtener piezas cerámicas o metálicas de geometría bidimensional. El proceso consiste en mezclar cierta cantidad del sistema ligante polimérico con un polvo metálico o cerámico (cerámico en este caso) que suele estar en una proporción de 50 a 75 % en volumen de polvo y que se denomina *feedstock*.



**Figura 1.3 - Ejemplo de productos extruídos**

Algunas de las ventajas del proceso de extrusión es que es un proceso continuo, y por lo tanto a nivel industrial es un proceso que da altos volúmenes de producción a un bajo coste. Es también un proceso en el que se realiza una buena mezcla del material, por la forma de procesado, y

que además es apto para un gran número de materiales. Algunas de las desventajas son que las piezas obtenidas son casi exclusivamente de sección constante y que la complejidad de las piezas fabricadas es limitada (Figura 1.3).



**Figura 1.4 - Esquema de una extrusora y extrusora industrial**

En el moldeo por extrusión se utiliza un transportador de tornillo helicoidal, llamado comúnmente extrusora (Figura 1.4). El tornillo también se llama husillo. La mezcla del polvo y el sistema ligante constituye el *feedstock*, y es muy importante conocer el comportamiento reológico tanto del *feedstock* como de los componentes. Estos componentes son añadidos en la tolva, y desde allí son transportados a través de la cámara de calentamiento, hasta la boquilla de descarga, en una corriente continua de tal manera que se va realizando la mezcla. A partir de los componentes sólidos, en este caso el polvo de ferrita y el sistema ligante, el *feedstock* emerge de la matriz de extrusión en un estado blando. Como la abertura de la boquilla de la matriz tiene la forma del producto que se desea obtener, el proceso es continuo y se obtiene un producto extruído de sección transversal constante. Posteriormente se corta en la medida adecuada.

El tornillo o husillo (Figura 1.5) es una de las partes más importantes de la extrusora, hace pasar el material por la misma, aporta la presión para que el material fundido pase por la boquilla y gracias a él se mezclan perfectamente los componentes. Hay extrusoras que tienen dos tornillos en lugar de uno solo. Estos tornillos pueden ser corrotatorios o contrarrotatorios. Las extrusoras con tornillos corrotatorios se utilizan en general para realizar una mejor mezcla que las que tienen tornillos contrarrotatorios, con estas se suele obtener una velocidad de producción mayor (en volumen obtenido a lo largo del tiempo).



**Figura 1.5 - Husillos de extrusión**

Otra parte importante es la boquilla. La boquilla da la forma a la sección del material extruído. A la salida de la boquilla se produce una expansión del material, ya que viene con presión desde el interior de la extrusora. Un mal diseño de la boquilla o de la unión de la boquilla con el cuerpo de la extrusora, al igual que una mala elección en los parámetros de extrusión, como son las temperaturas del interior o la velocidad de giro del tornillo o tornillos, puede resultar en una mala salida del material por la boquilla, produciéndose turbulencias, abombamientos y en general perfiles no adecuados y con un mal acabado.

En el PEM, tras el proceso de extrusión se realiza normalmente la eliminación del sistema ligante. En este proyecto no se realizará este proceso ya que el sistema ligante forma una parte importante y funcional en la pieza obtenida. Después de la eliminación del ligante tiene lugar el proceso de sinterización, en el que la pieza se densifica, se contrae y alcanza las propiedades finales. De nuevo en este proyecto no se realizará esta etapa, ya que la pieza obtenida tras la extrusión es la pieza final.

En el moldeo por extrusión de polvos los materiales son el polvo, cerámico en este caso, y el sistema ligante. El polvo tiene que ser caracterizado y hay que comprobar que es apto para ser extruído. Es necesario conocer el tamaño de partícula, la distribución de tamaños, la morfología y la densidad.

El sistema ligante (también llamado *binder*) es el otro componente, en el caso del sistema ligante termoplástico se compone del polímero termoplástico, y de ceras (muy utilizadas con polvo cerámico) y otros aditivos que modifican la viscosidad, lubrican o mejoran la interacción polvo-ligante, en general mejorarán el procesado. El ligante debe tener una viscosidad baja, ya que ésta se verá aumentada al añadirse el polvo cerámico.

El sistema ligante escogido es el más utilizado en un proceso distinto, el proceso de moldeo

por inyección de polvos (PIM), ya que funde a relativamente baja temperatura, y su mezcla es reciclable. Por estos motivos se eligió este sistema ligante termoplástico para el proceso de moldeo por extrusión de polvos, para fabricar las varillas con polvo de ferrita.

Posteriormente se lleva a cabo la mezcla, para que las piezas obtenidas tras el proceso de PEM tengan unas características adecuadas es muy importante que la mezcla sea homogénea. En el caso de la extrusión, está comprobado que una extrusora de doble husillo es una máquina en la que las mezclas procesadas y obtenidas son muy homogéneas. Además, para dar aún más homogeneidad cabe la opción de realizar varias pasadas al material, resultando un material muy homogéneo. Es muy importante también para las propiedades finales del material realizar una mezcla con cargas adecuadas tanto del polímero como del sistema ligante.

La reología estudia la deformación y el flujo de la materia en función del esfuerzo, de la velocidad y del tiempo. La caracterización reológica es un aspecto muy importante en los procesos de inyección y extrusión. En el caso de la extrusión, las propiedades reológicas van a determinar cómo se va a comportar el material dentro de la extrusora. Por eso es muy importante realizar un estudio reológico tanto del *feedstock* como de los componentes del mismo.

En el moldeo de extrusión hay varios trabajos referenciados, con sistemas ligantes de base acuosa, como por ejemplo el procesado de alúmina con distintos perfiles, la obtención de tubos de circonita estabilizada con ytria (YSZ) para pilas de combustible de óxido sólido; pero todos ellos con sistemas ligantes de base acuosa o en su defecto de base orgánica.

Sin embargo, en nuestro caso del moldeo por extrusión de polvos con mezclas de polímeros termoplásticos no hay muchos trabajos realizados, y todos estos trabajos emplean sistemas ligantes formados por un polímero, parafina y ácido esteárico. [1, 8, 9]





## **2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de este proyecto es la fabricación mediante extrusión termoplástica de polvos de varillas de un composite altamente cargado de ferrita y polímero para su utilización en antenas para móviles. La solución óptima desde el punto de vista de las propiedades magnéticas sería un material 100% ferrita, pero el fabricante requiere unas propiedades mecánicas que son imposibles de alcanzar con un material de este tipo. Para ello se decidió fabricar un material compuesto con ferrita y un polímero, de tal manera que la ferrita le da las propiedades magnéticas y el polímero aporta las propiedades mecánicas.

Para cuantificar estos dos tipos de propiedades se realizarán por un lado medidas de inductancia y permeabilidad (propiedades magnéticas), y por otro lado medidas de resistencia mecánica a partir de ensayos de flexión en tres puntos (propiedades mecánicas).

El objetivo final será encontrar un material que aúne estos dos tipos de propiedades, de acuerdo a los requerimientos del fabricante.

Para alcanzar este objetivo final, los objetivos parciales son:

- ✓ Caracterización del polvo reciclado de ferrita inicial
- ✓ Determinación de la carga óptima de polvo en el *feedstock*.
- ✓ Caracterización térmica de los componentes del sistema ligante.
- ✓ Medidas de densidad de todos los materiales utilizados.
- ✓ Caracterización reológica de las mezclas realizadas.
- ✓ Determinación del polímero más adecuado para cumplir con los requisitos especificados.
- ✓ Optimización de cada una de las etapas del proceso de extrusión.
- ✓ Caracterización microestructural de las varillas obtenidas.



### **3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

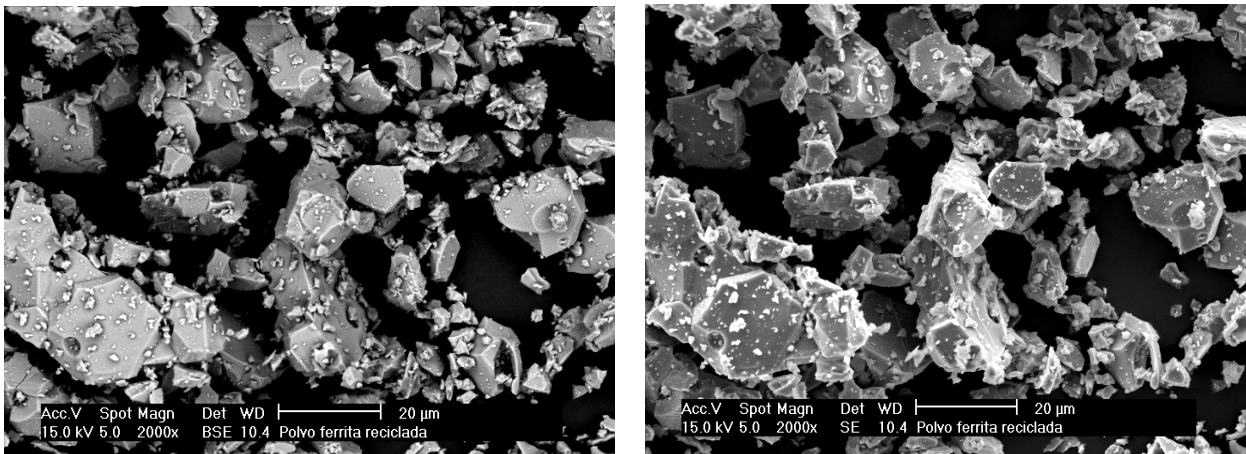
#### **3.1. Materiales**

##### ***3.1.1 Ferrita (MnZn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

El material de partida es un polvo de ferrita (MnZn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reciclado procedente de la mecanización de piezas de ferrita sinterizadas, y suministrado por la empresa Hispanoferritas - Ferroxcube. Este polvo, que en principio sería un desecho, se puede utilizar en la fabricación de materiales compuestos, como este material de ferrita y polímero que nos ocupa, además así se contribuye al medio ambiente.

El polvo, como se ha citado antes, tiene que ser caracterizado y es necesario comprobar que es apto para ser extruído. Se realizó un estudio para conocer la morfología y la densidad, y el tamaño de partícula y distribución de tamaños.

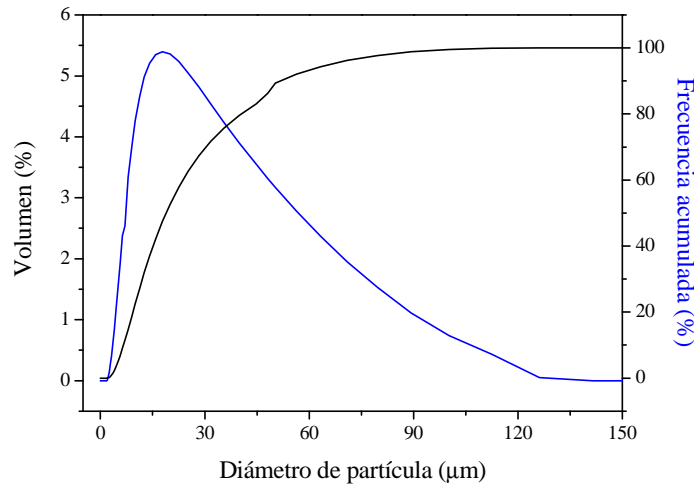
En la figura 3.1 se muestran distintas micrografías del polvo de partida, tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Philips XL-30*; las imágenes de la izquierda corresponden a la medición de electrones retrodispersados (BSE) y las de la derecha a electrones secundarios (SE):



**Figura 3.1 - Micrografías del polvo de ferrita**

Como se puede observar, el polvo de partida tiene una morfología irregular, y posee una distribución de partícula muy ancha, pues se ven partículas muy grandes, de 50 µm, hasta partículas muy pequeñas de 1 µm.

En la figura 3.2 se muestra el gráfico de distribución de tamaños de partícula en el que se puede apreciar que hay desde partículas muy pequeñas hasta muy grandes. Esta distribución se realizó en un analizador de partículas por dispersión de luz láser modelo *Malvern Mastersizer 2000* con agua como medio dispersante.



**Figura 3.2 - Distribución de tamaños de partícula**

El valor medio resultante de la distribución de tamaños de partícula del polvo de ferrita reciclado es de 17.8  $\mu\text{m}$ .

Para caracterizar el polvo es importante además de conocer el valor medio conocer también el parámetro  $S_w$ , dado por la expresión:

$$S_w = \frac{2.56}{\log\left(\frac{d_{90}}{d_{10}}\right)}$$

Valores grandes de  $S_w$  corresponden a distribuciones estrechas y valores pequeños a distribuciones anchas. Según la experiencia existente los polvos más fáciles de moldear tienen un valor de  $S_w$  de alrededor de 2 (distribución muy ancha) y los más difíciles valores entre 4 y 5.

**Tabla 3.1 - Parámetros para el cálculo de  $S_w$**

	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_w$
<b>Polvo de ferrita</b>	6.3	17.8	50.2	2.8

Siendo la distribución tan ancha, cabía esperar que el parámetro  $S_w$  fuera cercano a 2, esto indica que es un polvo fácilmente moldeable. La densidad de este polvo de ferrita medida con un picnómetro de He fue  $5.045 \pm 0.008 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.1.2 Sistema ligante

El sistema ligante se añade al polvo, para facilitar su procesamiento, como en este caso, para fabricar un material compuesto. Un buen sistema ligante debe tener una buena adherencia al polvo, alta conductividad térmica y un coste bajo. Además en este proyecto en concreto, en el proceso de moldeo por extrusión de polvos es necesaria una baja viscosidad.

Para llevar a cabo las mezclas para el procesamiento de las varillas por extrusión se han utilizado dos sistemas ligantes. El primero de ellos está constituido por polietileno de baja densidad, cera parafina y ácido esteárico; y en un segundo lugar se utilizó una poliamida, como constituyente único del ligante. En este caso, y como se comentó anteriormente, el sistema ligante no se elimina sino que forma parte de la pieza final.

#### a) Ácido esteárico (SA):

La función principal del ácido esteárico en el material es la de actuar como lubricante en el procesamiento, haciendo disminuir el rozamiento entre el polvo y la superficie interior del equipo, en este caso la extrusora. La otra función es la de mejorar la interacción entre el polvo y el ligante, haciendo que disminuya la viscosidad, haciendo así más fácil el procesamiento.

En este proyecto y tomando como referencia trabajos anteriores, la cantidad de ácido esteárico en el material, en todas las distintas cargas, es siempre del 3% en volumen. [1]

En este proyecto se utilizó ácido esteárico de la marca Panreac, y tiene una densidad picnométrica de  $0.901 \pm 0.007 \text{ g/cm}^3$ .

#### b) Polietileno de baja densidad (LDPE):

El polietileno es el primer polímero que se pensó para cargarlo con ferrita. Es un material muy fácil de procesar y que añadido a la ferrita podía dar unas propiedades mecánicas interesantes. El polietileno se caracteriza por ser un material muy barato, tiene muy buena resistencia a la corrosión y propiedades antiadherentes y aislantes tanto eléctrica como térmicamente. Tiene también una temperatura de transición vítrea muy baja ( $-120^\circ\text{C}$ ) lo que hace que a temperatura ambiente sea muy tenaz y muy flexible, que son precisamente las propiedades mecánicas con las que se quiere dotar a nuestro material compuesto. En este proyecto se utilizó un polietileno de baja densidad de la marca *Alcudia* de densidad picnométrica de  $0.889 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ .

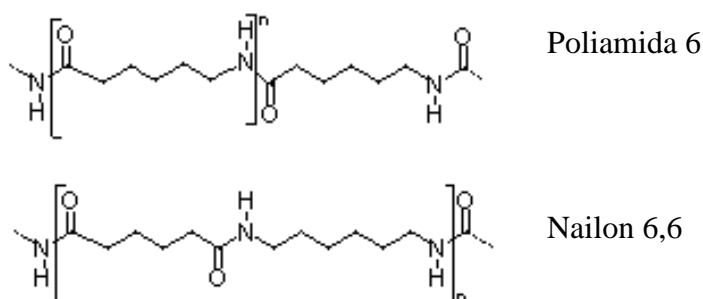
#### c) Parafina (PW):

La cera parafina se añade al sistema ligante con el principal objetivo de disminuir la viscosidad, haciendo mucho más fácil el procesamiento. La cera utilizada fue suministrada por Repsol. Tiene una densidad picnométrica de  $0.892 \pm 0.007 \text{ g/cm}^3$ .

La cera parafina está compuesta por cadenas de hidrocarburos de baja longitud, como cadenas de entre 20 y 40 átomos de carbono ( $\text{C}_{20}$  a  $\text{C}_{40}$ ) y se obtiene como producto derivado en el refinado del petróleo.

d) Poliamida (PA):

Tras los primeros resultados con el polietileno se decidió utilizar una poliamida. En este caso se utilizó una poliamida 6. Las poliamidas más conocidas son el nailon 6,6 y la poliamida 6. (ver Figura 3.3)



**Figura 3.3 - Cadenas poliméricas de las poliamidas**

Las poliamidas tienen en general una alta resistencia y rigidez dada la alta cristalinidad de la estructura y la existencia de enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas. Tienen también alta tenacidad y resistencia a la abrasión y a la fatiga. Estas propiedades mecánicas son excelentes para la aplicación del material compuesto, pero el mayor problema es que se procesa de manera muy difícil por extrusión ya que tiene baja viscosidad en estado líquido y cuando solidifica lo hace rápido. La poliamida empleada posee una densidad picnométrica de  $1.145 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ .

## **3.2. Procedimiento experimental**

### **3.2.1 Densidad**

Para la determinación de la densidad de los materiales empleados, así como de los *feedstocks* preparados se utilizó un picnómetro de helio de la marca *Micrometrics Accupyc 1330*, realizando tres medidas por pieza para calcular posteriormente el valor medio y su desviación estándar.

Por otro lado se utilizó el método de Arquímedes (ISO 2728:1999) para medir la densidad de las varillas. Como las piezas no eran porosas no hizo falta realizar el sellado con laca. En este método se utiliza la expresión:

$$\rho = \frac{m_a \rho_{H_2O}}{m_a - m_c}$$

La densidad del agua es  $\rho_{H_2O} = 0,9976 \text{ g/cm}^3$ ,  $m_a$  es la masa de la pieza al aire, y  $m_c$  es la masa de la pieza sumergida en agua.

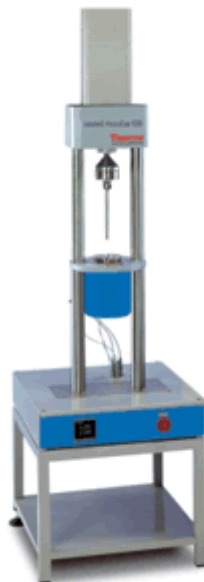
### 3.2.2 Caracterización térmica

Se realizó una calorimetría diferencial de barrido (DSC) de componentes del sistema ligante, haciendo un calentamiento hasta pasado el punto de fusión y un posterior enfriamiento, para borrar la historia térmica del material, y después un nuevo calentamiento en el que ya se obtiene la gráfica para el cálculo del punto de fusión. El equipo utilizado es de la marca *Perkin Elmer* modelo *Diamond* y los barridos se realizaron a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.

### 3.2.3 Caracterización reológica

Como se ha comentado antes, la reología es un aspecto muy importante en los procesos de extrusión. Las propiedades reológicas van a determinar cómo se va a comportar el material dentro de la extrusora.

La caracterización reológica se realizó mediante un reómetro capilar de la marca *Haake* modelo *Rheocap S20*. El reómetro es el equipo que permite medir la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla aplicada al material (figura 3.4).



**Figura 3.4 - Reómetro capilar**

En este equipo hay un cilindro termostatzado que se alimenta con *feedstock*, y un pistón con una célula de carga lo empuja contra una boquilla. Esta boquilla tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 1 mm, siendo la relación longitud diámetro:  $L/D = 30$ .

Primero se alimenta el cilindro con el *feedstock* y después el pistón comienza a descender aplicando presión sobre la muestra. El pistón se mueve a velocidad constante y así el material fundido pasa a través del capilar y sale por la boquilla de 1 mm de diámetro.



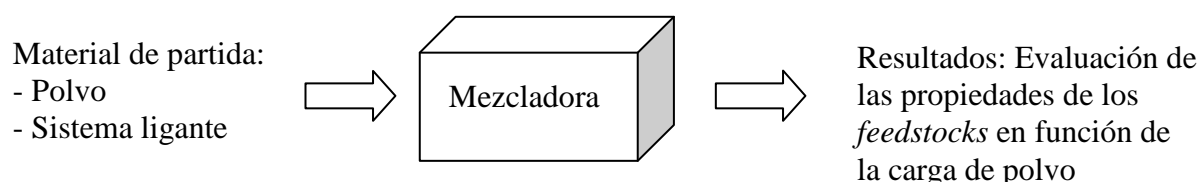
Se utilizaron los transductores de presión de 0-500 bar para los componentes del sistema ligante y de 0-1400 bar para los *feedstocks*. Se realizaron medidas a 115, 125 y 135 °C para los *feedstocks* y el sistema ligante con polietileno (LDPE), y a 240, 250 y 260 °C para la poliamida.

En el apartado de resultados se encuentra todo el estudio reológico, con la obtención del parámetro  $n$  de la ley de potencias (modelo de Ostwald de Waele). En las curvas de flujo se representa el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla y en las curvas de viscosidad se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

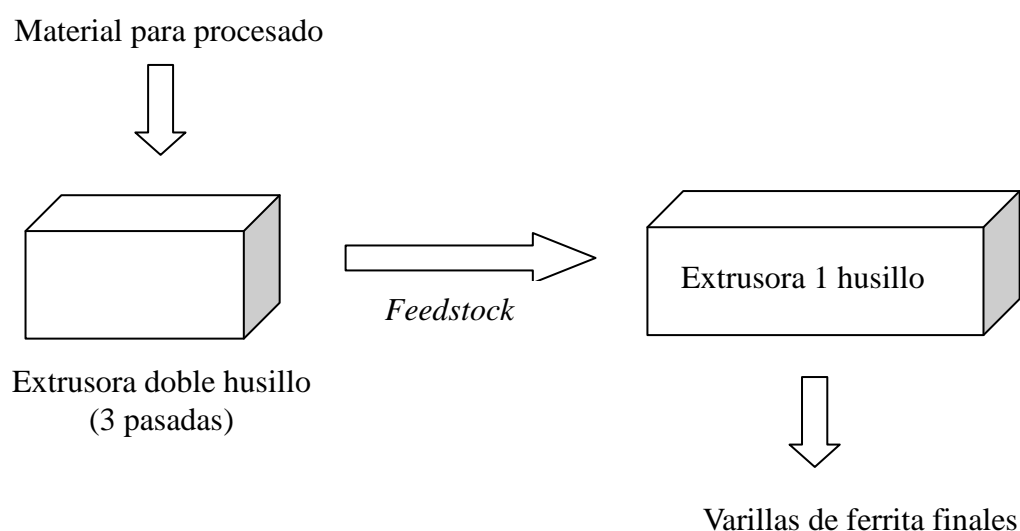
### 3.2.4 Proceso

En primer lugar se realizó todo el proceso para la obtención de las varillas empleando un sistema ligante constituido por polietileno de baja densidad, cera y ácido esteárico. Las cargas seleccionadas para la obtención de los *feedstocks* fueron del 45, 50, 60 y 70%. A continuación, en la figura 3.5 se ilustra un esquema de todo el proceso.

#### 1. Medición de torque en la cámara y homogeneidad

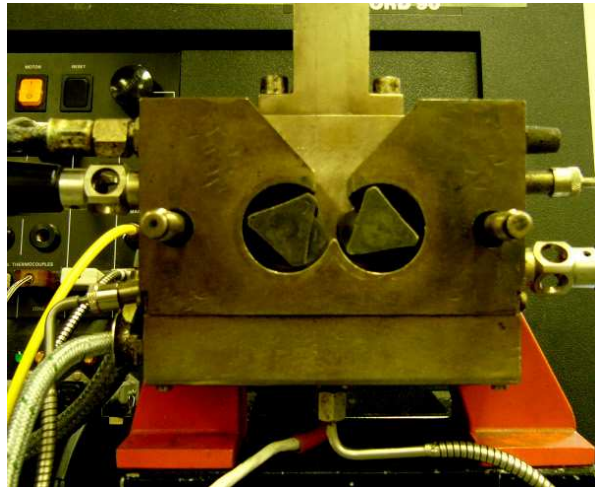


#### 2. Procesado de las varillas por extrusión de polvos (PEM)



**Figura 3.5 - Esquema del proceso completo**

En primer lugar se utilizó una mezcladora de rotores *Haake Rheocord 252p* de *ThermoHaake* para llevar a cabo las mezclas y medir el esfuerzo en la cámara interior (Figura 3.6). Con estas mezclas también se comprobó que se alcanzaba una homogeneidad adecuada. El volumen de la cámara es de  $69\text{cm}^3$  y solamente se utilizó un 70% de esta capacidad aproximadamente, además este equipo incorpora un sistema para la medición del par de torsión de manera que se puede seguir una medición exhaustiva con el tiempo. Para todas estas mezclas se configuró la mezcladora con tres resistencias a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y los rotores a 40 rpm. Este proceso en la mezcladora tiene como finalidad comprobar que se puede alcanzar una homogeneidad adecuada, y que la carga de polvo seleccionada es viable para llevar a cabo la mezcla.



**Figura 3.6 - Mezcladora (izquierda), vista del interior (derecha)**

En segundo lugar, se lleva a cabo el procesado de las varillas de ferrita. Al comienzo se realizaron nuevas mezclas que, tras el proceso de extrusión, conformaron el material final. Para ello se utilizó una extrusora de doble husillo *Haake Rheomex CTW100p*, que es el equipo con el que se consigue una mayor homogeneidad (Figura 3.7). La homogeneidad que se obtiene tras la extrusión en una pasada es mucho mayor que la homogeneidad en la mezcladora. Esta extrusora tiene dos tornillos contrarrotatorios.

Se prepararon mezclas de cada carga, y se realizaron tres extrusiones (tres pasadas) en esta extrusora de doble husillo, para obtener una mejor homogeneidad aún.



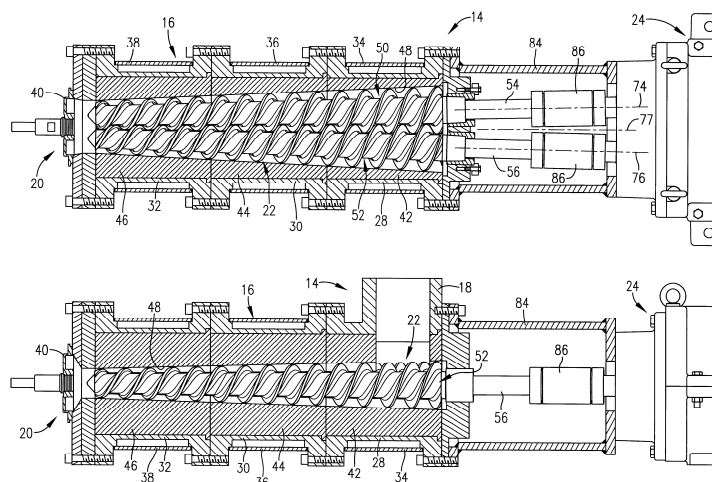
**Figura 3.7- Extrusora**

Para todas las extrusiones se seleccionó una velocidad de giro de los husillos de 70 rpm. En la tabla 3.2 se muestran las distintas temperaturas de las extrusiones en extrusora de doble husillo, desde la zona de alimentación hasta la boquilla:

**Tabla 3.2 - Temperaturas de las extrusiones en la extrusora de doble husillo**

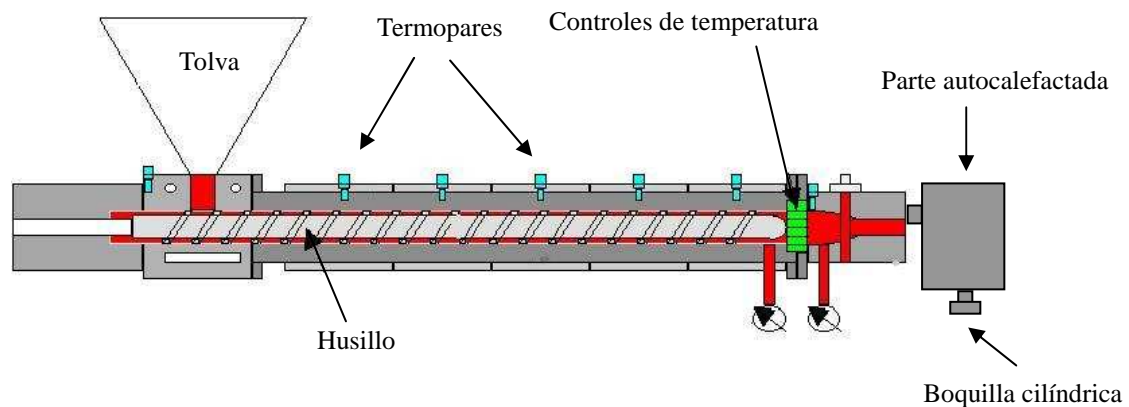
	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
<b>Ferrita 70 %</b>	112	115	120
<b>Ferrita 60 %</b>	110	112	118
<b>Ferrita 50 %</b>	106	108	110
<b>Ferrita 45 %</b>	100	102	104

Por último se realiza una cuarta extrusión al *feedstock* obtenido, esta extrusión final se realiza en otra extrusora de un solo husillo, a una velocidad variable y controlada manualmente, para la obtención del extruido final.



**Figura 3.8 - Comparación entre extrusora de doble husillo (arriba) y de un husillo (abajo)**

La extrusora de un solo husillo tiene una boquilla de sección circular, de aproximadamente 1 cm de diámetro. Para la obtención de las varillas extruídas finales se acopló una boquilla especial al final de la extrusora de un husillo. Se trata de una parte autocalefactada en la cual al final se pueden colocar boquillas de diferentes formas y que se encara hacia abajo, para que la pieza enfríe y tome una forma recta adecuada, ayudada también por la gravedad. Según iba saliendo el tubo de material continuo por la boquilla, se iban cortando las varillas.



**Figura 3.9 - Esquema de la extrusora de un solo husillo**

En este proyecto se eligió una boquilla de sección circular de 4mm de diámetro. La velocidad de giro del husillo y las temperaturas se configuraron para que el material final saliera con una forma adecuada, con buen acabado superficial, sin expansión volumétrica y con una adecuada homogeneidad (sin burbujas ni grietas).

Las temperaturas seleccionadas se indican en la tabla 3.3. La columna de temperatura de salida es la temperatura seleccionada para la parte final autocalefactada.

**Tabla 3.3 - Temperaturas de la extrusión en extrusora de un husillo**

	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T salida (°C)
<b>Ferrita 70 %</b>	115	115	115	90
<b>Ferrita 60 %</b>	115	115	115	85
<b>Ferrita 50 %</b>	112	112	112	87
<b>Ferrita 45 %</b>	112	112	112	86

Tras esta última extrusión se obtuvieron las varillas de ferrita finales, listas para proceder a las medidas de propiedades mecánicas y magnéticas.

Posteriormente, cuando se decidió cambiar el sistema ligante por la poliamida, se configuró la temperatura de la mezcladora a 240 °C, y el extruído final se obtuvo utilizando un equipo de medida del índice de fluidez cuyo manejo es mucho más sencillo.

### **3.3. Ensayos de flexión**

Para la caracterización de las propiedades mecánicas en materiales cerámicos se suele utilizar el ensayo de flexión, ya que un material cerámico normalmente no aguanta bien los ensayos de tracción. En este caso, dado el alto porcentaje de ferrita contenida en las varillas se decidió utilizar este método.

Las varillas se ensayaron en una máquina de flexión en tres puntos. Por un lado la máquina daba un valor de la tensión máxima, y por otro lado se puede calcular la resistencia a flexión por medio de una expresión:

$$\sigma = \frac{FL}{\pi R^3},$$

donde F es la fuerza máxima medida por la máquina de ensayo, L es la distancia entre puntos, que en este caso corresponde a 25 mm, y R es el radio de las varillas cilíndricas de ferrita.

### **3.4. Propiedades eléctricas**

Para la caracterización de las propiedades eléctricas de las varillas se procedió a medir la inductancia y el factor de calidad, en un equipo suministrado por la empresa Hispanoferritas-Ferrocube, concretamente un potencióstato *Agilent 4284A*.

Para las medidas, se colocó un arrollamiento de cobre entre dos bornas, y dentro se introdujo cada varilla para realizar la medición. El arrollamiento tiene una longitud de 42 mm y 53 vueltas. Las medidas de inductancia fueron tomadas entre 100 kHz y 1MHz.



## 4. RESULTADOS

### 4.1 Caracterización térmica

Se realizó una caracterización térmica de los materiales, consistente en un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). A continuación, en las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran las gráficas de los DSC.

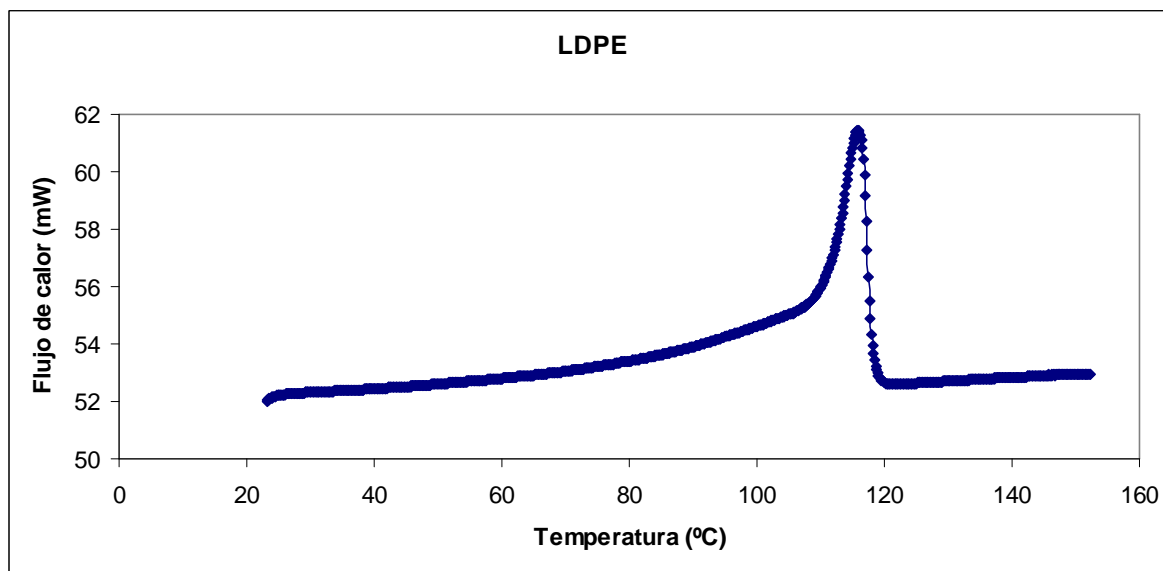


Figura 4.1 - Gráfica de DSC del LDPE

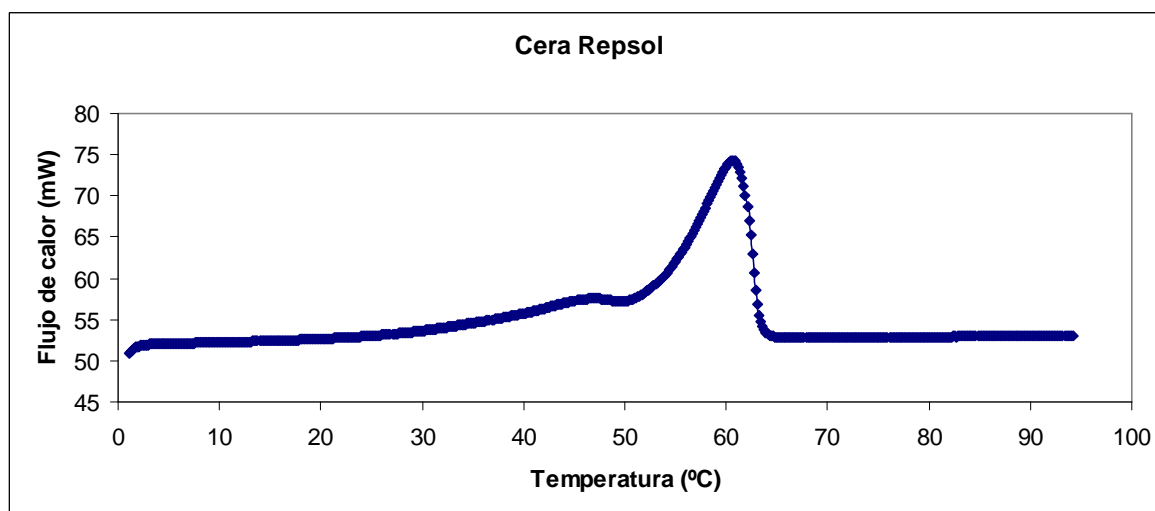
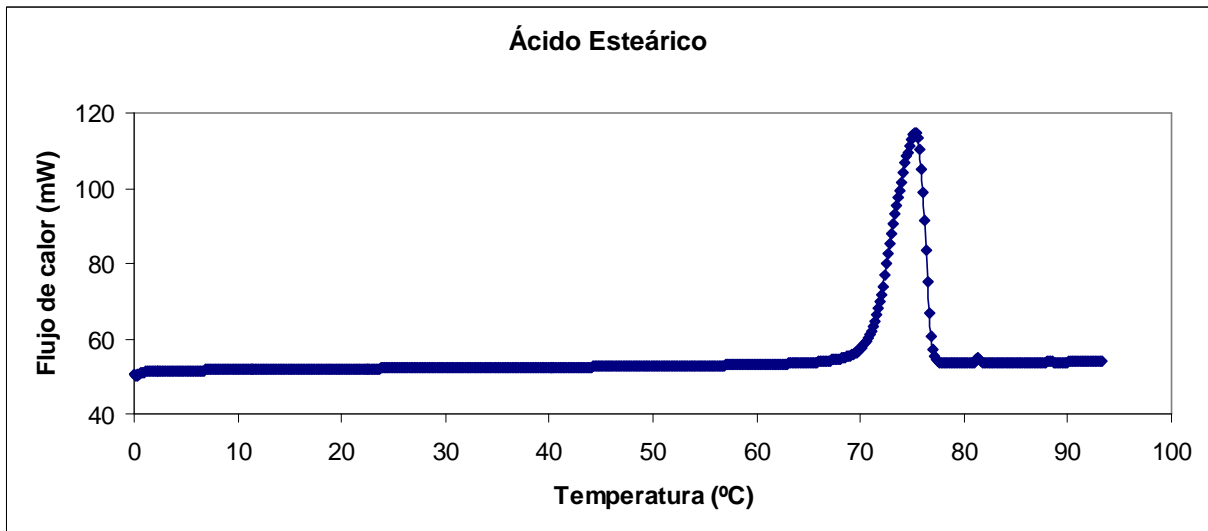
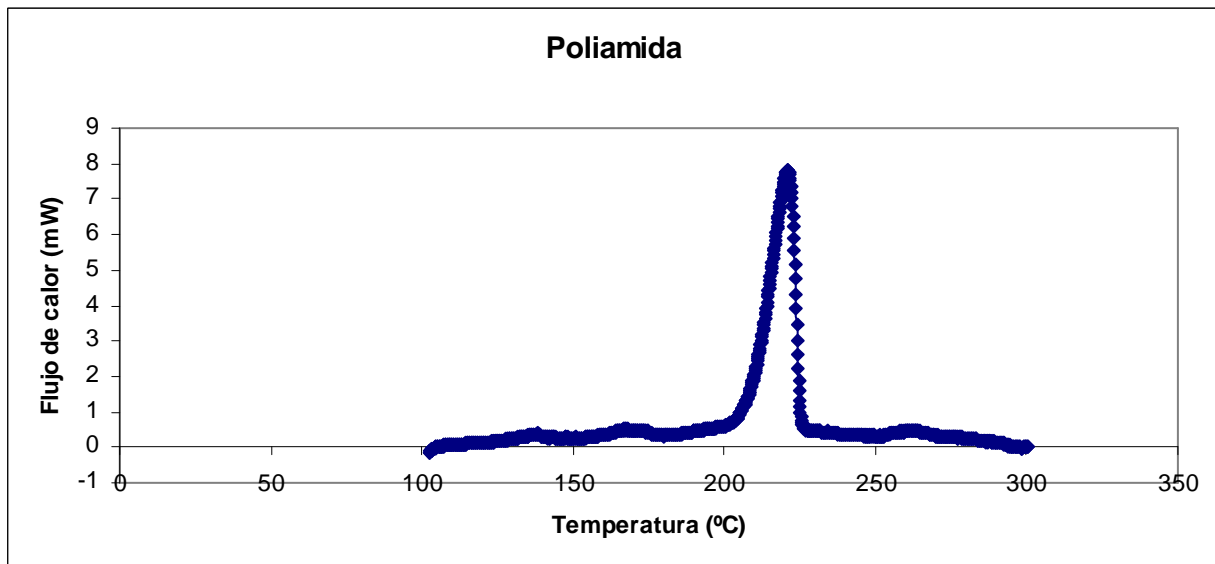


Figura 4.2 - Gráfica de DSC de la cera Repsol





**Figura 4.3 - Gráfica de DSC del ácido esteárico**



**Figura 4.4 - Gráfica de DSC de la poliamida**

Con las gráficas de DSC anteriores, se pueden obtener los puntos de fusión ( $T_m$ ) de cada componente y el valor de la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ). El punto de fusión es el máximo de la gráfica y la entalpía de fusión es el área bajo la curva, tomando como base la línea que forman los puntos mínimos.

En el LDPE observamos un pico de fusión a 116 °C. En el caso de la cera parafina se ve un claro pico de fusión a 61 °C y un pequeño máximo a unos 47 °C, que puede ser la transición sólido-sólido propia de las ceras cristalinas. En el ácido esteárico vemos un pico de fusión a los 75 °C, y en la poliamida a los 221 °C. En la tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 4.1 - Temperaturas y entalpías de fusión**

Material	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>fusión</sub> (J/g)
LDPE	116	61
Cera Repsol	61	173
Ácido esteárico	75	113
Poliamida	221	61

## 4.2 Proceso

### 4.2.1 Mezcladora

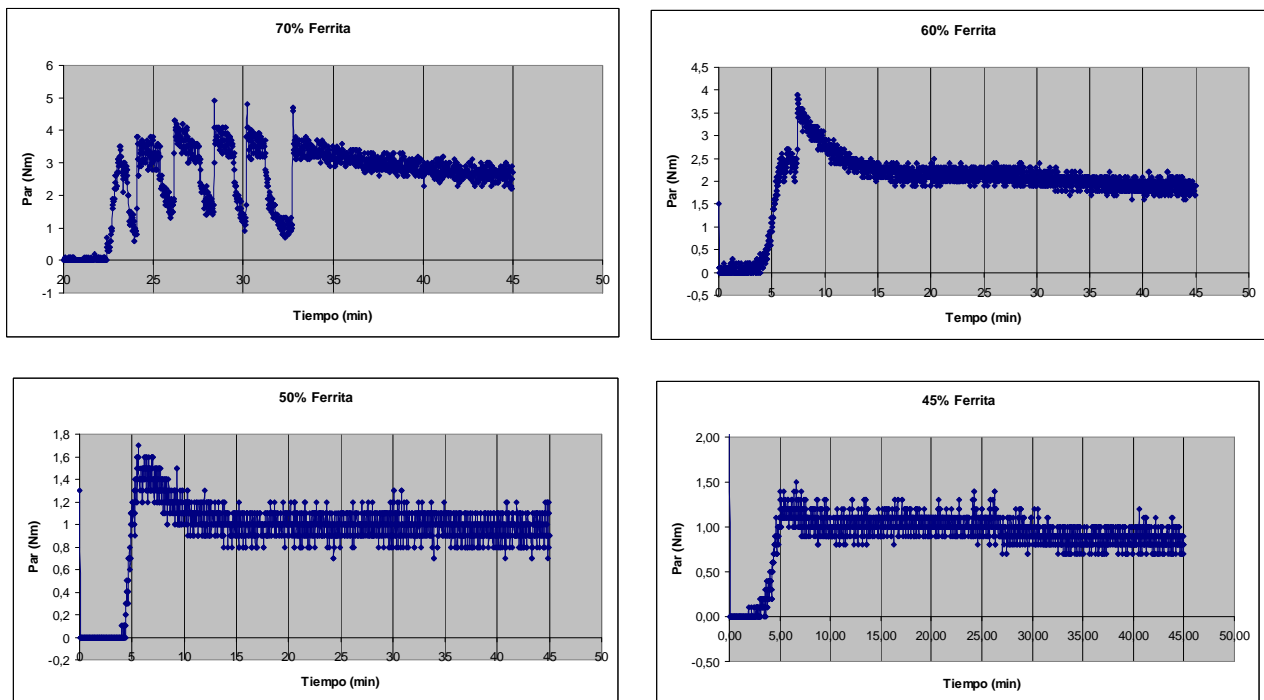
En primer lugar se utilizó una mezcladora de rotores para llevar a cabo las mezclas. El volumen de la cámara es de 69cm<sup>3</sup> y sólo se utilizó un 70% de esta capacidad aproximadamente, además este equipo incorpora un sistema para la medición del par de torsión de manera que se puede seguir una medición exhaustiva con el tiempo. Para todas las siguientes mezclas se configuró la mezcladora con los 3 sensores a 120 °C y 40 rpm.

Primero se hizo una mezcla preliminar sin ácido esteárico (SA), después se añadió SA. En la tabla 4.2 se indica la composición de cada una de las mezclas con diferente carga de polvo.

**Tabla 4.2 - Componentes de las mezclas**

Porcentajes (% vol.)	Ferrita	LDPE	Parafina	SA
<b>Mezcla 1</b>	70	15	12	3
<b>Mezcla 2</b>	60	20	17	3
<b>Mezcla 3</b>	50	25	22	3
<b>Mezcla 4</b>	45	27,5	24,5	3

A continuación, en la figura 4.5 se muestran las curvas de par de torsión en función del tiempo para las cuatro mezclas anteriores. En ellas se registra el par de torsión a medida que tiene lugar el proceso, alcanzándose un estado estacionario cuando el *feedstock* es homogéneo.



**Figura 4.5- Gráficas de par en función del tiempo**

Como primera observación, se puede ver que en las cuatro gráficas el par de torsión en estado estacionario va disminuyendo según va descendiendo la carga de ferrita. El dato numérico aproximado se encuentra en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3 - Comparación del par en las cuatro mezclas**

Porcentaje de ferrita (% vol.)	Par final (Nm)
70	2.6
60	2.0
50	1.0
45	0.8

Además en cada gráfica al inicio el par siempre es cero y poco a poco va aumentando según se va alimentando la cámara interior de la mezcladora con material. En la gráfica de la mezcla de 70% de ferrita se ve más claramente. Cada pico máximo corresponde a las distintas adiciones de material alimentando la cámara. La cámara se abre para la adición y después se cierra para que se fuera mezclando poco a poco. Este máximo corresponde justo al momento en que se cierra la cámara, ya que aumenta mucho el esfuerzo que tienen que realizar los rotores. Después de esto se estabiliza un poco y la cámara se vuelve a abrir para continuar añadiendo material, esto corresponde con los mínimos de la gráfica.

En la mezcla de 70% de ferrita se produjeron hasta 6 adiciones de material, cada una cerrando y volviendo a abrir la cámara, salvo la última adición, en la que ya se cierra del todo la cámara, que corresponde al último máximo, que en el caso de la mezcla de 70% de ferrita corresponde a los 33 minutos desde el inicio del ensayo. Esta mezcla era la que mayor carga de polvo tenía, por lo tanto, la más difícil de mezclar, de ahí que hubiera que tener cuidado añadiendo

poco a poco el material, para que se fuese mezclando muy progresivamente.

En las restantes gráficas hubo también varias adiciones pero no hizo falta ir cerrando y abriendo la cámara, simplemente se iba añadiendo material hasta que estaba todo, y en ese justo momento se cerraba la cámara. En la mezcla del 60% de ferrita fue a los 7 minutos desde el comienzo del ensayo, en la del 50% a los 6 minutos, y en la del 45% a los 5 minutos.

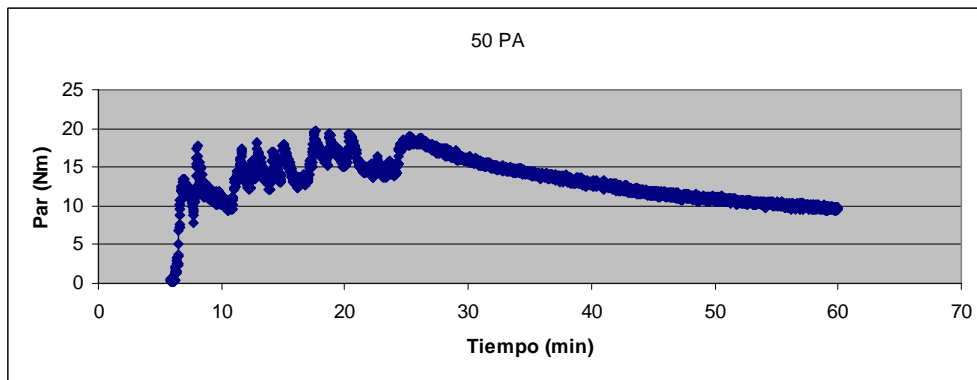
Luego en todas las gráficas se ve como a partir del punto de último cierre de la cámara, donde ya está todo el material añadido, el par va disminuyendo poco a poco con el tiempo. Esto es debido a que los componentes se van mezclando y el polímero, la cera y el ácido esteárico se van fundiendo, entonces ofrecen cada vez menos resistencia al movimiento de los rotores. Por ese motivo se estimó un tiempo de estabilización de 45 minutos para cada mezcla, que es el tiempo en el que la mezcla debería ser homogénea. Se puede observar que la mezcla de 70% de ferrita queda estabilizada a los 45 minutos, la del 60% a los 40 minutos aproximadamente, la de 50% a los 35 y la de 45% a los 35 minutos también.

Finalmente al sacar el material de la mezcladora se comprobó que las mezclas tenían una homogeneidad adecuada y por lo tanto eran aptas para el proceso de extrusión. Se determinó la densidad de los *feedstocks* preparados y en la tabla 4.4 se muestran los resultados.

**Tabla 4.4 - Densidades de los materiales empleados**

<b>Material</b>	<b>Densidad teórica (Regla de las mezclas)</b>	<b>Densidad picnométrica media (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<i>Feedstock</i> <b>ferrita 70%</b>	3.80	3.854 ± 0.101
<i>Feedstock</i> <b>ferrita 60%</b>	3.39	3.334 ± 0.001
<i>Feedstock</i> <b>ferrita 50%</b>	2.98	2.911 ± 0.004
<i>Feedstock</i> <b>ferrita 45%</b>	2.77	2.743 ± 0.009

Además se realizó una mezcla de 50% de ferrita y 50% de poliamida, cuya curva de par se muestra en la figura 4.6.



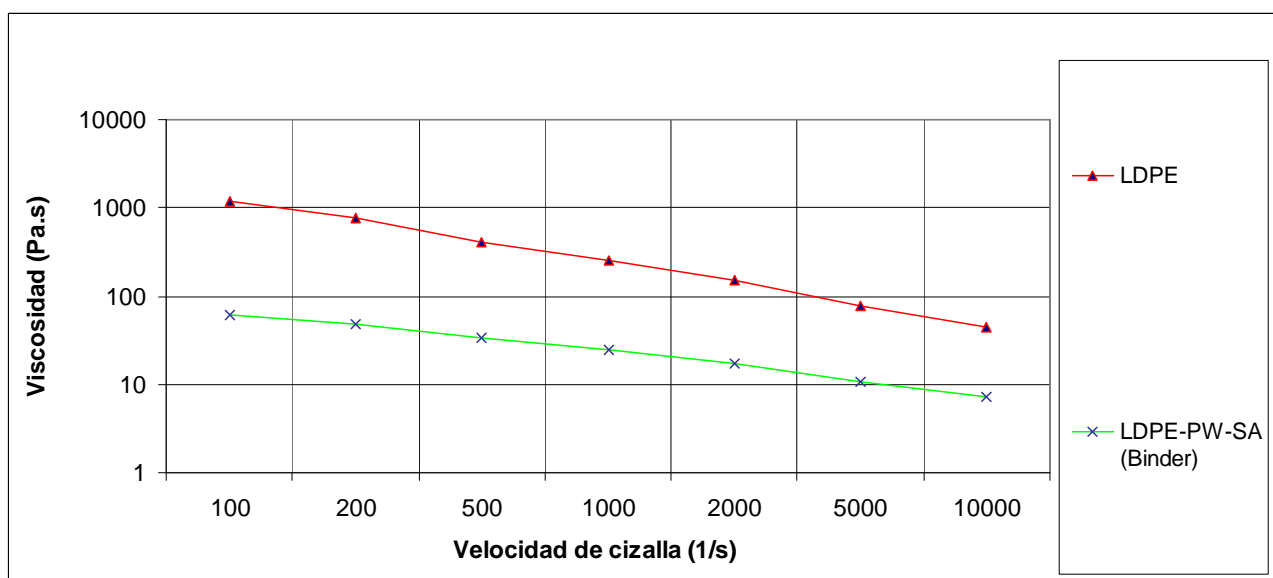
**Figura 4.6 - Curva de par de torsión del feedstock PA -50% vol. Ferrita a 240 °C**

Como se puede observar el par es muy alto, alcanza unos picos de 20 Nm. Teniendo en cuenta que el par límite de funcionamiento de la mezcladora es de 25 Nm, fue imposible realizar mezclas con carga más alta de ferrita.

#### 4.2.2 Caracterización reológica

Después de las mezclas preliminares en la mezcladora con la medición del par de torsión y la comprobación de la homogeneidad se procedió a la caracterización reológica para estudiar el futuro comportamiento de las mezclas dentro de la extrusora.

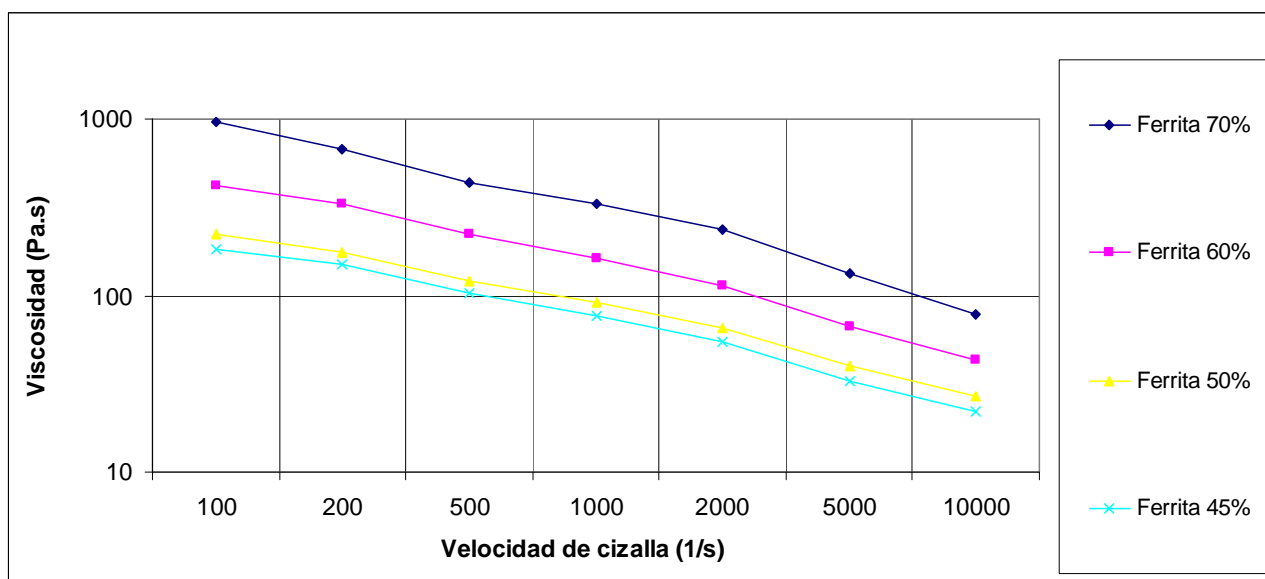
Se realizó una caracterización reológica de las distintas cargas de ferrita, también del polímero solo y del sistema ligante. Las medidas se realizaron en un reómetro capilar, ya descrito en un apartado anterior. En las curvas de flujo se representa el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla, y en las de viscosidad se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.



**Figura 4.7 - Comportamiento reológico del LDPE y el sistema ligante (binder) a 115 °C**

En la figura 4.7 se encuentra una gráfica comparativa en la que hay dos curvas, una que corresponde al comportamiento del polietileno (LDPE) y otra al sistema ligante (LDPE con cera y

ácido esteárico). Además en la figura 4.8 se encuentran las cuatro curvas que corresponden a las cuatro distintas cargas de ferrita.

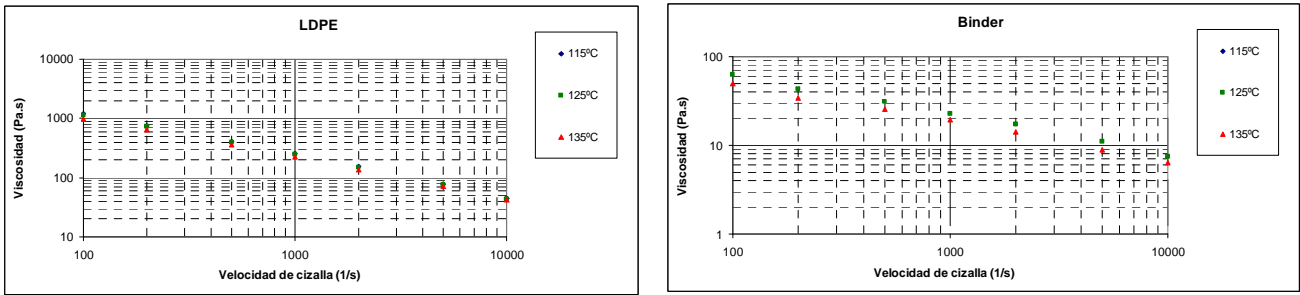


**Figura 4.8 - Comportamiento reológico de las distintas cargas de ferrita a 115 °C**

En el eje x se representa la velocidad de cizalla y en el eje y la viscosidad. Todas las medidas de las figuras 4.7 y 4.8 fueron tomadas a 115 °C. Se pueden hacer varias observaciones, en primer lugar, en todas las medidas se observa que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad, esto indica, como se verá después, que las mezclas, el sistema ligante, y el LDPE tienen un comportamiento pseudoplástico.

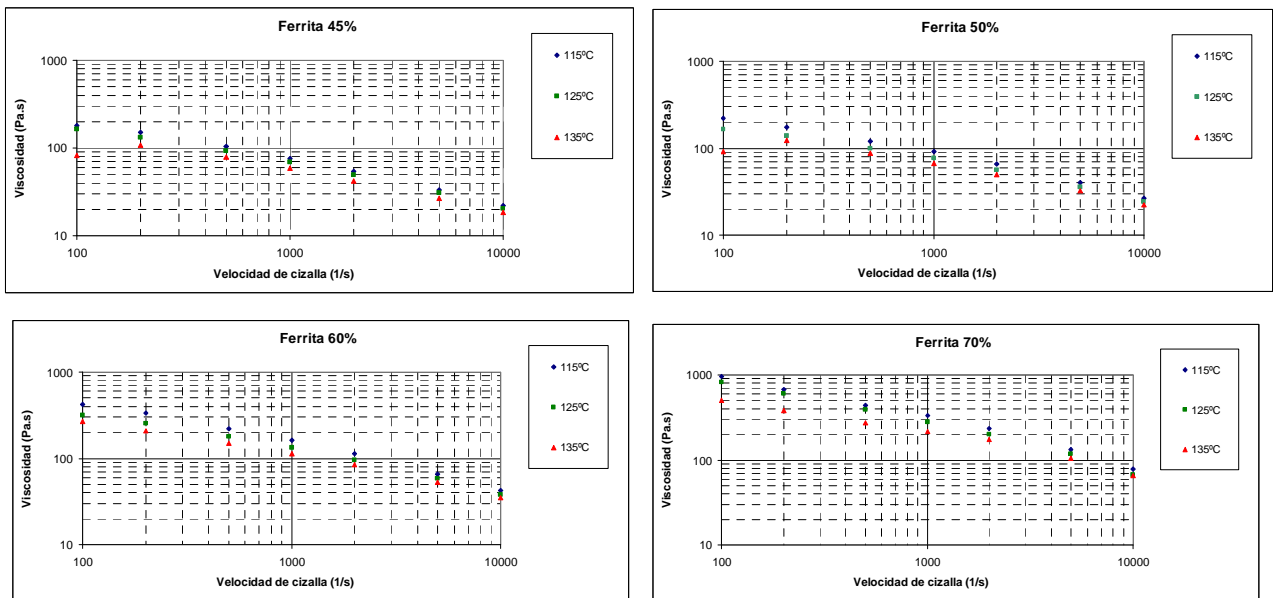
En segundo lugar el sistema que presenta menor viscosidad es el sistema ligante. El sistema ligante es el polietileno mezclado con componentes que mejoren el procesado, en este caso la adición de ácido esteárico y cera disminuye notablemente la viscosidad, si se compara con la curva de LDPE, y disminuye hasta un orden de magnitud.

En tercer lugar, observando las curvas para las distintas cargas de ferrita, se puede ver que la viscosidad aumenta al aumentar la carga de polvo de ferrita. Todos los *feedstocks* presentan viscosidades por debajo de los 1000 Pa.s en el intervalo de velocidades de cizalla de 100 y 10000  $s^{-1}$ , que son las velocidades de cizalla que se alcanzan durante el proceso de moldeo por inyección de polvos [10,11] por tanto, teniendo en cuenta este criterio aunque en nuestro caso el procesado será mediante moldeo por extrusión, todos los *feedstocks* cumplen con los requisitos de viscosidad exigidos. Así en la curva se ve que cuanto mayor sea la carga de ferrita más viscosidad tendrá el *feedstock* y, por lo tanto, más difícil será el procesado.



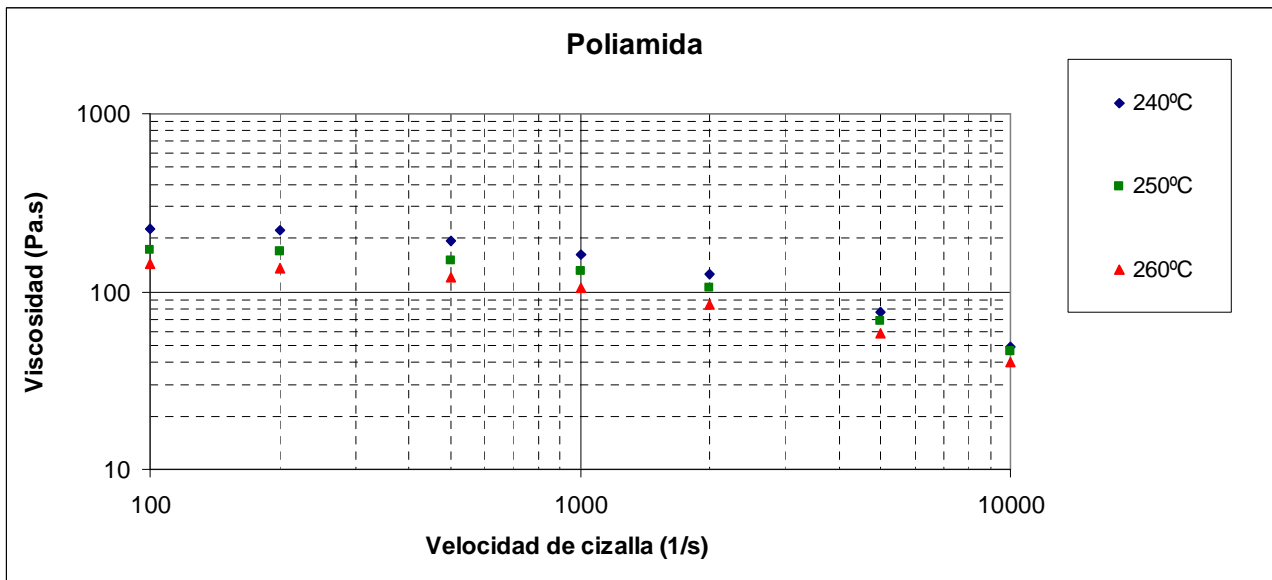
**Figura 4.9 - Comportamiento reológico del LDPE y el *binder* a distintas temperaturas**

En la figura 4.9 se encuentran las gráficas del LDPE y el sistema ligante. En cada una de ellas se encuentran tres curvas, una para cada temperatura. Se puede observar que los valores de viscosidad del LDPE sin añadidos son hasta un orden de magnitud mayores que los del sistema ligante. Además en las dos gráficas se puede observar también que al aumentar la temperatura va disminuyendo la viscosidad.



**Figura 4.10 - Comportamiento reológico de los *feedstocks* LDPE-PW-SA y ferrita a distintas temperaturas**

En la figura 4.10 se muestran las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las distintas cargas de ferrita. En cuanto al efecto de la carga de polvo, como se puede ver, al ir aumentando la cantidad de polvo de ferrita aumenta la viscosidad; y en cuanto al efecto de la temperatura, de nuevo al ir aumentando la temperatura va disminuyendo la viscosidad.



**Figura 4.11 - Comportamiento reológico de la poliamida a distintas temperaturas**

En la figura 4.11 se muestra el comportamiento reológico de la poliamida. Si se compara con las otras gráficas, se puede ver que a la temperatura seleccionada tiene un comportamiento mucho menos viscoso que el LDPE, lo que indica que tendría un mejor procesado que este. La poliamida tiene una viscosidad parecida a un *feedstock* constituido por el sistema ligante LDPE-PW-SA y carga de ferrita del 50% en volumen, lo que es muestra de que si a la poliamida se le añade ferrita aumentará mucho la viscosidad, de ahí que sea tan difícil de procesar.

Un aspecto muy importante para conocer el comportamiento reológico de un material es la determinación del índice de flujo ( $n$ ) de la ley de potencias de Ostwald y Waele, para ello se toman las medidas del esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), a distintas temperaturas. Se realizaron las medidas a 115, 125 y 135 °C para las mezclas con polietileno, y a 240, 250 y 260 °C para la poliamida. La Ley de Potencias es:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

donde  $n$  es el índice de flujo y  $k$  el índice de consistencia.

Haciendo una transformación logarítmica:

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma}$$

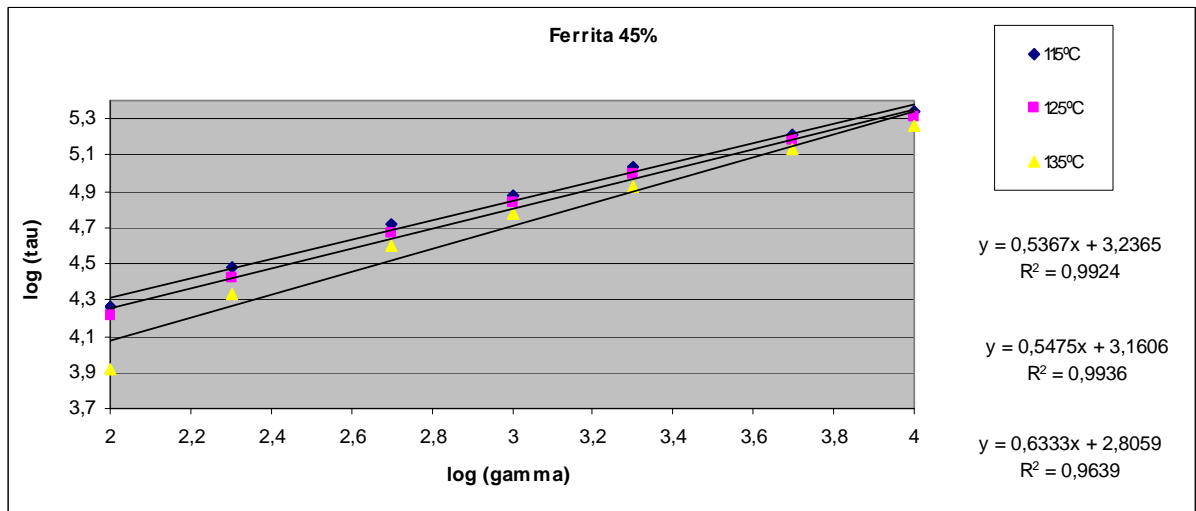
Esta ecuación corresponde con la ecuación de una recta donde  $\log k$  es la ordenada en el origen y  $n$  es la pendiente. La pendiente es directamente  $n$ , el índice de flujo.

Ahora se procede al cálculo del parámetro  $n$ , y con él se podrá determinar el comportamiento del material. Así si  $n < 1$ , el fluido tiene un comportamiento pseudoplástico, si  $n = 1$ , el fluido tiene un comportamiento newtoniano, y si  $n > 1$ , el fluido tiene un comportamiento



dilatante.

A continuación, la figura 4.12 es un ejemplo de la gráfica utilizada para el cálculo de  $n$ , donde en el eje x se encuentra el logaritmo de la velocidad de cizalla ( $\log \dot{\gamma}$ ) y en el eje y el logaritmo del esfuerzo de cizalla ( $\log \tau$ ). La figura del ejemplo (figura 4.12) corresponde a la carga de 45% de ferrita, el resto de gráficas se encuentran en el Anexo I.



**Figura 4.12 - Ajuste lineal para el cálculo de  $n$**

A continuación, en las tablas 4.5. 4.6 y 4.7 se muestran los resultados del índice de flujo  $n$  para los distintos materiales y las distintas cargas de ferrita.

**Tabla 4.5 - Parámetro  $n$  para el LDPE y el sistema ligante**

LDPE

Temperatura (°C)	115	125	135
$n$	0.30	0.30	0.32
$R^2$	0.9969	0.9968	0.9966

Sistema ligante

Temperatura (°C)	115	125	135
$n$	0.54	0.55	0.57
$R^2$	0.9950	0.9974	0.9966

En el polietileno (LDPE) y el sistema ligante (binder) el parámetro  $n$  es menor que 1, entonces el comportamiento es pseudoplástico. Además, en los dos casos, al aumentar la temperatura va aumentando  $n$ , es más cercano a 1, esto indica que el comportamiento es cada vez menos pseudoplástico. A medida que aumenta la temperatura la sensibilidad del LDPE a la cizalla es menor, esto puede ser debido a que las cadenas de polímero presentan una mayor movilidad a alta temperatura.

**Tabla 4.6 - Parámetro n para las cargas de ferrita**

Ferrita 70%

<b>Temperatura (°C)</b>	115	125	135
<b>n</b>	0.47	0.47	0.58
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9874	0.9872	0.9893

Ferrita 60%

<b>Temperatura (°C)</b>	115	125	135
<b>n</b>	0.50	0.54	0.57
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9921	0.9927	0.9948

Ferrita 50%

<b>Temperatura (°C)</b>	115	125	135
<b>n</b>	0.54	0.58	0.65
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9944	0.9927	0.9683

Ferrita 45%

<b>Temperatura (°C)</b>	115	125	135
<b>n</b>	0.54	0.55	0.63
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9924	0.9936	0.9639

En las distintas cargas de ferrita (Tabla 4.6) se puede observar que todos los n son menores que 1, entonces los *feedstocks* tienen un comportamiento pseudoplástico. Además al aumentar la temperatura aumenta el parámetro n, por lo que van adquiriendo poco a poco un comportamiento más cercano al newtoniano, pero sigue siendo pseudoplástico.

De forma general se observa que al ir aumentando la carga de ferrita, va disminuyendo el n, esto significa que cuanto más carga de ferrita, el comportamiento es más pseudoplástico. Por tanto, el efecto de la cizalla en el material es cada vez más significativo ya que los cambios en viscosidad serán cada vez más grandes. De igual forma, en el caso de sistemas cerámicos en los que se emplean polvos de alúmina los valores de n obtenidos disminuyen al aumentar la carga. [12]

**Tabla 4.7 - Parámetro n para la poliamida**

Poliamida

<b>Temperatura (°C)</b>	115	125	135
<b>n</b>	0.67	0.72	0.73
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9748	0.9828	0.9883

En la poliamida (PA) el n también es menor que 1, entonces nos encontramos con que también tiene comportamiento pseudoplástico. De igual forma, al aumentar la temperatura, aumenta

el parámetro n (Tabla 4.7).

Otro parámetro importante es la energía de activación. Se tomaron medidas de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la temperatura (T) (las temperaturas a 115, 125 y 135 °C para las mezclas con polietileno, y 240, 250 y 260 °C para la poliamida), para distintas velocidades de cizalla: 100, 1000 y 10000 s<sup>-1</sup>. A partir de un comportamiento tipo Arrhenius:

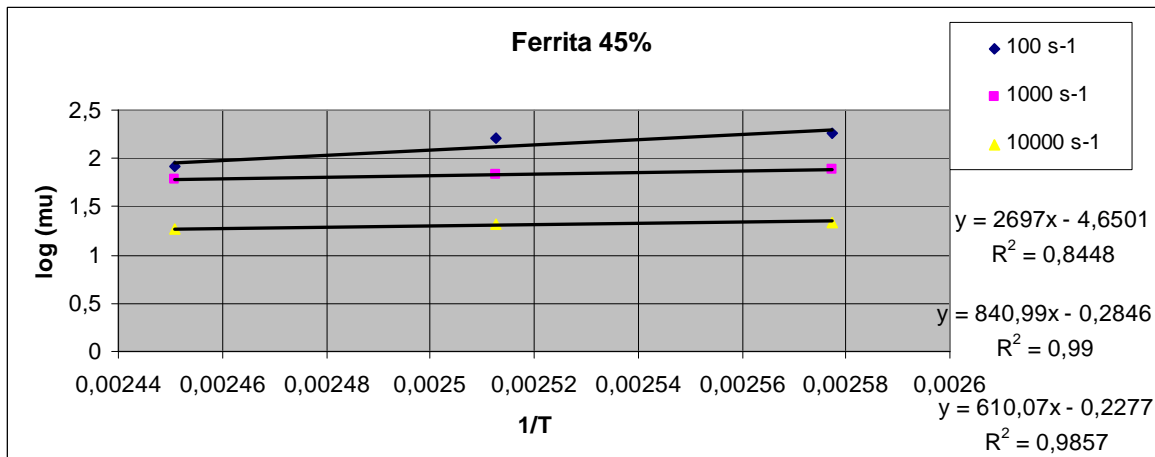
$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Se hace la transformación logarítmica, resultando:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{E_a}{RT}$$

Esta expresión corresponde a una recta, donde  $\log \eta_0$  es la ordenada en el origen y  $\frac{E_a}{R}$  es la pendiente. A partir de la pendiente se puede calcular la energía de activación  $E_a$ , siendo R la constante de los gases ideales e igual a R=8.314 J/mol K

A continuación, se muestra la figura 4.13 a modo de ejemplo donde se calcula la energía de activación. En este caso en el eje x se encuentra la inversa de la temperatura ( $\frac{1}{T}$ ) y en el eje y el logaritmo de la viscosidad ( $\log \eta$ ). La figura del ejemplo corresponde a la carga de 45% de ferrita, el resto de gráficas se encuentran en el anexo. Los valores de correlación de la recta R se encuentran en el Anexo II.



**Figura 4.13 - Ajuste lineal para el cálculo de la energía de activación**

En la tabla 4.8 se encuentran todos los valores de energía de activación. En general se puede observar que los valores de energía de activación del LDPE y el sistema ligante son menores que para los *feedstocks* de ferrita.

**Tabla 4.8 - Energías de activación**

Energía de activación (kJ/mol)	100 (s <sup>-1</sup> )	1000 (s <sup>-1</sup> )	10000 (s <sup>-1</sup> )
LDPE	5.21	3.48	1.98
Sistema ligante	6.12	6.63	4.07
Ferrita 70%	18.46	12.05	5.27
Ferrita 60%	13.12	9.75	5.63
Ferrita 50%	24.84	8.68	5.39
Ferrita 45%	22.42	6.99	5.07
Poliamida	22.85	21.55	9.39

Otro punto importante es que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la energía de activación, por lo que disminuye la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Esto puede ser debido a que a tan altas velocidades de cizalla prevalece el efecto de la cizalla frente a la influencia que pueda ejercer la temperatura. Además en los *feedstocks* que contienen ferrita se observa que al aumentar la carga de ferrita aumenta la energía de activación, esto se comprueba al menos en las medidas con velocidad de cizalla de 1000 (s<sup>-1</sup>) y 10000 s<sup>-1</sup>.

Por último, la poliamida tiene mayor energía de activación que el polietileno o el sistema ligante.

#### 4.2.3 Extrusora

Una vez que se ha realizado el estudio reológico, verificando las propiedades reológicas de los distintos *feedstocks*, se procedió al procesado de las varillas mediante extrusión.

Para empezar se utilizó una extrusora de doble husillo, que es el equipo con el que se consigue una mayor homogeneidad ya que los esfuerzos de cizalla y cortantes son mucho mayores que en una extrusora de un solo husillo. Se realizaron de nuevo mezclas con las mismas cuatro composiciones que se midieron en la mezcladora. El volumen del material de partida fue de 200 cm<sup>3</sup> y la mezcla se realizó a 70 rpm. En la tabla 4.9 se indican los porcentajes de las mezclas.

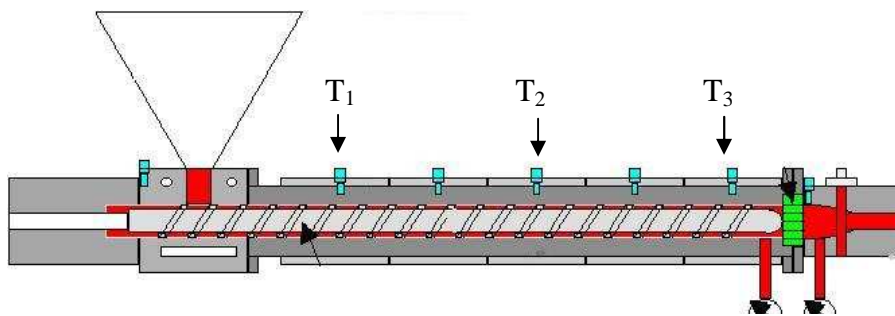
**Tabla 4.9 - Composición de las mezclas en las extrusiones**

Porcentajes (%)	Ferrita	LDPE	Parafina	SA
Mezcla 1	70	15	12	3
Mezcla 2	60	20	17	3
Mezcla 3	50	25	22	3
Mezcla 4	45	27,5	24,5	3

En la tabla 4.10 se indican las temperaturas configuradas a lo largo de la cámara en las extrusiones en la extrusora de doble husillo. La colocación aproximada de los termopares T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub> se indica en la figura 4.14.

**Tabla 4.10 - Temperaturas de extrusión en la extrusora de doble husillo**

	<b>T<sub>1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>2</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>3</sub> (°C)</b>
<b>Ferrita 70 %</b>	112	115	120
<b>Ferrita 60 %</b>	110	112	118
<b>Ferrita 50 %</b>	106	108	110
<b>Ferrita 45 %</b>	100	102	104



**Figura 4.14 - Termopares T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub>**

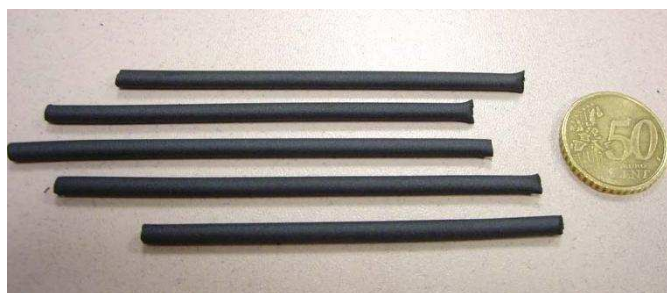
Después de estas tres extrusiones iniciales en la extrusora de doble husillo se obtuvo un *feedstock* muy homogéneo para las cuatro cargas de ferrita. Este *feedstock* obtenido se procesó en una extrusora de un solo husillo para obtener las varillas finales.

En la tabla 4.11 se indican las temperaturas en la cámara de la extrusora de un husillo. T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub> coinciden con la situación de la figura 4.14 y T salida es la temperatura de salida en la parte autocalefactada al final de la extrusora, justo antes de la boquilla. El valor de esta temperatura se optimizó de forma que se obtuviesen perfiles de extrusión sin defectos.

**Tabla 4.11 - Temperaturas de extrusión en la extrusora de un husillo**

	<b>T1 (°C)</b>	<b>T2 (°C)</b>	<b>T3 (°C)</b>	<b>T salida (°C)</b>
<b>Ferrita 70 %</b>	115	115	115	90
<b>Ferrita 60 %</b>	115	115	115	85
<b>Ferrita 50 %</b>	112	112	112	87
<b>Ferrita 45 %</b>	112	112	112	86

Después de esta cuarta extrusión en la extrusora de un solo husillo se obtuvieron las varillas de ferrita como producto final. En la figura 4.15 se tiene una fotografía.



**Figura 4.15 - Varillas obtenidas**

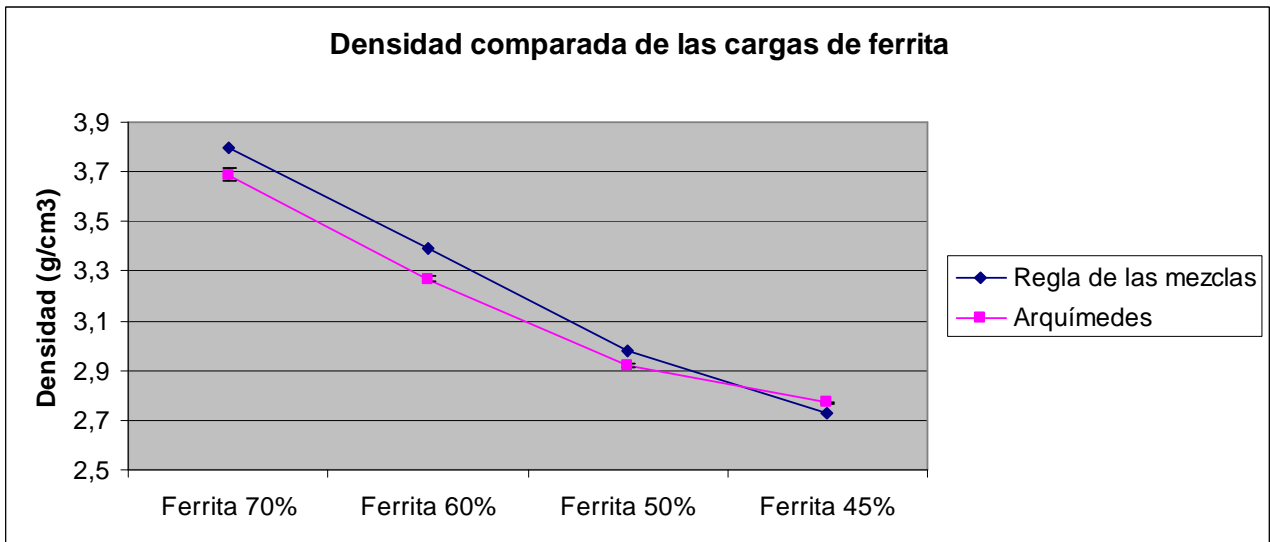
La densidad se midió con el método de Arquímedes, usando una expresión que deduce la densidad del material a partir de la medida en una balanza de la masa del material sumergido en agua y del material al aire. En la tabla 4.12 se muestran los resultados correspondientes a las cuatro cargas distintas con ferrita.

**Tabla 4.12 - Densidades de las varillas con distinta carga de ferrita**

Carga de ferrita (% en volumen)	Porcentajes de polietileno, parafina y ácido esteárico (PE-parafina-SA)	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (regla de las mezclas) (g/cm <sup>3</sup> )
<b>70</b>	15-12-3	3.69 ± 0.05	3.80
<b>60</b>	20-17-3	3.27 ± 0.02	3.39
<b>50</b>	25-22-3	2.92 ± 0.01	2.98
<b>45</b>	27.5-24.5-3	2.73 ± 0.01	2.77

De estas medidas se puede observar que al disminuir el porcentaje de ferrita disminuye la densidad, lo que es lógico, ya que la ferrita es mucho más densa que los componentes del sistema ligante. También se puede ver como en general las medidas por el método de Arquímedes dan valores menores que los calculados mediante la regla de las mezclas, esto puede ser debido a que al realizar las medidas con el método de Arquímedes pueden quedar burbujas pegadas a la muestra de material, aligerando un poco el peso, provocando este pequeño desfase.

En la figura 4.16 se compara la densidad experimental de las varillas obtenida con el método de Arquímedes con la densidad teórica.



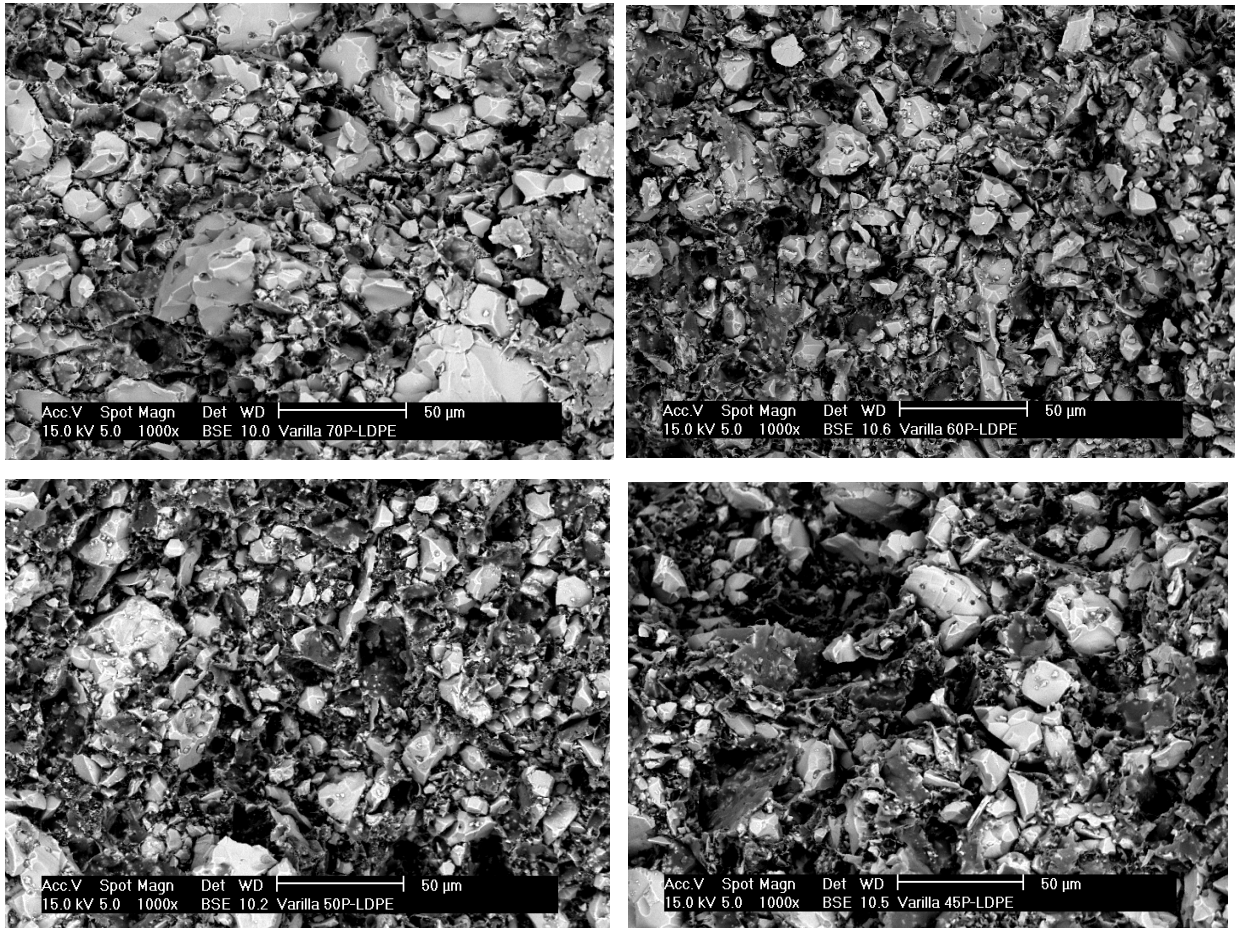
**Figura 4.16 - Gráfica de las densidades de las distintas cargas de ferrita**

En la gráfica anterior está incluida la desviación típica de cada dato, pero no es suficiente para englobar el valor de la densidad teórica. Esto puede ser debido, como ya se ha comentado, a las posibles burbujas que hayan quedado adheridas al material, en las medidas por el método de Arquímedes.

Las varillas obtenidas tras este proceso son unas varillas finas, de unos 4 mm de diámetro y longitud variable, de aproximadamente 5 cm. Estas varillas tienen un color gris oscuro, más oscuro cuanto mayor es la carga de ferrita. Tienen un acabado superficial con una superficie lisa, sin rugosidades. A continuación se muestran las micrografías electrónicas de barrido tomadas del corte transversal para las distintas varillas (figura 4.17).

Las imágenes se tomaron con electrones retrodispersados, observándose tres tipos de contraste. El contraste más claro es el correspondiente al polvo de ferrita y el más oscuro es el sistema ligante. Por último, las zonas negras se corresponden con la porosidad.

Observando las micrografías podemos ver como al ir disminuyendo el contenido en ferrita van apareciendo zonas de contraste más oscuro, que corresponden al polietileno. También se puede ver en las micrografías correspondientes a las varillas de 70% y 60% de ferrita como hay más granos pequeños, que corresponden a granos de ferrita. Estos granos de ferrita son más difíciles de encontrar en las varillas de 50% y 45% de ferrita.



**Figura 4.17 - Corte transversal de las varillas con diferente carga de ferrita. Arriba izquierda: 70% de ferrita, arriba derecha: 60% de ferrita, abajo izquierda: 50% de ferrita, abajo derecha: 45% de ferrita**

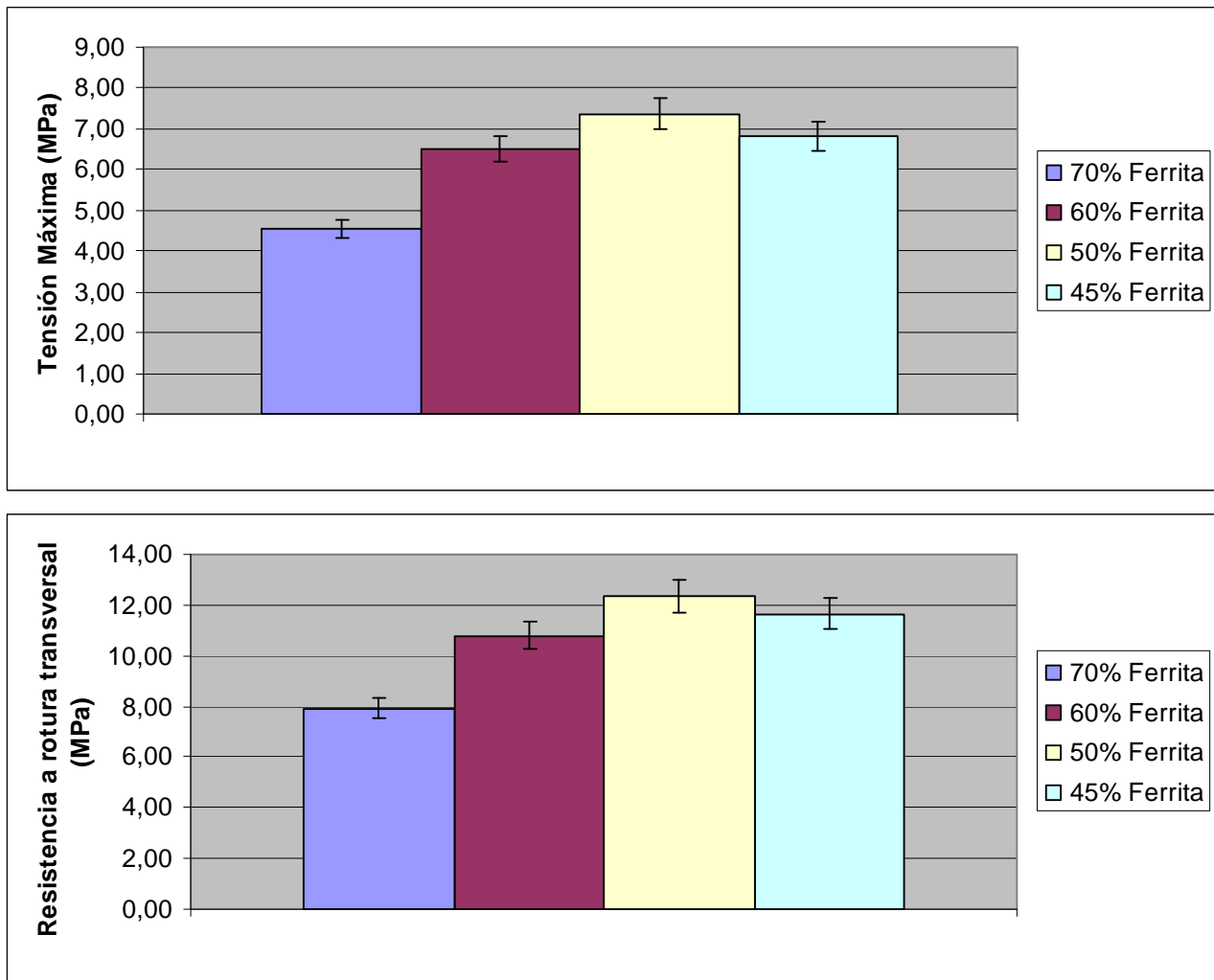
El *feedstock* obtenido directamente con la mezcladora empleando poliamida como sistema ligante fue de nuevo fundido y procesado en una máquina de medida de índice de fluidez para obtener las varillas, dado que era imposible procesarlas en la extrusora, debido al alto punto de fusión de la poliamida.

Así se obtuvieron unas varillas rugosas y de acabado muy irregular, con gran porosidad. Esto influyó de manera definitiva en las medidas que se realizaron posteriormente.



### 4.3 Ensayos de flexión

Para la caracterización de las propiedades mecánicas en materiales cerámicos se suele utilizar el ensayo de flexión, ya que un material cerámico normalmente no aguanta bien los ensayos de tracción. En este caso, dado el alto porcentaje de ferrita contenida en las varillas se decidió utilizar este método. Para las distintas cargas con polietileno se obtuvieron los siguientes resultados, en la figura 4.18.



**Figura 4.18 - Ensayos de flexión de las varillas LDPE-PW-SA con carga de ferrita**

En estas gráficas se ve claramente que las varillas con un 50% de ferrita son las que tienen un mejor comportamiento mecánico, llegando a alcanzar un valor de resistencia a rotura transversal de 12 MPa. Las que peor comportamiento mecánico tienen son las de 70% de ferrita, aguantando 8 MPa. Sin embargo, todas las probetas de ferrita y polietileno son muy frágiles, se pueden partir fácilmente con la fuerza de la mano.

Posteriormente se realizaron ensayos para las probetas con poliamida. Para la carga de 50% de poliamida, se obtuvo la siguiente tabla de resultados (tabla 4.13).

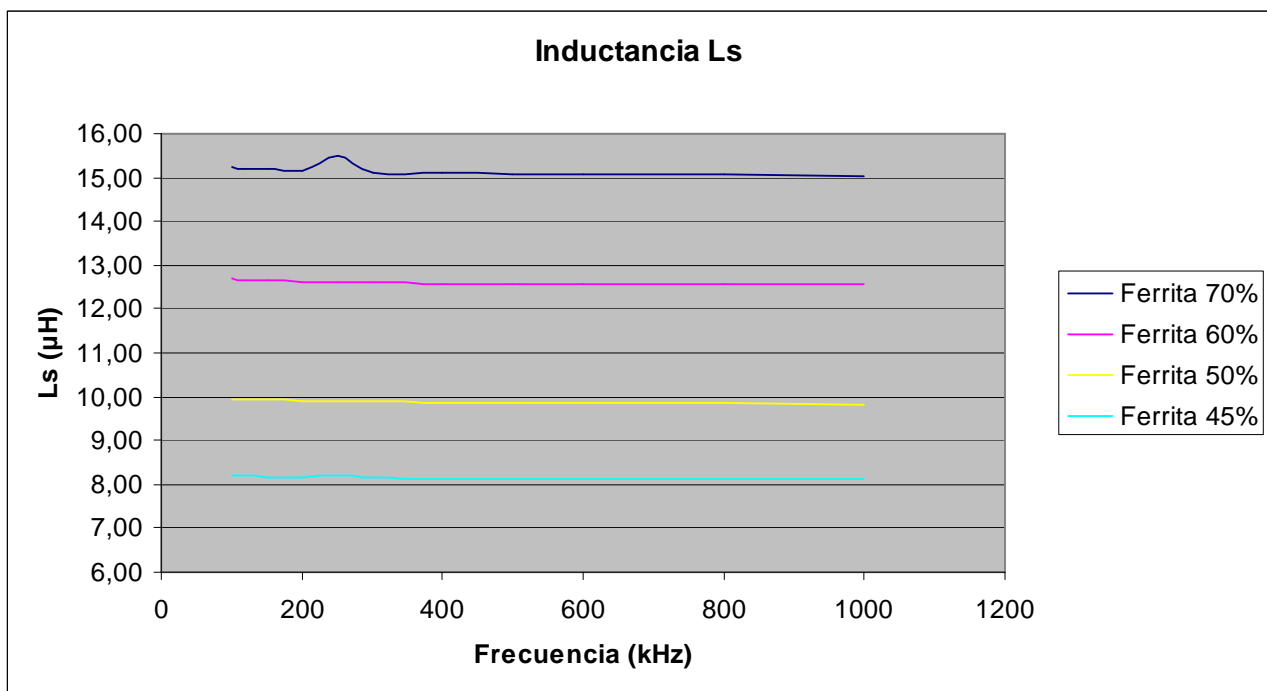
**Tabla 4.13- Ensayos de flexión de las varillas PA + 50% vol. ferrita**

Probetas	F máx. (N)	Diámetro (mm)	Tensión máx. (MPa) Medida	Resistencia a rotura transversal (MPa)
<b>PA 50%</b>				
<b>1</b>	72	3,00	75	170
<b>2</b>	110	3,00	115	259
<b>3</b>	70	3,00	72	165
<b>4</b>	100	3,00	104	236
<b>5</b>	70	3,00	73	165
<b>Media</b>			<b>88</b>	<b>199</b>
<b>Desv.</b>			20	45

A pesar de la desviación típica de tan alto valor, debida a las irregularidades de las piezas, y a pesar de la porosidad encontrada, tanto el valor de la tensión dada por la máquina como la resistencia calculada son de un orden de magnitud superior a las varillas de polietileno. El valor medio de la resistencia a rotura transversal es de 199 MPa. Por lo tanto las varillas con poliamida tienen un comportamiento mecánico mucho más adecuado.

#### **4.4 Propiedades eléctricas**

Para la caracterización de las propiedades eléctricas de las varillas se procedió a medir la inductancia y el factor de calidad, en un equipo suministrado por la empresa Hispanoferritas-Ferrocube.



**Figura 4.19 - Inductancia**

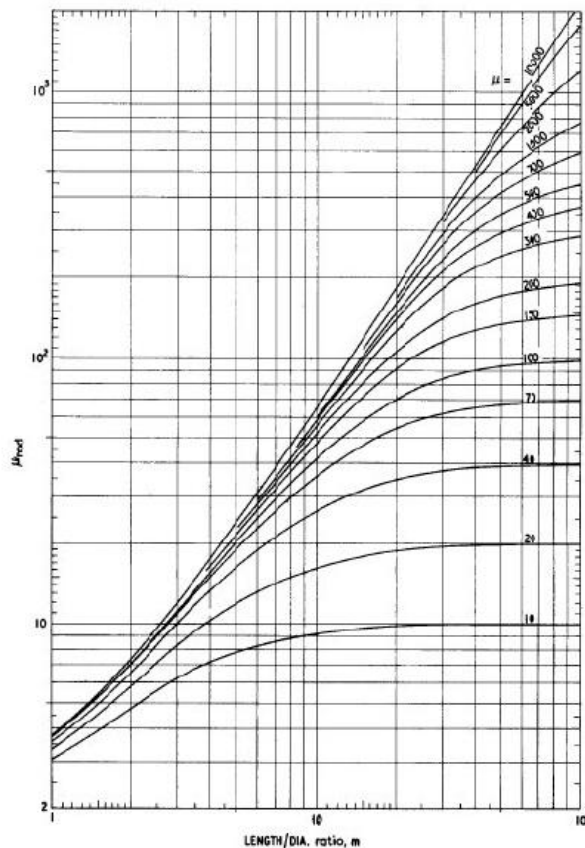
En la gráfica 4.19 se observa perfectamente como los valores de inductancia son constantes a lo largo de todo el rango de frecuencias.

A partir de la inductancia, se puede calcular el valor de la permeabilidad magnética de la varilla, con la expresión:

$$\mu_{\text{varilla}} = L \frac{1}{\mu_0} \frac{l}{AN^2}$$

En esta expresión L es la inductancia,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío, l es la longitud de las varillas dentro del arrollamiento de cobre, A la sección y N el número de vueltas del arrollamiento.

Tras el cálculo de la permeabilidad de la varilla, se calculó la permeabilidad del material, gracias a una gráfica calibrada (figura 4.20). En esta gráfica se toma en el eje horizontal la relación longitud/diámetro, que en este caso es 11, y en el eje vertical se toma la permeabilidad de la varilla, de la expresión de la página anterior. El punto que resulta pertenece a una curva que siguiendo el patrón de las curvas calibradas indica la permeabilidad del material.



**Figura 4.20 - Gráfica para el cálculo de la permeabilidad**

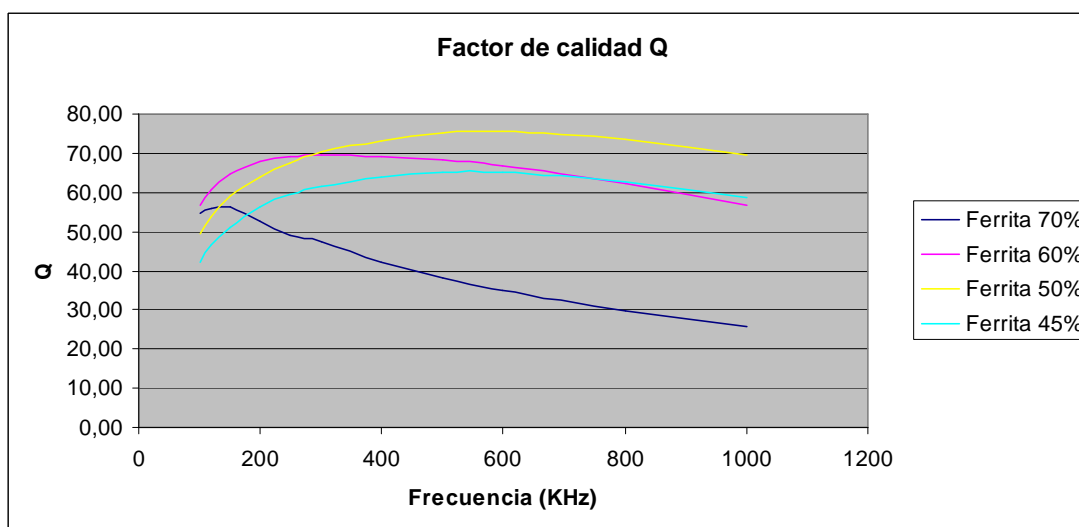
En la tabla 4.14 se muestra la permeabilidad de cada material en función de las dimensiones y la permeabilidad de la varilla.

**Tabla 4.14 - Permeabilidades de los distintos materiales**

Polímero	Carga de ferrita (% vol.)	Ls media ( $\mu\text{H}$ )	$\mu$ varilla	$\mu$ composite (gráfica)
Poliamida	50%	4,17	4,16	Muy por debajo de 10
LDPE	70%	15,16	15,10	18
LDPE	60%	12,61	12,56	16
LDPE	50%	9,88	9,84	10
LDPE	45%	8,15	8,12	9

En esta tabla podemos observar como la permeabilidad va decreciendo según disminuye el porcentaje de ferrita en el caso del material compuesto con LDPE, y el valor de la permeabilidad de las varillas con poliamida queda muy por debajo de los otros, esto es debido a la gran porosidad resultante en las probetas por la dificultad del procesado. Según estos resultados las mejores propiedades eléctricas corresponden a las cargas de polietileno con 70% de ferrita, donde se consigue una permeabilidad de 18.

El factor de calidad también se midió, las medidas se encuentran en la figura 4.21.



**Figura 4.21 - Gráfica del factor de calidad**

Como se citó en la introducción, el factor de calidad es una medida de las pérdidas eléctricas que se pueden producir a causa del material o del ancho de banda de utilización. Observando la gráfica de la figura 4.21 vemos que en el caso de la carga de ferrita de 70% el factor de calidad va disminuyendo según va aumentando la frecuencia, aunque tenía el mayor valor de permeabilidad. En los otros tres tipos de varilla el factor de calidad se mantiene más o menos constante a partir de los 300 MHz.



## **5. CONCLUSIONES**

En este proyecto Fin de Carrera se ha llevado a cabo el proceso de fabricación de composites de ferrita-polímero altamente cargados y en forma de varillas, como componente de antenas para móviles.

Inicialmente se planteó el estudio mediante el empleo de dos sistemas ligantes. El primero de ellos fue un sistema ligante multicomponente constituido por polietileno de baja densidad, cera y ácido esteárico; y en segundo lugar una poliamida. Las conclusiones que se deducen del trabajo experimental llevado a cabo son:

- La caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido del sistema ligante multicomponente así como de la poliamida permitió determinar las temperaturas óptimas de procesado. En el primer caso las mezclas se procesaron a 115 °C y, en el segundo caso se seleccionó la temperatura de 240 °C.

- El estudio reológico de los *feedstocks* con diferente carga de polvo puso de manifiesto que las mezclas eran adecuadas para su procesado mediante moldeo por extrusión, ya que los valores de viscosidad se mantuvieron por debajo de 1000 Pa.s en el intervalo de velocidades de cizalla seleccionado. Además, se calcularon parámetros reológicos como el índice de flujo y la energía de activación.

- Durante la etapa de extrusión se optimizaron los parámetros de control del proceso de forma que se obtuvieron varillas con un buen acabado superficial y libres de defectos, en el caso del empleo del ligante multicomponente. Sin embargo, en el caso de la poliamida, con el empleo de la extrusora de doble husillo para la fabricación del *feedstock* planteado para estudios posteriores, se pretende mejorar el acabado de las muestras.

- Las varillas resultantes del empleo del ligante multicomponente tenían unas buenas propiedades eléctricas aunque no cumplían con los requisitos establecidos para las propiedades mecánicas. Las varillas con carga de ferrita del 50% en volumen presentaron el mejor comportamiento mecánico con una resistencia a rotura transversal de 12 MPa.

- Las varillas constituidas por poliamida y ferrita poseían unas excelentes propiedades mecánicas mostrando una resistencia a rotura transversal 15 veces superior a las constituidas por el sistema ligante multicomponente. Sin embargo, las propiedades eléctricas se vieron fuertemente influenciadas por el procesado del *feedstock* en mezcladora que condujo a una elevada dispersión de resultados.



## **6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

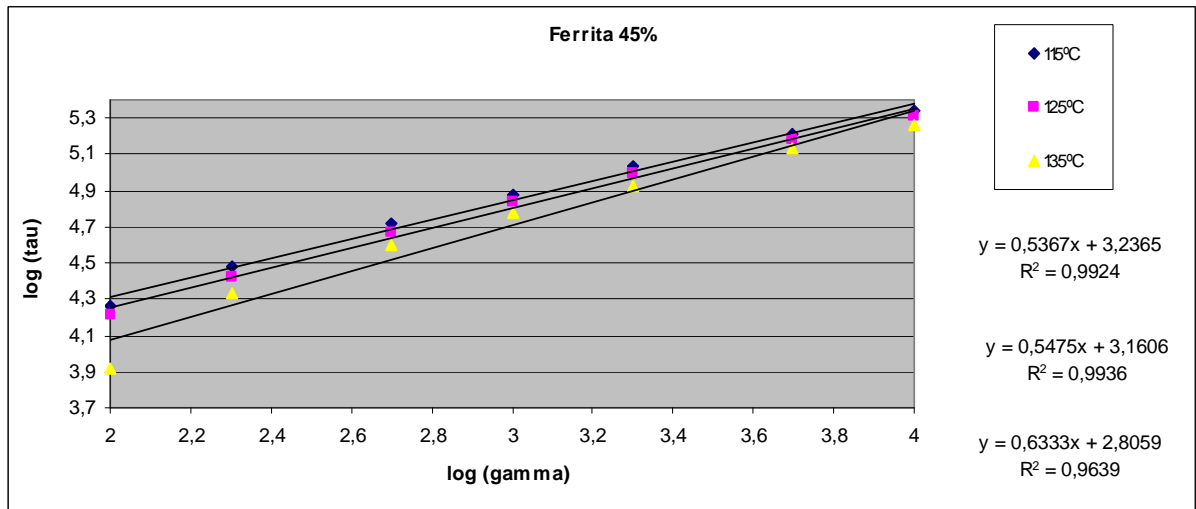
- [1] E. Rodríguez Senín, “Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2007
- [2] E. C. Snelling, B. Sc. (Eng), C. Eng, FIEE, “Soft Ferrites: Properties and Applications”. Mullards Research Laboratories. Iliffe Books, UK (1969)
- [3] Revista Electrónica y comunicaciones, número 215  
[http://www.cypsela.es/revista/revistas\\_anteriores/revista\\_215/articulos/art1.htmlv](http://www.cypsela.es/revista/revistas_anteriores/revista_215/articulos/art1.htmlv)
- [4] Jing Jiang, Lun-Hong Ai, Da-Bin Qin, Hui Liu, Liang-Chao Li, “Preparation and characterization of electromagnetic functionalized polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites”, Synthetic Metals 159 (2009) 695–699
- [5] L.A. Ramajo, A.A. Cristóbal, P.M. Botta, J.M. Porto López, M.M. Reboredo, M.S. Castro, “Dielectric and magnetic response of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/epoxi composites”, Composites: Part A 40 (2009) 388–393
- [6] L. P. Carignan, T. Kodera, D. Ménard, C. Caloz, “Moldable Polymer/Ferrite Composite and Application to an Integrated CPW Tunable Phase Shifter”, IEEE Microwave and Wireless components Letters, vol. 19, No. 4, 2009
- [7] T. Tsutaoka, T. Kasagi, K. Hatakeyama, “Magnetic Field Effect on the Complex Permeability for a Mn-Zn Ferrite and its Composite Materials”, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 1531-1535
- [8] M. E. Sotomayor Lozano, “Desarrollo de los procesos de moldeo por inyección y extrusión de polvos para la obtención de piezas de aceros inoxidables dúplex y ferríticos”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2010
- [9] J. Bravo, Apuntes de la asignatura: Tecnología de polímeros y compuestos, 5º curso de Ingeniería Industrial, Universidad Carlos III de Madrid.
- [10] B. C. Mutsudy, “Injection Moulding Research Paves Way to Ceramic Engine Parts”, Industrial research and Development 25 (1983) 76-80
- [11] M. J. Edirisinghe, J. R. G. Evans, “Review: fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection”. International journal of High Technology Ceramics 2 (1986) 1-31
- [12] P. Thomas Vielma, “Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de piezas de alúmina. Aplicación a la producción de *brackets* dentales”. Tesis Doctoral Universidad Carlos II de Madrid (2008).



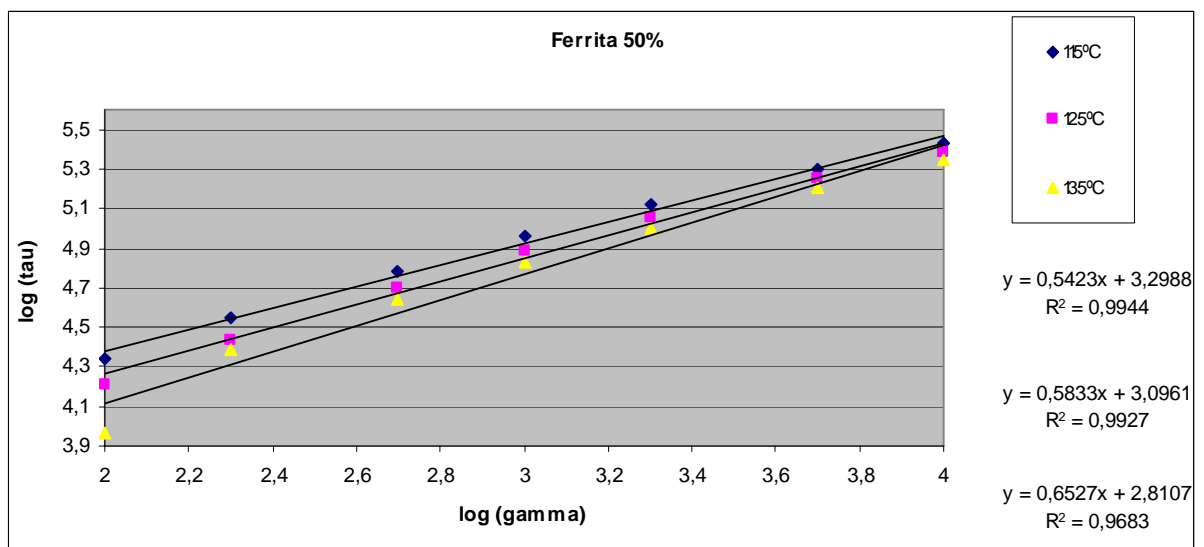


## ANEXO I

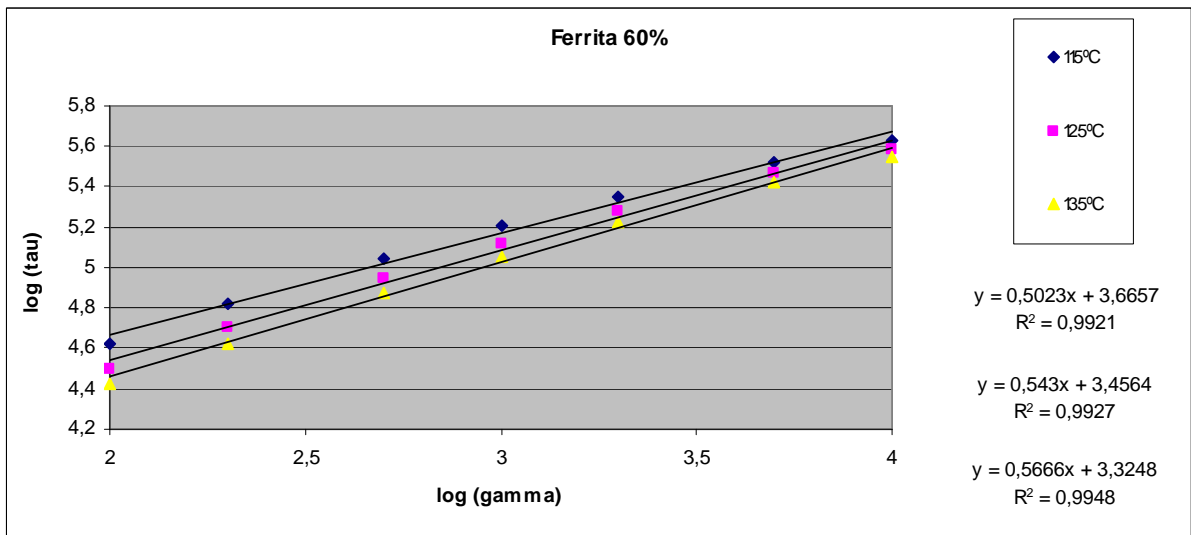
Comportamiento reológico. Cálculo de n. Gráficas.



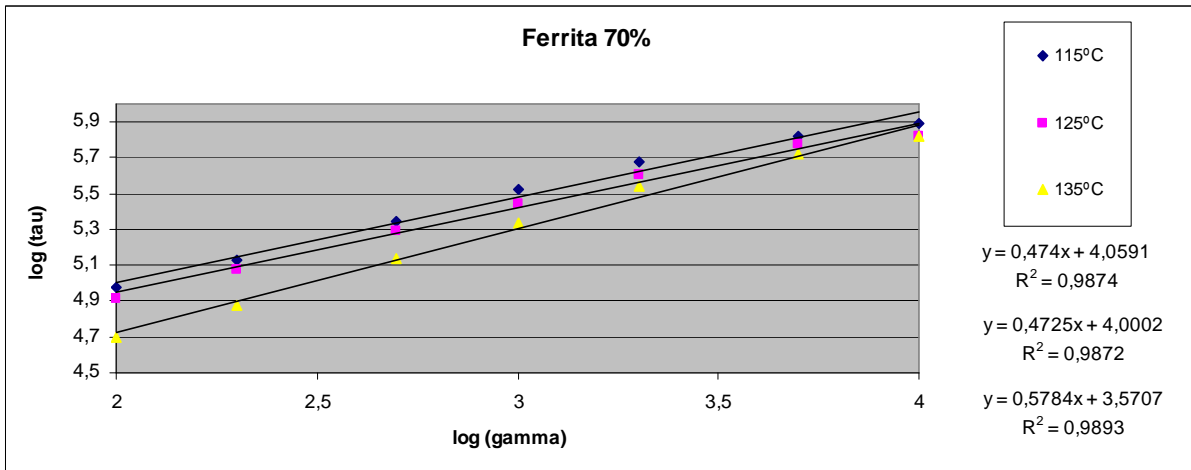
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.5367	0.5475	0.6333
R <sup>2</sup>	0.9924	0.9936	0.9639



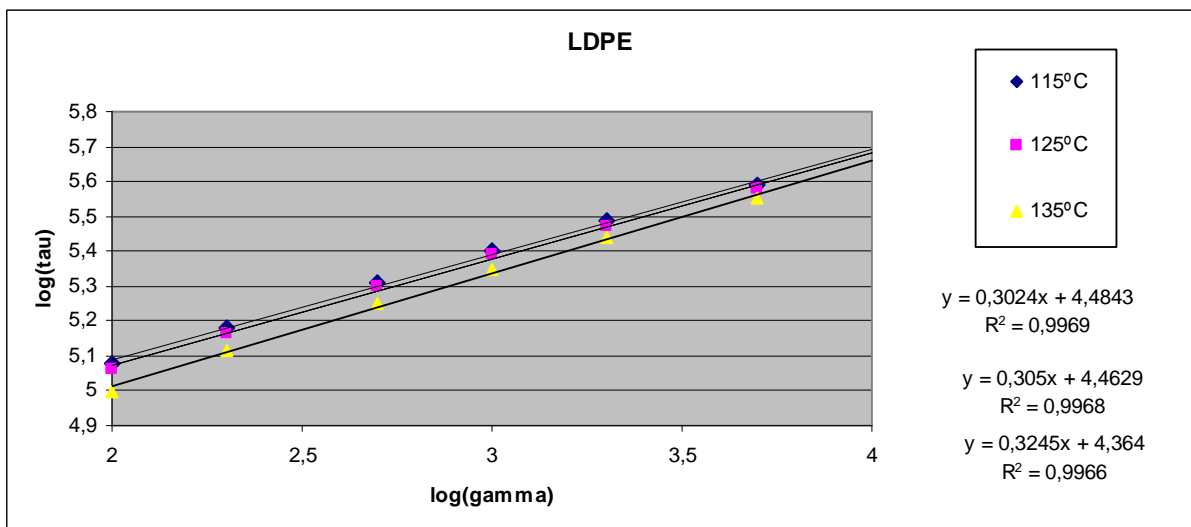
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.5423	0.5833	0.6527
R <sup>2</sup>	0.9944	0.9927	0.9683



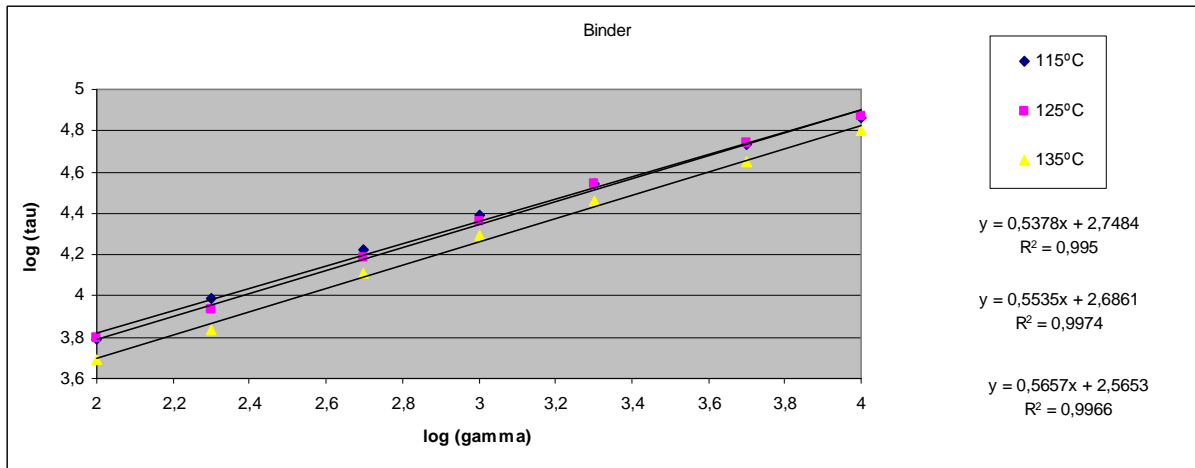
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.5023	0.543	0.5666
R <sup>2</sup>	0.9921	0.9927	0.9948



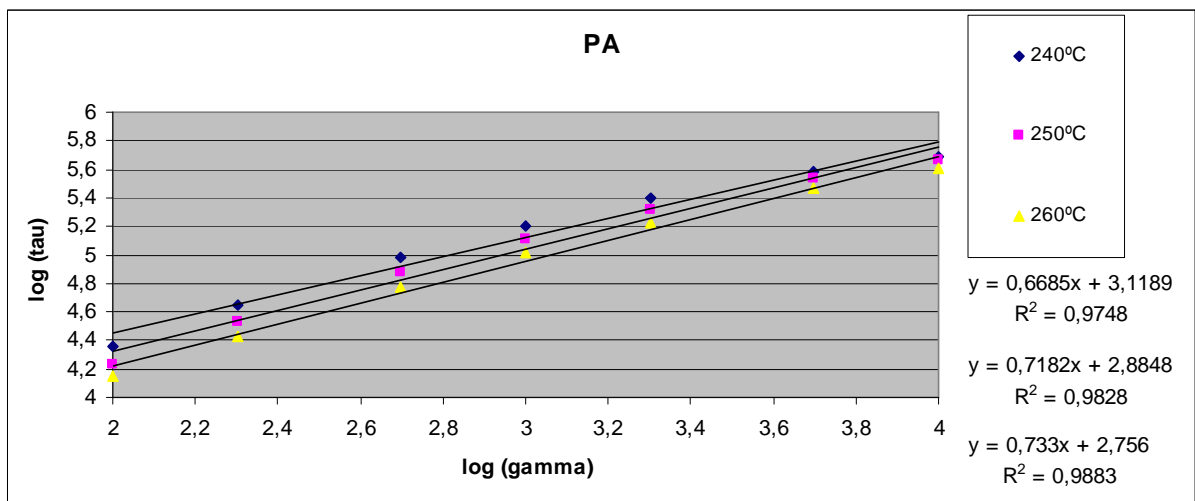
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.474	0.4725	0.5784
R <sup>2</sup>	0.9874	0.9872	0.9893



Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.3024	0.305	0.3245
R <sup>2</sup>	0.9969	0.9968	0.9966



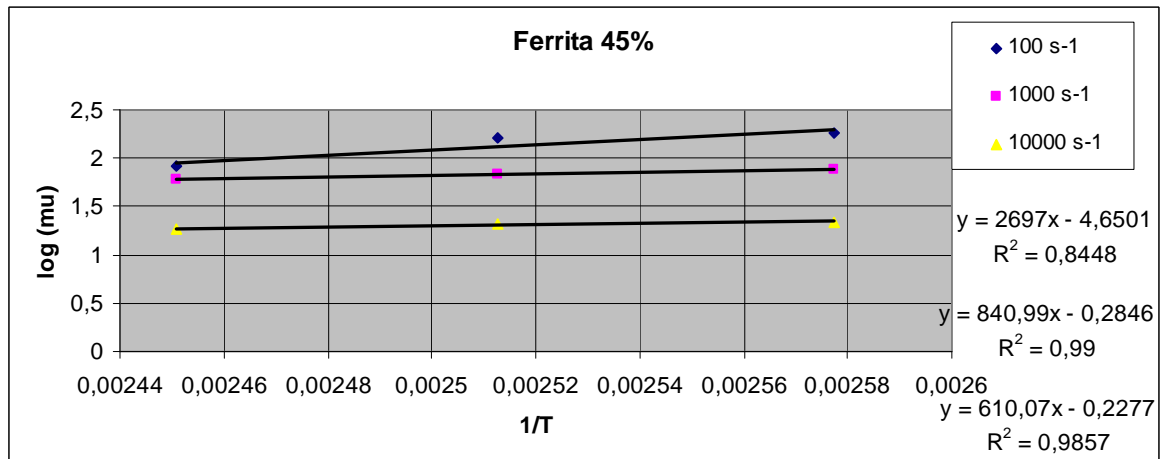
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.5378	0.5535	0.5657
R <sup>2</sup>	0.995	0.9974	0.9966



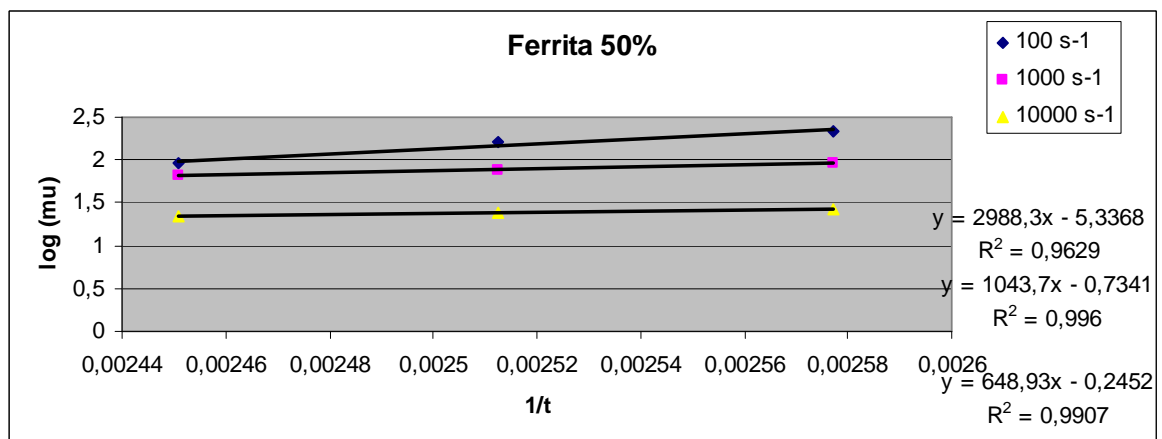
Temperatura (°C)	115	125	135
n	0.6685	0.7182	0.733
R <sup>2</sup>	0.9748	0.9828	0.9883

## ANEXO II

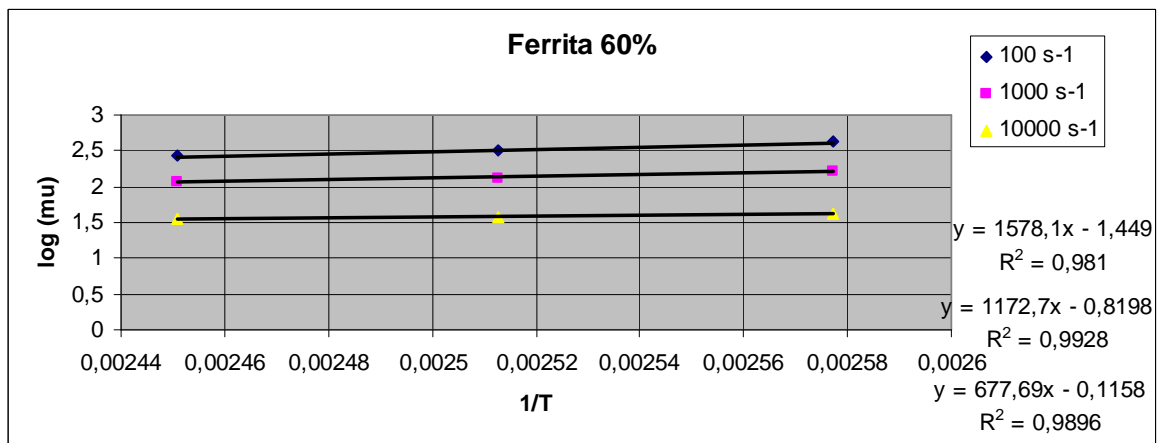
Comportamiento reológico. Cálculo de energía de activación. Gráficas.



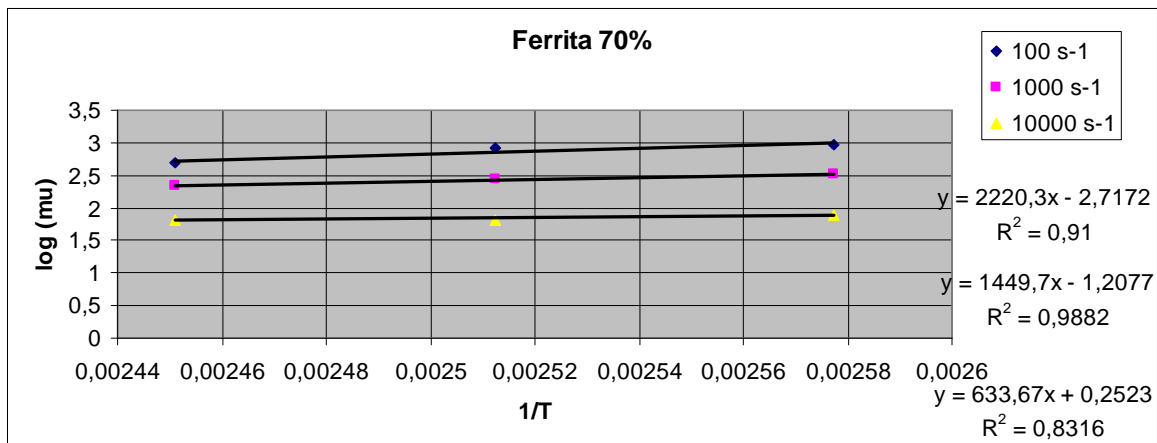
Velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )	100	1000	10000
$E_a$ (kJ/mol)	22.423	6.99	5.072
$R^2$	0.8488	0.99	0.9857



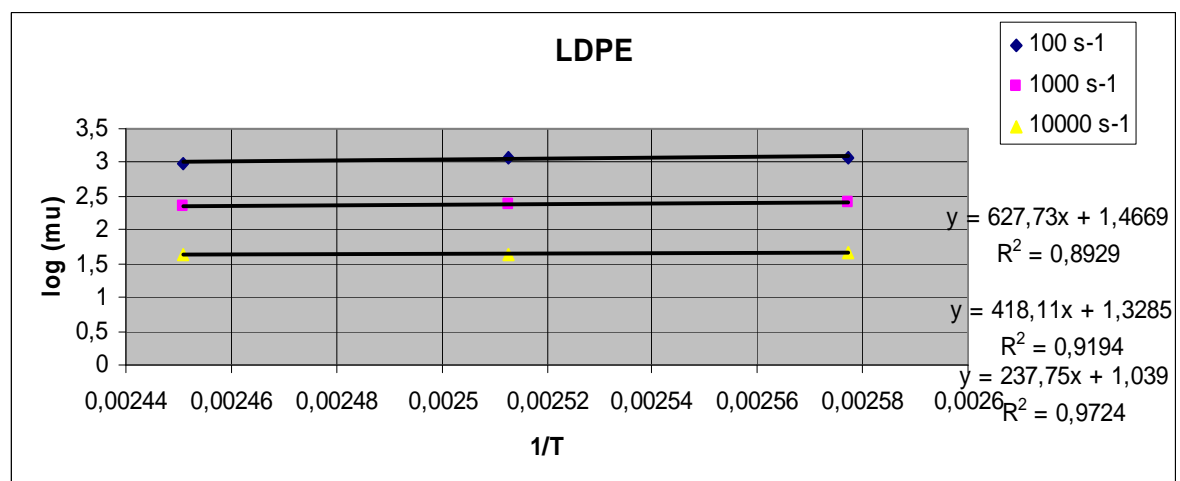
Velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )	100	1000	10000
$E_a$ (kJ/mol)	24.845	8.677	5.395
$R^2$	0.9629	0.996	0.9907



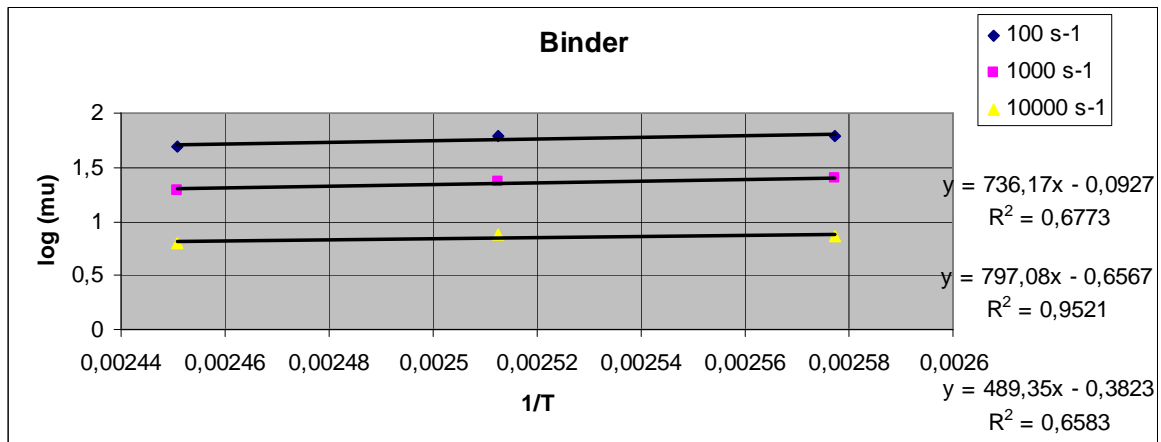
Velocidad de cizalla (s <sup>-1</sup> )	100	1000	10000
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	13.12	9.75	5.634
R <sup>2</sup>	0.981	0.9928	0.9896



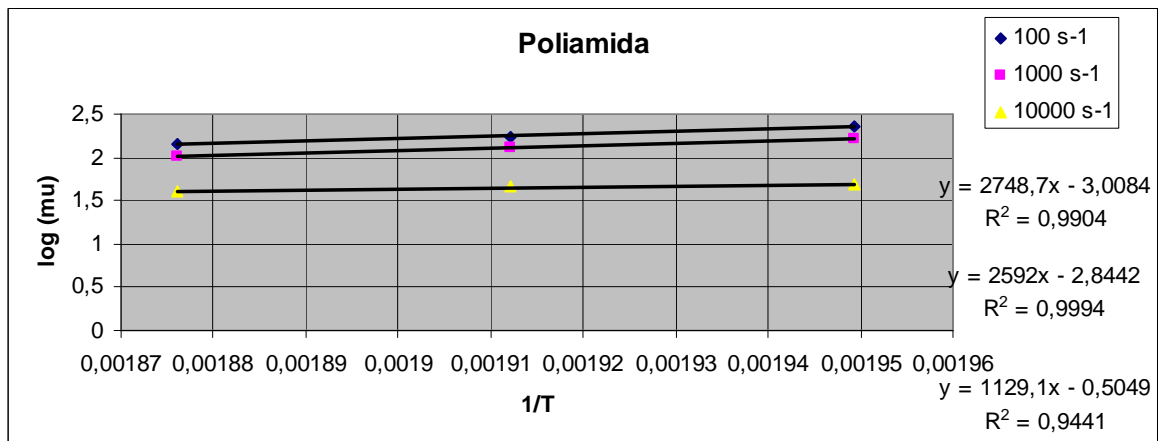
Velocidad de cizalla (s <sup>-1</sup> )	100	1000	10000
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	18.460	12.052	5.268
R <sup>2</sup>	0.91	0.9882	0.8316



Velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )	100	1000	10000
$E_a$ (kJ/mol)	5.22	3.48	1.98
$R^2$	0.8929	0.9194	0.9724



Velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )	100	1000	10000
$E_a$ (kJ/mol)	6.121	6.627	4.068
$R^2$	0.6773	0.9521	0.6583



Velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ )	100	1000	10000
$E_a$ (kJ/mol)	22.853	21.55	9.387
$R^2$	0.9904	0.9994	0.9441