



TESIS DOCTORAL

Caracterización de ferritas Ni-Zn obtenidas mediante compactación uniaxial y moldeo por inyección de polvos

Autor:

Jesús Gutiérrez López

Director/es:

Alejandro Várez Álvarez

Belén Levenfeld Laredo

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

INSTITUTO DE MATERIALES ÁLVARO ALONSO BARBA

Leganés, Abril 2014



(a entregar en la Oficina de Posgrado, una vez nombrado el Tribunal evaluador , para preparar el documento para la defensa de la tesis)

TESIS DOCTORAL

CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS NI-ZN OBTENIDAS POR COMPACTACIÓN UNIAXIAL Y MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS

Autor: *Jesús Gutiérrez López*

Director/es: Alejandro Várez Álvarez
Belén Levenfeld Laredo

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Secretario: (Nombre y apellidos)

Calificación:

Leganés, de de



A mi familia



Agradecimientos

En primer lugar quiere agradecer a mis directores de tesis, Alejandro y Belén, la oportunidad que me concedieron para realizar este difícil pero apasionante proyecto.

A todos los que formáis y habéis formado parte del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ha sido un placer trabajar con todos vosotros por toda la ayuda prestada y por todo lo que he aprendido de vosotros. Así da gusto ir a trabajar.

A Hispanoferritas, por la ayuda económica, de materiales y de conocimientos de las ferritas, en especial a Miguel Ángel Paris.

En especial quiero agradecer a Belén, mi compañera de viaje por su paciencia, a Noemí por su constante ayuda con una sonrisa, a Nacho por esas conversaciones interminables, a Blanca, mi compañera de viaje en tierras sajonas, a Paula, Javi, Carlos,... También a mis primeros compis de despacho (Pepe, Luz, Pablo, Leandro, Fernando,...) que me ayudaron con su experiencia y que me inculcaron la pasión por la investigación, así como a Elena cuyo excelente trabajo y su ayuda durante el PFC me ayudó en la decisión de continuar en el mundo de la investigación.

También quiero agradecer la ayuda prestada por toda la gente de la Plataforma Solar de Almería, en especial a Inmaculada, Jose, Francisco José y Carlos. Ha sido una gran experiencia haber podido realizar parte de mi tesis en la Plataforma.

Agradecer especialmente la posibilidad de poder realizar estancias en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield (Reino Unido) a Tony West. Trabajar con alguien que sigue teniendo la misma pasión por lo que hace desde que empezó contagia a la gente de su alrededor. Ha sido un autentico placer y un privilegio poder aprender con él. Allí pude contar con la constante y gran ayuda de Nahum que consiguió guiarme dentro del nuevo campo en el que entraba mi tesis. También agradecer a todas las personas que conocí allí, en especial a Jordi, Vanesa, Nik, Martin, Mouldy, Matt, Paul, Nelson, Sarah, Kambiz, Andrew,...

Por último, quiero también agradecer a mis padres por el esfuerzo constante, a mis hermanos, José Miguel y Alejandro, por su ayuda y apoyo, a mi abuela por su ejemplo y fuerza y a mis sobrinos, Alba y Daniel, esos pequeños traviesos.

INDICE



Resumen	7
1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	14
1.1. Ferritas	14
1.1.1. Estructura de las ferritas blandas: Espinelas	15
1.1.2. Conceptos básicos de magnetismo en las ferritas	19
1.1.2.1. Ciclos de Histéresis B-H	19
1.1.2.2. Permeabilidad Compleja	22
1.1.2.3. Frecuencia de Resonancia Magnética	25
1.1.3. Procesado de ferritas	27
1.1.3.1. Preparación de polvo	27
1.1.3.2. Conformado	29
1.1.3.3. Sinterización	30
1.2. Tecnología de Moldeo por Inyección de Polvos	32
1.2.1. Definición y antecedentes	32
1.2.2. Etapas del Proceso	33
1.2.2.1. Materias Primas	34
A. Polvo	35
B. Sistema Ligante	36
1.2.2.2. Mezcla	40
1.2.2.3. Inyección	43
1.2.2.4. Eliminación del ligante (<i>Debinding</i>)	45
1.2.2.5. Sinterización	48
1.2.3. Comparación de la tecnología PIM con otras técnicas de conformado	49
1.3. Sinterización Solar	52
1.3.1. Esquema de funcionamiento	52



1.3.2. Ventajas y desventajas de la sinterización solar	55
2. CAPITULO II: OBJETIVOS	65
3. CAPITULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MATERIALES	68
3.1. Materiales	69
3.1.1. Polvo de ferrita	69
3.1.2. Componentes del sistema ligante para PIM	72
3.2. Procedimiento experimental	74
3.2.1. Moldeo por Inyección de Polvos	74
3.2.1.1. Obtención del feedstock	74
3.2.1.2. Inyección de la mezcla	77
3.2.1.3. Eliminación del sistema ligante	79
3.2.1.4. Sinterización	81
3.2.2. Compactación Uniaxial	81
3.2.3. Sinterización Convencional	82
3.2.4. Sinterización Solar	83
3.3. Propiedades Finales	88
3.3.1. Densidad	88
3.3.2. Difracción de Rayos X	89
3.3.3. Microestructura y fractografía	90
3.3.4. Análisis termogravimétrico	91
3.3.5. Propiedades mecánicas	92
3.3.5.1. Módulo Elástico	92
3.3.5.2. Resistencia a flexión	93
3.3.5.3. Tenacidad a fractura	96
3.3.6. Propiedades Magnéticas	97



3.3.6.1.	Permeabilidad inicial	97
3.3.6.2.	Permeabilidad imaginaria	98
3.3.6.3.	Factor de Pérdidas	98
3.3.7.	Propiedades Eléctricas	98
4.	CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
4.1.	Piezas obtenidas por moldeo por inyección de polvo	103
4.1.1.	Muestras de referencia compactadas uniaxialmente	104
4.1.2.	Estudio de ferritas inyectadas	105
4.1.2.1.	Estudios preliminares	105
4.1.2.2.	Densidad y estudio microestructural	108
4.1.2.3.	Estudio de propiedades mecánicas	113
4.1.2.4.	Estudio fractográfico	118
4.1.2.5.	Estudio de las propiedades magnéticas	122
4.2.	Sinterización solar de muestras compactadas	126
4.2.1.	Optimización de la sinterización	128
4.2.2.	Estudio microestructural	132
4.2.3.	Estudio de las propiedades mecánicas	135
4.2.4.	Estudio fractográfico	139
4.2.5.	Estudio de las propiedades magnéticas	141
4.3.	Comparación de ferritas inyectadas y sinterizadas en horno solar	149
4.4.	Propiedades eléctricas de muestras compactadas	152
4.4.1.	Ferritas sinterizadas en horno eléctrico	153
4.4.1.1.	Impedancia de ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente	153
4.4.1.2.	Impedancia de ferritas Ni-Zn enfriadas rápidamente	159
4.4.1.3.	Impedancia de ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente en atmósfera de nitrógeno	165



4.4.2. Impedancia de ferritas sinterizadas en horno solar	169
4.4.3. Propiedades magnéticas en ferritas Ni-Zn en función de la velocidad de enfriamiento	171
4.4.4. Discusión de resultados	174
5. CONCLUSIONES	187
6. ANEXO I	191
I. Espectroscopía de impedancia compleja	191
II. Definición de impedancia compleja. Concepto de impedancia compleja	192
III. Representación de datos	194
IV. Procesado de datos	199
V. Gráfica dependiente de la temperatura	201

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se ha estudiado y caracterizado una ferrita Ni-Zn comercial utilizando dos procesos de fabricación no convencionales en estos materiales como son el moldeo por inyección de polvos (PIM) y la sinterización solar. Como muestra de referencia se tomó la misma ferrita obtenida mediante compactación uniaxial y sinterización convencional.

En el caso de las muestras obtenidas mediante PIM se utilizaron 3 cargas en polvo diferentes (52, 55 y 58 % en volumen) a partir de un sistema ligante multicomponente. Estas mezclas fueron caracterizadas reológicamente previo a su inyección. Una vez obtenidas las muestras estas fueron sinterizadas y caracterizadas microestructural, mecánica y magnéticamente. También se realizó un estudio de la superficie de fractura de las muestras con el objetivo de relacionar los resultados de las propiedades alcanzadas.

Por otra parte, se sinterizaron en un horno solar de la Plataforma Solar de Almería muestras compactadas uniaxialmente. Se realizó un estudio de la sinterabilidad de las ferritas variando la velocidad de calentamiento/enfriamiento (desde 15°C/min hasta 60°C/min), el tiempo de sinterización (desde 15 minutos hasta 1 hora) así como la temperatura (desde 1150°C hasta 1300°C). El estudio microestructural, mecánico y magnético se realizó de manera análoga al realizado en las ferritas inyectadas.

Finalmente, se concluyó con el estudio de las propiedades eléctricas mediante espectroscopía de impedancia compleja de ferritas compactadas y su evolución con la velocidad de enfriamiento y la atmósfera. Con los resultados obtenidos se relacionó el comportamiento de las propiedades eléctricas con las propiedades magnéticas de las muestras.

ABSTRACT

The present PhD thesis is focused on the study and characterization of a commercial Ni-Zn ferrite using two non-conventional fabrication methods: Powder Injection Moulding (PIM) and Solar Sintering. As reference sample, the same ferrite was prepared by uniaxial pressing sintering in a conventional electric furnace.

Three powder loading mixtures (52, 55 y 58% Vol.) from a multicomponent binder, were used to produce samples by PIM. The mixtures were rheological characterized previously to the injection. Once the samples were sinterized, a microstructural, mechanical and magnetic characterization was performed. A fractographic study was also made in order to analyze the final properties.

On the other hand, uniaxial pressed samples were sintered in a Solar Furnace at Plataforma Solar in Almeria. A sinterability study was carried out varying the heating/cooling rate (from 15°C/min to 60°C/min), time (from 15 minutes to 1 hour) and temperature (from 1150°C to 1300°C). Similar mechanical, magnetic, microstructural and fractographic analysis were made as for PIM samples.

Finally, the relationship between electrical properties, cooling rate and atmosphere during sintering were studied in uniaxial pressed samples by complex impedance spectroscopy. These results were used to explain the samples magnetic properties. The results were used to relate the behaviour of the electrical properties to the magnetic properties.



“Nunca se acaba de aprender, Watson. Aun los más grandes tienen que aprender muchas cosas hasta el final”

Sherlock Holmes

La aventura del círculo rojo, Sir Arthur Conan Doyle

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Ferritas

Las ferritas son materiales cerámicos magnéticos formados por óxidos metálicos donde el hierro es el principal constituyente¹.

Las primeras aplicaciones industriales de las ferritas aparecieron a principios del siglo XX, sin embargo, dichos materiales ya eran conocidos desde la antigüedad. En 1909 S. Hispert publicó el primer estudio que relacionó las propiedades químicas y magnéticas². A finales de los años 20 y principios de los 30, Forestier³ en Alemania y Kato⁴ en Japón relacionaron la composición química con la magnetización de saturación y la temperatura de Curie. En 1936, Snoek, perteneciente a la empresa Philips, comienza una labor de estudio de las propiedades magnéticas de los óxidos. Tuvo éxito al encontrar materiales en forma de espinelas mezcladas del tipo $(\text{MeZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, siendo

“Me” un metal del grupo Cu, Mg, Ni o Mn, logrando permeabilidades magnéticas superiores a 4000⁵. El concepto de ferrimagnetismo fue introducido por Néel en 1948. El punto esencial de la explicación fue la orientación antiparalela de los espines en los iones de los dos huecos intersticiales, octaédricos y tetraédricos, en la estructura cristalina espinela⁶. El modelo de Néel reveló directamente la causa de la baja saturación de las ferritas.

La alta resistividad eléctrica de estos óxidos combinada con sus propiedades magnéticas, hizo posible extender el intervalo de frecuencias de los inductores y transformadores en los cuales se utilizaban hasta entonces núcleos metálicos. Estos materiales, a pesar de poseer una permeabilidad mayor que las cerámicas magnéticas poseían elevadas pérdidas por conductividad lo que limitaba su eficiencia⁷.

Las principales aplicaciones de este tipo de materiales son como supresores de interferencias electromagnéticas, televisiones, impresoras, electrónicas de automóvil, ordenadores, núcleos de transformadores de potencia, en aplicaciones de radiofrecuencia para antenas, chips de identificación⁸,...

1.1.1 Estructura de las ferritas blandas: espinela.

El origen del magnetismo reside en la alineación de los espines en la estructura cristalina, por ello es de suma importancia conocer la localización de los iones dentro de la celda unidad ya que determinará el comportamiento magnético material. Las interacciones de los momentos netos de la red cristalina son continuas a lo largo del resto del cristal, por lo que el ferrimagnetismo puede ser tratado como un caso especial del ferromagnetismo⁸.

Las 3 estructuras cristalinas que adoptan las ferritas son:

- ✓ Estructura tipo espinela (cúbica)
- ✓ Estructura tipo granate (cúbica)
- ✓ Estructura hexagonal

Las ferritas con una estructura cristalina cúbica, tanto espinela como granate, presentan un comportamiento magnético blando, mientras que las ferritas hexagonales se usan como imanes permanentes, es decir, tienen un comportamiento magnético duro cuya diferencia se explica más adelante. La fórmula general de las ferritas con estructura espinela (proveniente del mineral espinela $MgAl_2O_4$) es MFe_2O_4 , donde M es un ión divalente con radio iónico entre 0.6 y 1 Å como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn y Cd y fue inicialmente estudiada por Bragg en 1915⁹. Las ferritas cúbicas de estructura granate tienen como fórmula $2M_3Fe_5O_{12}$, donde M es un ión trivalente de tierras raras (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Y). Por último, las ferritas hexagonales tienen como fórmula $MFe_{12}O_{19}$ donde “M” suele ser Ba o Sr ($BaFe_{12}O_{19}$ y $SrFe_{12}O_{19}$), siendo estas las ferritas hexagonales más comunes con una estructura cristalina también denominada “magnetoplumbita”.

La estructura espinela está compuesta por un empaquetamiento cúbico centrado en las caras donde 32 iones de oxígeno forman una celda unidad. Entre las capas de los iones de oxígeno se forman huecos intersticiales donde se pueden acomodar otros iones metálicos. Sin embargo, no todos los huecos son similares, pues existen intersticios tetraédricos (huecos tipo A), es decir, se encuentran rodeados de 4 iones oxígenos e intersticios octaédricos (huecos tipo B) rodeados estos por 6 iones vecinos. En una celda unidad formada por 32 oxígenos se obtienen 64 huecos tetraédricos por 32 octaédricos, sin embargo, si todos los intersticios fueran ocupados por iones di o trivalentes, la carga positiva sería mucho mayor que la negativa por lo que la estructura no sería eléctricamente neutra. Por ello, únicamente se pueden ocupar 8 huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, es decir, 16. Si, como en el mineral espinela, se ocupan los tetraédricos por iones divalentes y los octaédricos por iones trivalentes se tendría $8 \times (+2) = +16$ más $16 \times (+3) = +48$, es decir, un total de cargas positivas de 64, lo que con los oxígenos $32 \times (-2) = -64$ se neutraliza⁸.

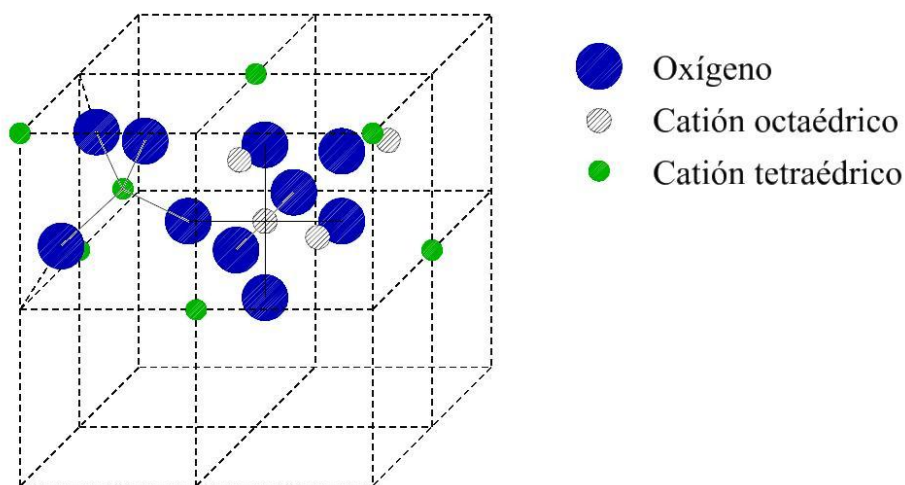


Fig. 1 Esquema de dos subceldas en una celda unidad de la estructura espinela

Los factores que influyen en la preferencia de los iones por los 2 tipos de huecos intersticiales son el radio iónico, el tamaño de los huecos intersticiales, la temperatura y la preferencia orbital para una coordinación específica. El factor que tiene un mayor peso en la preferencia de los iones es la relación entre el tamaño de dicho ión y el del hueco. Los iones divalentes por lo general son mayores que los trivalentes, debido a que una mayor carga produce mayor atracción electrostática que atrae los orbitales exteriores hacia el interior del propio ión. Por otra parte, el hueco intersticial octaédrico presenta un tamaño mayor frente a los tetraédricos, por lo tanto, en principio los iones trivalentes como Fe^{+++} ocuparían los huecos tetraédricos, mientras que los iones divalentes ocuparían los octaédricos. Sin embargo, existen dos excepciones como son Zn^{++} y Cd^{++} , los cuales prefieren ocupar huecos tetraédricos a pesar de su menor tamaño porque su electronegatividad favorece el enlace tetraédrico con los oxígenos.

En función del grado de ocupación de los huecos octaédricos y tetraédricos las ferritas con estructura espinela se pueden diferenciar en normales, inversas o mixtas. Como se ha explicado anteriormente, la celda unidad tiene ocupados 8 huecos tetraédricos y 16 octaédricos, o lo que es lo mismo, 1 hueco tetraédrico y 2 octaédricos por cada una de las 8 unidades AB_2O_4 . En el caso de las ferritas de Zn, los huecos tetraédricos están ocupados por Zn^{++} los cuales son no-paramagnéticos porque no tienen

electrones desapareados provocando que no haya orientación anti-ferromagnética de los iones Fe^{+++} de los huecos octaédricos. Las interacciones Fe-Fe son muy débiles por lo que la ferrita de Zn no es ferrimagnética. Este tipo de ordenamientos está presente en el mineral espinela y se denomina estructura espinela normal⁸.

Sin embargo, en la mayoría de los casos los iones trivalentes son los que ocupan los huecos tetraédricos, dando lugar a una estructura espinela inversa. Un ejemplo es la ferrita de Ni donde los iones Fe^{+++} tienden a ocupar los huecos tetraédricos, sin embargo solo hay espacio para la mitad de los iones. Por este motivo, la otra mitad se colocan en los huecos octaédricos junto con los iones Ni^{++} . La interacción antiferromagnética orienta los momentos de estos 8 Fe^{+++} y los 8 Ni^{++} antiparalelamente a los momentos de los 8 Fe^{+++} en los huecos tetraédricos. Así, los momentos de los Fe^{+++} se cancelan entre sí, pero los del níquel quedan descompensados haciendo que exista un momento neto de magnetización.

Tabla 1- Distribución de los iones metálicos en las ferritas

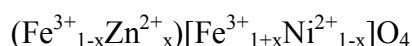
Tipo de Ferrita	Huecos tetraédricos A		Huecos Octaédricos B		Momento Resultante
	Iones	Momentos	Iones	Momentos	
Ferrita de Zn (ZnFe_2O_4) Espinela Normal	Zn^{++}	-	Fe^{+++}	$\uparrow\downarrow$	0
Ferrita de Ni (NiFe_2O_4) Espinela Inversa	Fe^{+++}	$\downarrow$	Fe^{+++} Ni^{++}	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$
Ferrita Ni-Zn ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) Espinela Mixta	Fe^{+++} Zn^{++}	$\downarrow$	Fe^{+++} Ni^{++}	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$

Las ferritas espinelas pueden formar soluciones sólidas unas con otras, permitiendo un completo intervalo de propiedades magnéticas, dando lugar a ferritas

mixtas. En la Tabla 1 se muestra la distribución de los iones en las estructuras espinela normal, inversa y mixta, utilizando como ejemplo las ferritas de Ni y Zn.

Si se añaden cantidades crecientes de una espinela normal (como la ferrita de Zn) con momento magnético cero a una ferrita inversa (ferrita de Ni), la magnetización de saturación aumenta a medida que aumenta su proporción alcanzando un máximo cuando se llega al 50% molar. Si se añade más, el momento magnético decrece hasta que llega a cero¹⁰.

La fórmula de las ferritas mixtas de NiZn que se van a utilizar en este estudio se pueden escribir, tomando x como la fracción de iones Zn^{++} que sustituyen al Ni^{++} como sigue:



Donde los huecos tetraédricos se representan entre paréntesis (A) y los octaédricos entre corchetes [B].

1.1.2 Conceptos básicos de magnetismo en las ferritas.

1.1.2.1 Ciclo de histéresis B-H

Como se ha comentado anteriormente, las ferritas con estructura cúbica presentan un comportamiento magnético blando, mientras que si poseen una estructura hexagonal el comportamiento magnético es duro. Para conocer el tipo de comportamiento de un material magnético es necesario realizar una curva de histéresis, en el cual se evalúa la respuesta del material (inducción “B”) a un campo magnético externo H. La relación entre la inducción y el campo magnético aplicado es: $B = \mu_0(H + M)$, donde M es la magnetización del material que describe la suma de todos los momentos magnéticos singulares por unidad de volumen y μ_0 la permeabilidad del material en el vacío. El resultado del barrido del campo magnético aplicado sobre el

material en función del valor de la inducción se muestra en la Fig. 2, donde se pueden obtener diversos parámetros útiles en la caracterización de un material magnético.

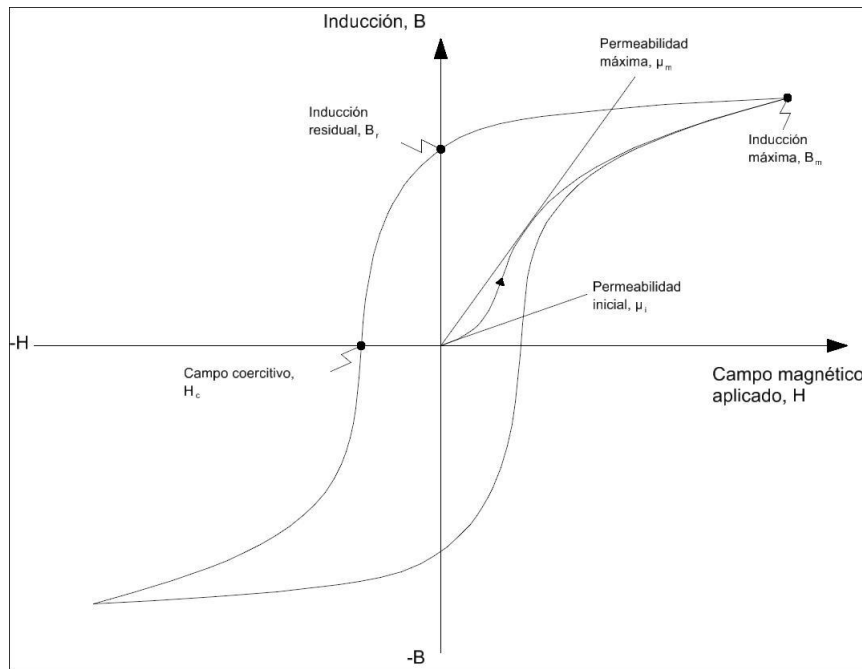


Fig. 2 Ciclo de Histéresis de un material magnético.

Una de las principales propiedades magnéticas que se debe tener en cuenta en el caso de materiales magnéticos como las ferritas es la permeabilidad inicial, μ_i . Cuando se aplica un pequeño campo magnético inicial la respuesta del material es un aumento de la inducción, siendo la pendiente de esta curva la permeabilidad magnética inicial.

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad (1)$$

A medida que el campo magnético aplicado se incrementa el aumento de la respuesta del material se hace menor hasta alcanzar el punto de saturación de inducción, B_s . Después de alcanzar la saturación, al disminuir la intensidad del campo H la curva B - H no deshace el camino anterior, de ahí el término histéresis (retardo del flujo

magnético). De manera que, cuando se ha eliminado por completo el campo aplicado existe una inducción residual permanente B_r que para ser reducida y llegar a un magnetismo cero debe aplicarse un campo coercitivo $-H_c$. Si se aumenta H hacia valores más negativos, la curva de histéresis del material reproduce de manera simétrica el comportamiento.

Los materiales magnéticos se pueden dividir según la respuesta frente a un campo aplicado en dos comportamientos distintos¹¹:

Materiales Blandos o temporales: son aquellos para los cuales se produce un cambio muy grande en la densidad de flujo magnético B con un incremento muy pequeño del campo H . El mejor parámetro que define estos materiales es la permeabilidad. Un valor alto de esta dará al material un valor igualmente alto de la inducción de saturación (B_s) o lo que es lo mismo, ante pequeños campo aplicados una mayor permeabilidad permitirá obtener una saturación mayor. Esto hace que sus ciclos de histéresis sean estrechos. Las ferritas de NiZn utilizadas en esta tesis presentan dicho comportamiento.

Materiales duros o permanentes: al contrario que los materiales blandos, sus ciclos de histéresis son anchos, lo que implica un valor de permeabilidad menor. Su objetivo es minimizar la influencia del campo magnético externo y no deben cambiar sus características cuando un campo externo está cerca. Las ferritas hexagonales presentan este tipo de comportamiento magnético.

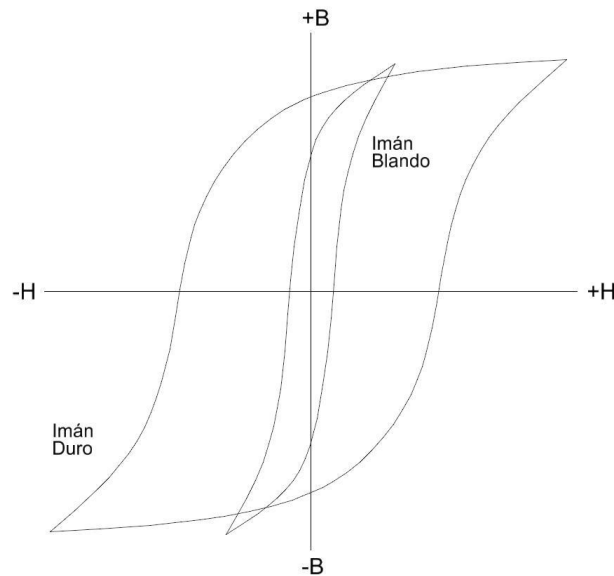


Fig. 3 Ciclos de histéresis magnéticos de un material magnético blando y uno duro.

1.1.2.2 Permeabilidad Compleja

A altas frecuencias la respuesta del material no se encuentra en fase con el campo aplicado. Este desfase hace que la permeabilidad tenga carácter complejo, es decir, contiene una componente inductiva pura o parte real μ' y una componente resistiva o parte imaginaria μ'' :

μ' : representa la permeabilidad de magnetización en fase con el campo magnético alterno. Es decir, el máximo y el mínimo del campo H y de la inducción B coinciden.

μ'' : representa la permeabilidad imaginaria de la magnetización que está desfasada con respecto al campo magnético alterno. Es decir, el máximo y mínimo del campo H y de la inducción B están desplazados 90° .

Por lo tanto, la permeabilidad compleja μ^* se expresa como:

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

Para un campo dependiente del tiempo, $H = H_0 \exp(j\omega t)$ donde ω es la frecuencia angular, hay una diferencia de fase: δ , entre el campo H y la densidad de flujo B . La permeabilidad compleja se puede definir entonces como:

$$\mu^*(\omega) = \frac{B_0 \exp[j(\omega t + \delta)]}{H_0 \exp(j\omega t)} \quad (3)$$

La tangente de δ se denomina tangente de pérdidas ($\tan\delta$) y es una medida de la eficiencia del sistema magnético, siendo el material mejor cuanto menor sea la $\tan\delta$. Se define como:

$$\tan \delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (4)$$

Otro parámetro utilizado para la caracterización del material es el factor de pérdidas que no es más que la tangente de pérdidas dividida por la permeabilidad inicial⁸.

$$FP = \frac{\tan \delta}{\mu'} \quad (5)$$

Estas pérdidas son producidas por la existencia de pequeñas corrientes eléctricas en el propio material, pues a pesar de tener las ferritas una alta resistividad, esta es finita, por lo que da lugar a pérdidas por corrientes de “eddy” ($\tan\delta_{CE}$) y se expresa como sigue:

$$\tan \delta_{CE} = \frac{\pi \mu_0 \mu d^2 f}{\rho} \quad (6)$$

Donde “ p ” es la resistividad del material, “ d ” es el espesor del material y “ f ” la frecuencia. En términos prácticos, únicamente el espesor de la muestra y la resistividad del material pueden modificarse para minimizar las corrientes “*eddy*”. Por ello, para la utilización de materiales metálicos en transformadores es necesaria la utilización de laminados del material pues estos actúan como una capa aislante disminuyendo la conductividad total del material. En el caso de las ferritas esto no es necesario ya que poseen una resistividad mucho mayor que los metales y por lo tanto menores pérdidas por corrientes de *eddy*¹². Otro parámetro habitualmente utilizado para definir un material magnético es el factor de calidad Q que no es más que el inverso del factor de pérdidas anteriormente comentado.

Para conocer los factores que influyen en la permeabilidad de los materiales es necesario conocer el comportamiento magnético de estos. Los materiales magnéticos están divididos en regiones muy pequeñas o dominios magnéticos pudiendo ser algunos de estos un grano o una partícula de polvo, sin embargo, también puede haber varios dominios dentro de un mismo grano. Estos dominios están separados por paredes de dominio. En el estado desmagnetizado, cada dominio se magnetiza hasta la saturación debido a los campo magnéticos moleculares internos, pero la orientación de cada dominio es tal que la magnetización total es cero.

Las paredes de los dominios tiene un espesor pequeño pero finito, entre 0.03 y 0.2 micras, y la dirección de los dominios varía a través de las paredes. Cuando se aplica un campo externo, la primera tendencia de las paredes de los dominios es moverse de manera que los dominios se alinean en una dirección lo más parecida a la del campo aplicado pudiendo significar que adopten direcciones opuestas a las inicialmente espontáneas. Si el campo se incrementa, los dominios son forzados a rotar de modo que su dirección de magnetización se alinea con el campo aplicado.

En general, el movimiento de las paredes de dominios es el fenómeno que predomina cuando la pendiente de la curva B-H es mayor (Fig. 2).

Existen diversos factores intrínsecos que afectan al valor de la permeabilidad del material como son la anisotropía magnética, k que incluye la anisotropía cristalina y la magnetostricción (cambio dimensional) y la magnetización espontánea, M_s . Para modificar estas propiedades y con ello la permeabilidad inicial, se puede añadir iones de Fe^{2+} o Co^{2+} que contribuyen a la anisotropía magnética con signo contrario. También se puede sustituir el ion Mn^{2+} y Ni^{2+} por Zn^{2+} que hace que aumente la magnetización espontánea y con ello la permeabilidad¹³.

También existen diversos factores microestructurales que afectan a la permeabilidad como son el tamaño de grano, la porosidad e inclusiones que representan obstáculos al movimiento de las paredes de dominios. En este caso, un modo de modificar la permeabilidad será variar el tamaño de grano modificando las propiedades de las materias primas¹⁴, la molienda¹⁵, la fabricación o el tiempo y la temperatura de sinterización¹⁶. Para modificar la porosidad también se pueden utilizar dopantes o controlar la pureza de las materias primas. La permeabilidad será mayor cuanto mayor sea el tamaño de grano y menor la porosidad.

1.1.2.3 Frecuencia de resonancia ferrimagnética.

Para caracterizar el comportamiento del material magnético se suele representar ambas permeabilidades, real e imaginaria, en función de la frecuencia, conociéndose esto como espectro de permeabilidad o dispersión de la permeabilidad.

La permeabilidad real se mantiene relativamente constante con la frecuencia, hasta que, en un punto, aumenta ligeramente alcanzando un máximo para posteriormente caer a altas frecuencias. Por otra parte, la componente imaginaria

primero aumenta lentamente a bajas frecuencias para luego crecer de golpe cuando la permeabilidad real cae. Como indica la definición de permeabilidad compleja, estas curvas están acopladas de modo que, a altas frecuencias y debido al incremento de las pérdidas, la permeabilidad real cae cuando la imaginaria alcanza su máximo. A la frecuencia a la que este efecto aparece se le denomina resonancia ferrimagnética, que es intrínseca del material y limita la frecuencia a la cual una ferrita puede ser usada. La ley de Snoek¹⁷ explica que, cuanto mayor sea el valor de permeabilidad del material, menor es el valor de frecuencia del “onset” de la resonancia:

$$f_{\text{resonancia}}(\mu' - 1) = \text{Constante}$$

Esto significa que hay un límite efectivo para el producto de la frecuencia y la permeabilidad, con lo cual, no es posible obtener permeabilidades altas cuando la frecuencia es alta como se muestra en la Fig. 4.

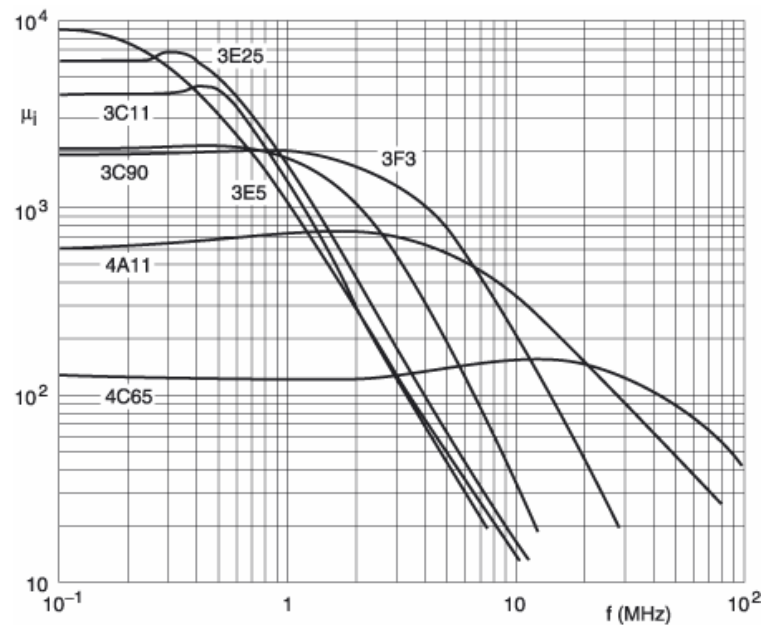


Fig. 4 Comportamiento de la permeabilidad frente a la frecuencia de diferentes ferritas⁸.

1.1.3 Procesado de ferritas.

Como se comentó anteriormente, las propiedades magnéticas de las ferritas y en especial la permeabilidad inicial magnética, están fuertemente influidas por la composición y la microestructura, por lo que la obtención y procesado de estas será de vital importancia para obtener las propiedades finales deseadas. En el procesado de las ferritas, al igual que en el desarrollo de muchos materiales cerámicos, hay que obtener en primer lugar el polvo por diferentes vías, a continuación conformarlo para obtener la forma deseada y finalmente sinterizar la pieza para alcanzar sus propiedades finales. A continuación se describe más detalladamente cada fase durante el procesado de las ferritas.

1.1.3.1 Preparación del polvo.

Industrialmente, la obtención de polvos de ferritas se realiza mediante la reacción en estado sólido de una mezcla estequiométrica de los óxidos metálicos constituyentes. La mayor ventaja de este método frente a otros radica en su bajo coste, sin embargo, existen diversas desventajas o inconvenientes. En primer lugar, este método implica el uso de mayores temperaturas de sinterizado (en torno a 1250-1350°C). Por otra parte, se obtienen porosidades en las piezas finales de entre un 7 y un 25%, además de conseguir una baja homogeneidad química pues durante el proceso suele existir contaminación. Por ello, los polvos preparados por vía convencional no pueden ser utilizados en las nuevas aplicaciones de las ferritas destinadas a la miniaturización de componentes electrónicos, como por ejemplo *chips* multicapas donde el polvo de ferrita debe ser sinterizado por debajo de 950°C para calentarse junto con los electrodos internos de plata que funde a una temperatura de 962°C. Así han surgido nuevos métodos químicos para la preparación del polvo no convencionales o denominados también por métodos por vía húmeda.

Con el objetivo de obtener unas mejores propiedades tanto intermedias como finales, será necesario tener en cuenta diversos parámetros del polvo como son la

pureza, el tamaño de partícula y el área superficial. Una vez seleccionado los polvos adecuados, estos se mezclan, ya sea por vía por vía húmeda o, más habitualmente por vía seca, utilizándose para ello molienda mecánica. Posteriormente se procede a la calcinación de la mezcla a una temperatura de entre 900-1100°C, unos 100-300°C por debajo de la temperatura de sinterización final. Con este proceso se inicia la formación de la ferrita con estructura espinela, sin embargo, esta no será completa hasta la sinterización final del material. La calcinación es un proceso de interdifusión de los óxidos constituyentes en una estructura uniforme química y cristalográfica debido a una fuerza impulsora que es el gradiente de concentración. La mezcla calcinada es poco fina, con agregados grandes que pueden ser de 0.5 mm a 2 cm de diámetro por lo que deben ser molidos nuevamente. Mediante molienda las partículas se rompen, exponiendo su interior que no ha reaccionado tan fácilmente y que proporcionará la reactividad durante el proceso de sinterización. Por último, el polvo debe procesarse para que pueda ser prensado, pues un tamaño de partícula pequeño puede provocar aglomerados no deseados. Para ello se añaden aditivos como derivados de la celulosa, polivinil alcohol o polietilenglicol que ayudan a la formación de esferas más fácilmente conformables mediante granulado por *spray* seco.

Dentro de los métodos no convencionales, poco usados en la industria, se encuentran la **coprecipitación** a partir de hidróxidos, oxalatos o carbonatos obteniendo una mayor homogeneidad, alta pureza y un tamaño de partícula fino sin necesidad de calcinación, la obtención mediante **precursores orgánicos**, el **calcinado “co-spray”** (donde los metales se añaden como sales disueltas en medio acuoso que se someten al *spray* en una vasija donde se produce la reacción y la sal metálica) obteniendo una alta homogeneidad, buenas propiedades magnéticas, el **secado criogénico** y la **síntesis sol-gel**. Esta última técnica es más novedosa en la que partículas coloidales pequeñas son formadas primero en disolución y a continuación se unen formando un gel donde están las partículas cerámicas. Se ha demostrado que es una vía para disminuir las pérdidas de las ferritas¹⁸.

1.1.3.2 Conformado.

Las técnicas más habituales de conformado de las ferritas son la compactación uniaxial y la extrusión de polvos. En el caso de la compactación uniaxial, el proceso consiste en llenar por gravedad u otros métodos, la cavidad de un molde con la geometría deseada controlando la cantidad de polvo depositado para posteriormente, mediante la aplicación de presión provocar una deformación en los polvos permitiendo uniones de tipo físico entre las partículas. La densidad en verde (previa al sinterizado) vendrá en función de la presión aplicada durante el conformado, sin embargo, a pesar de la posibilidad de alcanzar presiones elevadas para materiales metálicos (hasta 800 MPa), para el caso de materiales cerámicos, esta presión suele ser muy inferior debido a la fragilidad del material. Habitualmente, para la compactación de polvos cerámicos las presiones máximas utilizadas son de apenas 100 MPa.

Esta técnica presenta una serie de desventajas como la falta de homogeneidad de la presión en distintas zonas de la pieza que provocarán gradientes de densidad. Estos gradientes también provocan heterogeneidades en las propiedades magnéticas y en las contracciones (esta no será igual en las 3 direcciones). Para minimizar este problema se puede utilizar prensas de doble efecto que reducen en gran medida la heterogeneidad en la densidad del material. También es habitual la fractura de los punzones y las matrices que pueden suponer una inversión económica importante y están limitadas a geometrías no muy complejas.

Por otra parte, la extrusión de polvos se emplea en la fabricación de cilindros y tubos de distintos tipos. Debe prepararse en primer lugar una mezcla plástica del polvo con distintos aditivos orgánicos, la cual se introduce en el cilindro de una extrusora y aplicando fuerza con un pistón y otro sistema se conforma según la forma de la boquilla. Posteriormente posible cortar la longitud deseada, secarse y sinterizarlo. La principal desventaja de este método es la limitación para la obtención geometrías complejas.

Otras técnicas menos utilizadas y aplicadas a productos específicos son el prensado isostático, tanto en frío (CIP) como en caliente (HIP)^{19,20}, este último para alcanzar densidades próximas a la teórica, el prensado uniaxial en caliente, en el cual los procesos de compactado y sinterizado se realizan de manera simultánea, el moldeo a la cera perdida y *slurry pressing* que se utiliza cuando es necesario inducir una orientación de partículas durante el conformado.

Actualmente, tanto a nivel de investigación como industrial se utiliza el moldeo por inyección de polvos para la obtención de distintos tipos de ferritas de altas densidades y geometrías complejas.

1.1.3.3 Sinterización.

Una vez conformado el polvo, la muestra obtenida tiene una densidad muy baja, lo que conlleva bajas propiedades, tanto mecánicas como magnéticas. Por ello es necesario aplicar un tratamiento térmico, conocido como sinterización con el objetivo de aumentar la densidad de la muestra hasta alcanzar valores próximos a la teórica. En el caso de las ferritas, este tratamiento térmico servirá para completar la interdifusión de los iones metálicos y formar la estructura espinela, establecer las valencias adecuadas mediante el control del oxígeno en la atmósfera y desarrollar la microestructura más apropiada para la aplicación. La principal fuerza impulsora de la sinterización es la disminución de la energía libre de las partículas, dando lugar a su crecimiento, contracción de poros,...

En las ferritas el mecanismo de densificación es por difusión en volumen, aunque la difusión superficial también es importante en los primeros estados para formar mayores áreas de contacto entre partículas. El mecanismo de transporte de material ocurre porque las superficies de los poros actúan como vacantes a través de las

cuales difunden las partículas dando lugar los límites de grano. Una vez reducida la porosidad, la energía superficial disminuye aumentando el tamaño de grano gradualmente. Durante la sinterización las dimensiones pueden llegar a contraerse entre un 10 y un 40% según el polvo y la técnica de conformado utilizada.

La atmósfera durante la sinterización afecta de manera importante a las propiedades finales de los materiales. La estequiometría del oxígeno afecta a las valencias de los iones metálicos Fe y Ni que pueden ser di- o tri-valentes lo cual tiene efectos en las propiedades magnéticas y eléctricas. Por ejemplo, la coexistencia de Fe^{++} y Fe^{+++} supone un incremento en la conductividad eléctrica debido a la baja energía de transformación $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + \text{e}^-$.

En el caso de las ferritas Ni-Zn, la presencia de Zn complica el proceso de sinterización, puesto que altas temperaturas o largos tiempos de sinterizado pueden provocar la volatilización del Zn con el consiguiente cambio en la estequiometría del material²¹. Para conseguir altas densidades sin que haya pérdidas puede bajarse la temperatura de sinterización en atmósfera inerte o bien, utilizar altas temperaturas en atmósfera de oxígeno. Pero lo más habitual en la industria es sinterizarlas en aire jugando con la temperatura y el tiempo de sinterización evitando que ocurran pérdidas²².

Durante la sinterización de las ferritas es posible la utilización de diferentes aditivos de manera que puedan actuar en diferentes sentidos, ya sea creando una fase líquida transitoria que mejore la sinterabilidad, aumentando el tamaño de grano, así como la permeabilidad e incluso disminuyendo la temperatura de sinterización. Los principales aditivos utilizados en la fabricación y sinterización de las ferritas se muestran en la Tabla 2 junto con el efecto que provocan.

Tabla 2. Aditivos utilizados en las ferritas y el efecto durante el sinterizado

Tipo de Ferrita	Agente	Efecto	Referencia
NiCuZn	Bi ₂ O ₃	Modifica la microestructura, permeabilidad y aumento de la densidad	23
NiZn	CuO, V ₂ O ₅	↓ T _{Sinterización}	24
NiCuZn	PbO*SiO ₂ PbO*B ₂ O ₃	↓ T _{Sinterización} , ↑ densidad y μ.	25
NiCuZn	Ag	↓ T _{Sinterización}	26
NiZn	Cu	Modifica densidad, B _s , T _c , resistividad, μ _i	27, 28

1.2 Tecnología de Moldeo por Inyección de Polvos

1.2.1 Definición y antecedentes.

La tecnología de moldeo por inyección de polvos o PIM (del inglés *Powder Injection Moulding*) combina dos técnicas de procesamiento ampliamente utilizadas como son la inyección de plásticos y la tecnología de polvos tradicionales. Combinando las ventajas de ambas técnicas, el PIM permite obtener piezas geométricamente complicadas con las propiedades finales de los materiales metálicos y cerámicos²⁹. Por sus características, esta tecnología se hace especialmente interesante cuando se quieren obtener piezas de geometría muy compleja y pequeñas que sería complicado o muy costoso fabricar mediante las técnicas convencionales.

El proceso consiste en mezclar un sistema ligante polimérico con un polvo, ya sea este metálico o cerámico, de pequeño tamaño y que suele estar en una proporción en volumen entre el 50% y 75% de la mezcla, que se denomina *feedstock*. La carga en polvo suele ser inferior en los materiales cerámicos frente a los metálicos. Después de

obtener la forma deseada mediante la inyección de dicha mezcla, el sistema polimérico se elimina y la pieza se sinteriza de igual manera sucede en la pulvimetalurgia convencional.

El origen de esta tecnología se remonta a finales de 1920, siendo su primera aplicación industrial llevada a cabo en materiales cerámicos por la compañía Parmatech en Estados Unidos para la obtención de los cuerpos de las bujías³⁰. La concesión en 1929 y 1933 de dos patentes en el Reino Unido^{31,32} junto con el crecimiento de la industria del automóvil en Estados Unidos para el que se necesitaban un gran número de bujías, las cuales tenían una geometría relativamente compleja, provocó un importante desarrollo de esta tecnología durante la primera mitad del siglo XX.

En 1950 y 1960 la tecnología siguió evolucionando en Alemania, Inglaterra, Japón y Estados Unidos, esta vez el interés se centraba en los tipos de sistema ligante, su reología y la precisión dimensional alcanzada en piezas refractarias, aislantes de bujías y algunos objetos de porcelana^{33,34}. En 1979 esta técnica se hizo más popular tras la fabricación de piezas para aviones y cohetes con la obtención de dos premios, uno por la producción de un tornillo sellante para aviones de aerolíneas comerciales y otro por la cámara de propulsión para el motor de un cohete espacial³⁵.

A pesar de las ventajas y la amplia variedad de materiales en los que se ha utilizado el moldeo por inyección de polvos como técnicas alternativa a la fabricación, apenas existen unas pocas referencias en la bibliografía sobre la inyección de ferritas usando principalmente las de tipo MnZn y hexaferritas^{36,37,38,39}.

1.2.2 Etapas del proceso.

Las etapas para la obtención de piezas por PIM se presentan de forma esquemática en la Fig. 5. En primer lugar es necesario seleccionar las materias primas

adecuadas, es decir, un polvo y un sistema ligante que cumplan unas determinadas condiciones para su uso en esta tecnología. Posteriormente, ambos compuestos son mezclados y granulados hasta obtener un *feedstock* homogéneo. Dicho *feedstock* debe tener unas determinadas condiciones reológicas que permitan llevar a cabo con éxito su posterior inyección. Una vez obtenida la mezcla adecuada, esta se inyecta de manera análoga a como sucede en el caso de la inyección de plásticos, dando lugar a la denominada *pieza en verde*. Posteriormente, se procede a la eliminación del sistema ligante (“*debinding*”), siendo la eliminación térmica la técnica más empleada. La pieza con una forma cercana a la final pero que solo consta de polvo se denomina *pieza en marrón*. Por último, como sucede en la pulvimetalurgia tradicional, es necesario realizar un tratamiento térmico de sinterización para que la pieza final densifique alcanzando las propiedades deseadas.

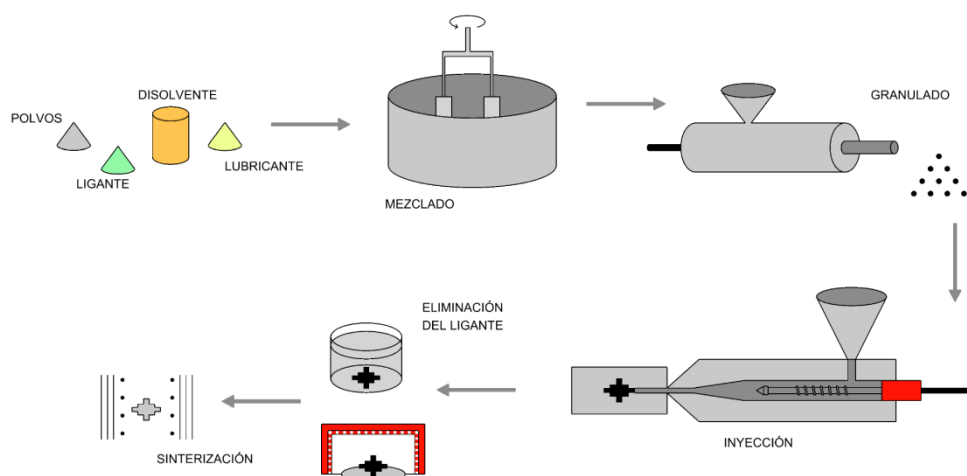


Fig. 5 Esquema del proceso PIM

1.2.2.1 Materiales Primas

Tanto el polvo como el sistema ligante, así como su interacción entre ellos determinarán las propiedades, no solo de la mezcla, sino de la pieza final, por lo que su elección es de vital importancia.

A. Polvo.

Para que un polvo sea adecuado para su inyección deben tenerse en cuenta diversos factores como el tamaño de partícula, la morfología, la distribución del tamaño de partícula y otros aspectos como el área superficial, la composición química y los posibles recubrimientos, etc.

El tamaño de partícula debe ser pequeño para que durante el proceso de inyección se minimicen los defectos, retenga mejor la forma de la pieza una vez eliminado el sistema ligante y favorezca la sinterización debido a una alta energía libre superficial. Sin embargo, un tamaño de polvo muy fino dificulta la extracción de ligante durante el proceso de *debinding* y tienden a formar aglomerados. Normalmente, en la tecnología PIM, el tamaño de polvo utilizado no excede las 20 μm . Junto con el tamaño de partícula, la morfología es un factor muy importante para el éxito del proceso, puesto que partículas esféricas permiten obtener una menor viscosidad junto con una mayor densidad de empaquetamiento. Durante el proceso de sinterización, la morfología esférica de las partículas también permite una mayor interacción entre las partículas al tener una mayor relación superficie-volumen. Por contra, partículas esféricas presentan una importante fragilidad cuando se elimina el sistema ligante de la pieza⁴⁰.

Con respecto a la distribución granulométrica, lo más recomendable es que la distribución sea amplia permitiendo una alta densidad de empaquetamiento, menores contracciones durante el sinterizado y mayor fluidez de la mezcla. Distribuciones bimodales son muy recomendables para esta tecnología. Sin embargo, una distribución amplia puede provocar una microestructura heterogénea, una menor velocidad de eliminación del ligante y tiene una mayor tendencia a la segregación. También es necesario que el polvo seleccionado no tenga huecos internos, posea una superficie limpia, tenga bajo riesgo de explosión, toxicidad e inflamación, de manera que permita realizar el proceso PIM con éxito y en unas condiciones adecuadas. En la Tabla 3 se puede observar un resumen de las ventajas y desventajas de las principales características de los polvos utilizados para PIM.

Es habitual, especialmente en el caso de polvos cerámicos, la utilización de agentes acoplantes, lubricantes o modificadores de la superficie del polvo que mejoran la mojabilidad por efectos estéricos y además reducen la viscosidad de las mezclas. El ácido esteárico^{41,42,43} es sin duda el más utilizado en polvos para su inyección pero también se ha comprobado el efecto de otros ácidos grasos⁴⁴ y agentes acoplantes como silanos⁴⁵ y titanatos⁴⁶.

Tabla 3. Efecto de las características del polvo en el proceso de moldeo por inyección.

<i>Características del polvo</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Tamaño partícula pequeño	Rápida sinterización Menores defectos de inyección Mejor retención de la forma	Eliminación más lenta Mayor coste Más contracción Mayor viscosidad Más aglomeración Más contaminación
Morfología esférica	Mayor densidad de empaquetamiento Menor viscosidad mezcla Mayor fluidez	Menor resistencia Hundimiento en la eliminación Mayor coste
Amplia distribución	Mayor densidad de empaquetamiento Menor contracción durante la sinterización	Microestructura heterogénea Eliminación lenta Más tendencia a la segregación

B. Sistema ligante

El sistema ligante constituye el vehículo orgánico que aporta fluidez a la mezcla polvo-ligante y permitirá el conformado mediante moldeo por inyección de polvo, asimismo servirá de cohesión a las partículas de polvo en la fase previa a la

sinterización⁴⁷. El ligante que se escoja va a influir, mayoritariamente, en las propiedades de flujo de la mezcla durante el inyectado, aunque también en otras fases como la eliminación y en la precisión dimensional de la pieza final.

Tabla 4. Características de un sistema ligante ideal.

Categoría	Propiedad
Características de flujo	Viscosidad $< 100 \text{ Pa.s}$ (100 s^{-1}) a la $T_{\text{inyección}}$ Pequeña variación de viscosidad con T durante la inyección Rápida variación de viscosidad en el enfriamiento Confiera rigidez y resistencia a la pieza en verde
Interacción con el polvo	Bajo ángulo de contacto Adherencia al polvo Químicamente pasivo Térmicamente estable durante el mezclado e inyección
Eliminación	Multicomponente con características diferentes Descomposición no corrosiva y no tóxica Bajo contenido en cenizas y metales $T_{\text{descomposición}} > T_{\text{mezcla}}, T_{\text{inyección}}$ $T_{\text{descomposición}} < T_{\text{sinterización}}$ Eliminación total antes de que sinterice el polvo
Fabricación	Barato y fácil de obtener Medioambientalmente seguro Larga vida de almacenaje, sin compuestos volátiles Ausencia de absorción de agua. Reciclable Altamente lubricante Alta resistencia y dureza Alta conductividad térmica Bajo coeficiente de expansión térmica Soluble en disolvente comunes

El primer requerimiento del ligante es que aporte al *feedstock* una viscosidad adecuada para permitir su inyección dentro de la cavidad del molde. Si la viscosidad de

la mezcla es excesivamente grande, el llenado del molde no será completo, mientras que una viscosidad baja produce segregaciones de polvo debido a un llenado no uniforme^{48,49}. La adición de polvo al sistema ligante provoca un aumento de la viscosidad entre 10 y 10.000 veces y esta no debe superar 1000 Pa.s durante la inyección⁴⁰, por lo que el sistema ligante debe tener entre 10 y 100 Pa.s a una velocidad de cizalla 100 s^{-1} .

Habitualmente el sistema ligante utilizado es multicomponente, de manera que cada polímero presente aporta diferentes propiedades a la mezcla final. El componente mayoritario aporta rigidez a la pieza en verde para su manipulación y posee el mayor punto de fusión. Otros compuestos poliméricos son añadidos para disminuir la densidad como es el caso de las ceras, para mejorar la interacción polvo-polímero como el ácido esteárico,...

La clasificación más habitual de los sistemas ligantes en base al componente mayoritario, es la que sigue²⁹:

✓ **Polímeros termoplásticos**

Estos sistemas ligantes son los más habituales en la tecnología PIM y fueron los primeros en desarrollarse por su facilidad para ser inyectados al fundir y por su reciclabilidad. Sin embargo, es preciso combinarlos con diferentes fracciones de ceras y otros agentes que disminuyen su viscosidad y permiten una mejor eliminación. El polietileno^{50,51,52}, polipropileno^{37,41}, polimetacrilato⁵³ y los poliacetales son algunos de los polímeros más usados.

✓ **Polímeros termoestables**

Al contrario que los termoplásticos, los polímeros termoestables son líquidos a temperatura ambiente y durante el proceso de curado se entrecruzan sus cadenas, endurecen y rigidizan dando consistencia a la pieza. Debido a las características

especiales de estos polímeros se han utilizado con éxito procesos de conformado a baja presión^{54,55} o en conformados alternativos a la inyección^{56,57,58}. Entre sus principales ventajas hay que destacar que durante el proceso de eliminación no funden lo que aporta una gran capacidad de retención de la forma y suelen presentar una mayor resistencia en verde que los ligantes termoplásticos por la reacción de entrecruzamientos que tiene lugar en su estructura, sin embargo, la no reciclabilidad es su principal inconveniente para su uso industrial.

✓ **Sistemas basados en geles**

Ciertos tipos de polímeros como los polisacáridos, poli-amonoácidos y derivados de la celulosa al interaccionar con moléculas de agua y a través de la formación de puentes de hidrógeno forman geles. La reacción de gelificación se extiende por todo el fluido permitiendo obtener piezas en verde muy resistentes. A diferencia de los polímeros termoplásticos, durante los procesos de calentamiento incluso aumenta la resistencia del gel, hasta que comienza su proceso de descomposición.

✓ **Solubles en agua**

Suelen contener algún tipo de cera y la extracción se lleva a cabo por sublimación del agua congelada para evitar distorsiones. Dentro de este grupo también se añaden los ligantes con un elevado contenido en polímeros solubles en agua como el polietilenglicol y cuyo tratamiento previo a la eliminación térmica consiste en la disolución parcial del ligante en agua.

✓ **Sistemas inorgánicos**

Son los sistemas menos utilizados para la tecnología PIM. Consisten en incluir altas cantidades de silicato de sodio en disoluciones acuosas. Una vez obtenida la solución se baja la temperatura por debajo del punto de congelación del agua para conseguir un vidrio gelatinoso que aporta una gran resistencia a las piezas. Normalmente, la eliminación se realiza por sublimación del agua congelada para evitar distorsiones, aunque es habitual dejar residuos de sílice que perjudican las piezas.

1.2.2.2 Mezcla

Una vez elegidos el polvo y el sistema ligante adecuados para inyectar el siguiente paso es mezclar ambos de forma homogénea para producir el denominado *feedstock*. El productor final de la mezcla debe poseer la carga de polvo adecuada, ser completamente homogéneo (libre de aglomerados) y que su comportamiento reológico permita inyectar la mezcla de manera adecuada.

El proceso de mezclado de los componentes se puede realizar en mezcladoras de tipo sigma para pequeñas cantidades o en extrusoras de doble husillo para su producción en continuo. Este último permite obtener una mezcla con una mayor homogeneidad por alcanzar un mayor esfuerzo de cizalla. En ambos casos la temperatura de mezclado debe ser superior a la temperatura de fusión del ligante con mayor temperatura de fusión para que el proceso de mezclado se realice siempre en estado líquido.

La homogeneidad del *feedstock* es crucial para el éxito del proceso. Para que la mezcla se considere homogénea, esta debe estar libre de aglomerados que pueden dar lugar a gradientes de densidad en la pieza moldeada causando distorsiones, grietas o huecos que conducirán a contracciones no uniformes en la pieza sinterizada⁵⁹. Para la obtención de mezclas homogéneas es necesario tener un importante control de los diversos parámetros de mezclado como son la temperatura, el torque y el tiempo. Existen diversos métodos de cuantificar la homogeneidad de las mezclas, siendo el más habitual por su rapidez y sencillez, la medida del torque durante el proceso de mezclado. En este caso, una mezcla se considerará homogénea cuando el valor del torque permanezca constante a lo largo del tiempo. Otros métodos son la medida de densidad de diferentes porciones de la mezcla, la observación microscópica,...

Como se ha comentado anteriormente, la carga de polvo en la mezcla debe ser óptima para que la mezcla presente unas propiedades reológicas adecuadas. Un exceso de polvo o una cantidad insuficiente de ligante provocarán una mezcla con presencia de

huecos y una viscosidad demasiado alta para ser inyectable. Además, durante la etapa de eliminación, el aire atrapado podría provocar grietas. Por el contrario, si la carga de polvo seleccionada es demasiado baja se puede producir una separación entre el polvo y el ligante, apareciendo defectos durante el proceso de inyección. Durante el proceso de eliminación de ligante es posible que las piezas se deformen más fácilmente obteniendo geometrías con errores o roturas de piezas.

La concentración crítica en volumen de polvo es aquella para la cual las partículas están empaquetadas tanto como es posible sin la presencia de presión externa y todo el espacio entre ellas está ocupado por ligante²⁹. Esta concentración sin embargo es difícilmente inyectable debido a la alta viscosidad de la mezcla. Por ello, la carga óptima es ligeramente inferior a la crítica, tomándose como valores entre un 2 y un 7% inferior la carga óptima con respecto a la crítica. La carga óptima es diferente según se trate de polvos cerámicos o metálicos, siendo el caso de este último mayor (entre 58 y 65% en volumen) que en materiales cerámicos (entre 52 y 58%)²⁹.

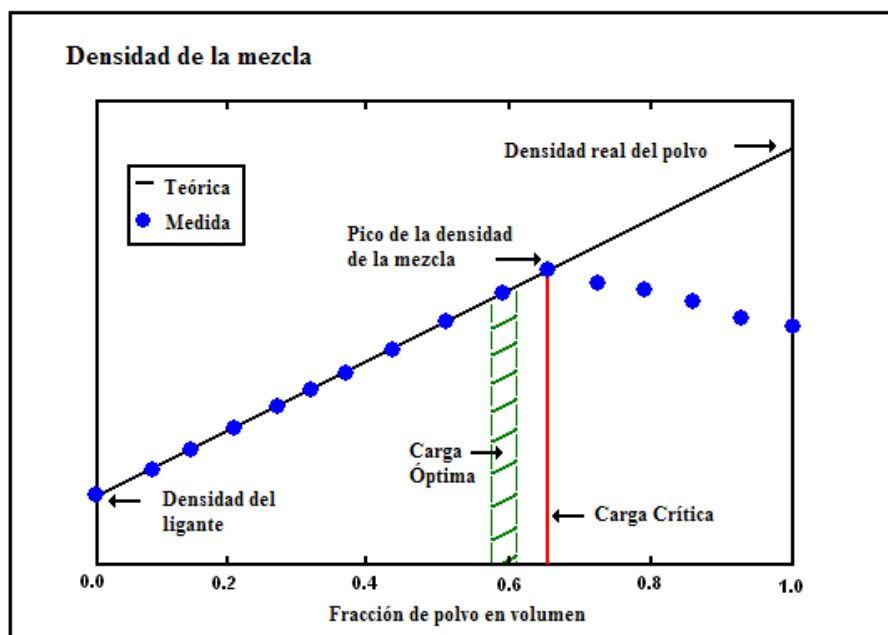


Fig. 6. Curva para evaluar la carga crítica a través de medidas de densidad

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia sometida a un esfuerzo externo⁶⁰ y este es un aspecto muy importante en los procesos de inyección. El *feedstock* no solo debe presentar las características anteriormente comentadas, sino que su comportamiento reológico debe ser adecuado para su inyección. En primer lugar es necesario que la viscosidad de la mezcla dentro de los valores de cizalla que se aplican en la inyección (100 y 1000 s⁻¹) no supere los 1000 Pa.s²⁹. Los polímeros pueden presentar diferentes comportamientos al aplicarles diferentes velocidades de cizalla. Si la viscosidad permanece constante con la velocidad de cizalla el polímero presenta un comportamiento newtoniano, mientras que si aumenta con la cizalla o disminuye el comportamiento sería dilatante o pseudoplástico respectivamente. Este último, el comportamiento pseudoplástico, es el que debe presentar la mezcla para que sea inyectable en la tecnología PIM.

Para analizar la reología de las mezclas se utiliza habitualmente un reómetro, siendo del tipo capilar el más utilizado para las mezclas de polímero-polvo. Mediante este equipamiento es posible representar la viscosidad frente a la velocidad de cizalla, curva que nos permitirá recabar una gran información de utilidad para la mezcla.

Uno de los modelos matemáticos más utilizado que explican el comportamiento de los fluidos es la Ley de Potencias o modelo de Ostwald-De Waele^{61,62}. Según este modelo, la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla en escala doblemente logarítmica se aproxima a una recta en un intervalo determinado de velocidad. Dicha relación viene dada por la siguiente ecuación:

$$\tau = k\gamma^n$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla, γ es la velocidad de cizalla. El coeficiente k es el índice de consistencia del fluido y n es el índice de la ley de potencias. A partir del índice n se puede definir el comportamiento de un fluido. Si el valor de este índice es menor que uno, el fluido presenta un comportamiento pseudoplástico, mientras que si es igual a uno será newtoniano. Finalmente, en el caso de que el valor de este índice sea

mayor que uno el comportamiento será dilatante. El principal inconveniente de este modelo es su limitación a altas y bajas velocidades de cizalla por lo que los valores de k y n son dependientes del intervalo estudiado.

1.2.2.3 Inyección

El proceso de inyección consiste en el calentamiento de la mezcla granulada a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión de la mezcla, forzándolo a fluir hasta el molde mediante un tornillo sin fin, en el cual se enfría adquiriendo la geometría deseada. La pieza obtenida de la inyección del *feedstock* se denomina “pieza en verde”. El proceso de inyección se realiza en inyectoras similares a las utilizadas en la tecnología de plásticos (Fig. 7) con pequeñas diferencias como la existencia recubrimientos en los útiles para contrarrestar la abrasión de la mezcla.

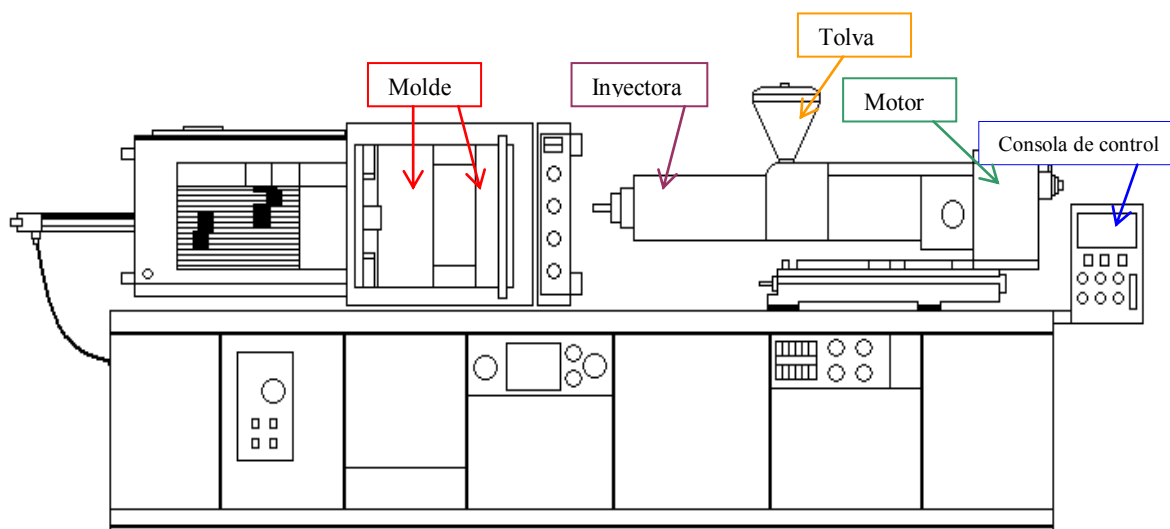


Fig. 7. Máquina inyectora horizontal para la inyección de polvo

Antes de comenzar el proceso de inyección es necesario ajustar diversos parámetros que resultan clave para el control y la optimización del proceso de inyección. Estos son la velocidad y el tiempo de llenado, la temperatura del molde y del cilindro, la presión de inyección de cierre y la post-presión⁶³. Las velocidades de llenado utilizadas suelen ser altas para obtener tiempos de llenado de molde cortos aunque los valores vienen determinados por la viscosidad de la mezcla. Las temperaturas del cilindro deben ir aumentando de manera gradual para que el *feedstock*

fluya adecuadamente, mientras que la temperatura del molde marcará la velocidad de enfriamiento de la pieza. Una vez ajustados dichos parámetros se procede a la inyección de las piezas siguiendo los pasos que se muestran en la Fig. 8 y que podrán ser automatizados.

En primer lugar, desde la posición inicial (a) se cierra el molde y se aproxima la unidad de inyección al bebedero del molde (b). Posteriormente se procede a la inyección de la cavidad del molde por el giro del husillo (c) para, a continuación proceder al mantenimiento de la presión (post-presión) en el molde (d), siendo fundamental para conseguir la geometría deseada. Una vez que la cavidad del molde se encuentra completamente llena de material se comienza a enfriar. En la siguiente etapa la unidad de inyección y el husillo retroceden para recargar material mientras el molde permanece cerrado (e). Por último, se produce la apertura del molde y la expulsión de la pieza por la presión de los eyectores (f).

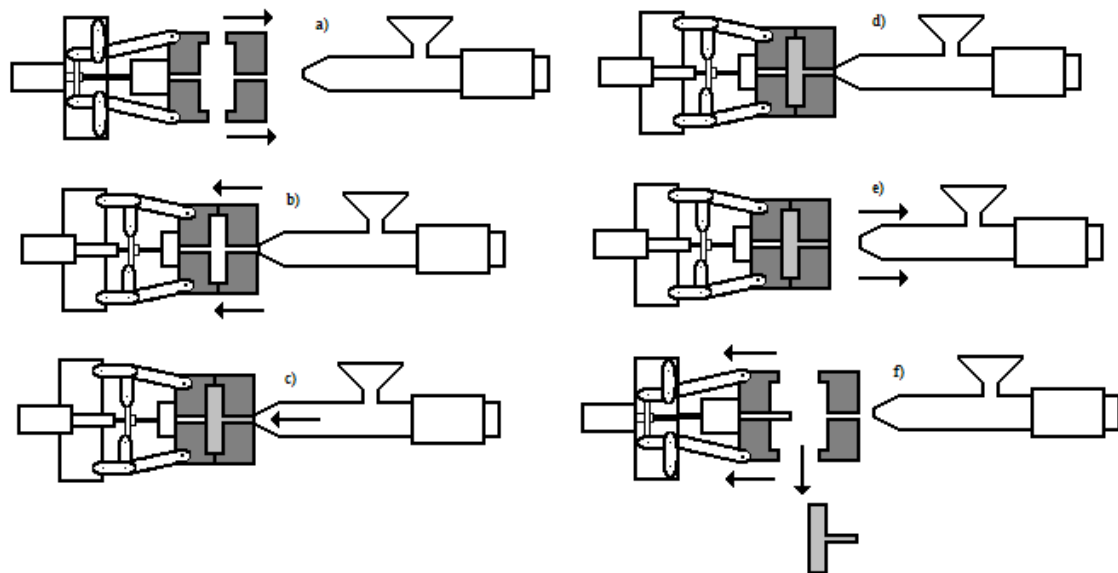


Fig. 8. Esquema del proceso de inyección.

1.2.2.4 Eliminación del ligante (“debinding”)

Durante esta etapa se eliminará por diferentes procesos el sistema ligante utilizado durante la etapa de inyección, de manera que la pieza obtenida (pieza en marrón) apenas tendrá sujeción lo que puede provocar numerosos defectos durante su manipulación. Esta etapa es una de las más delicadas y cruciales del proceso y la que más tiempo consume en la tecnología PIM.

Para establecer las condiciones óptimas de eliminación es posible utilizar diferentes técnicas de análisis de las propiedades térmicas del sistema ligante utilizado. Las principales técnicas usadas son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA). Mediante los datos obtenidos en estas técnicas es posible realizar una primera aproximación del ciclo óptimo de eliminación del ligante, sin embargo es necesario realizar un proceso experimental con el objetivo de alcanzar dicho punto óptimo. Los métodos de eliminación se pueden dividir en 3 tipos, térmica, con disolventes y catalítica, y dependerán de los componentes del sistema ligante.

➤ Eliminación térmica

Esta técnica es una de las más empleadas industrialmente por su simplicidad y la de los equipos involucrados. Consiste en la eliminación del ligante por acción del calor⁶⁴. Al alcanzar temperaturas superiores a las temperaturas de descomposición de los diversos materiales presentes en el sistema ligante, estos se degradan y descomponen saliendo hasta la superficie. Para la realización de este proceso es muy importante la utilización de sistemas multicomponentes que permitan la descomposición gradual de los diferentes polímeros de manera que, en primer lugar se descompone el material con menor peso molecular dando lugar a canales de porosidad. Posteriormente se descompondrán los materiales con mayor peso molecular por los canales abiertos. Este proceso puede ser en atmósfera oxidante, inerte o en vacío, por capilaridad o con altas presiones⁶⁵.

Las piezas a las cuales se les ha eliminado el ligante después del proceso de *debinding* se les denomina “piezas en marrón”. En los proceso de eliminación térmica el control de la velocidad de calentamiento es esencial para obtener unas piezas libres de defectos, puesto que una velocidad inadecuadamente alta puede provocar ampollas, grietas, hundimientos o derrumbes. También se han desarrollado diferentes modelos matemáticos para describir la descomposición y eliminación del sistema ligante con el objetivo de mejorar esta etapa^{66,67}.

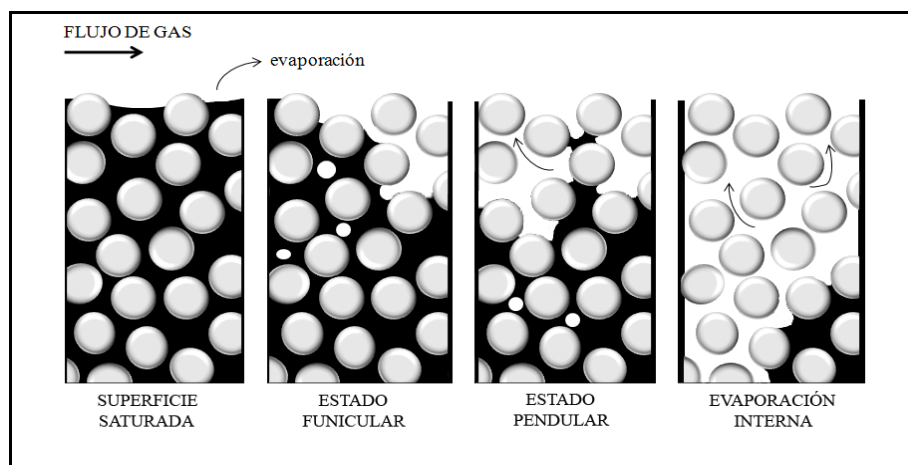


Fig. 9. Etapas del mecanismo de eliminación térmica.

Durante la eliminación térmica, el compacto atraviesa varios estados en los que la porosidad se va incrementando como puede verse en la Fig. 9. Inicialmente se crea una porosidad superficial en la que los poros no están interconectados. A este estado de porosidad inicial se le denomina estado capilar. A continuación, la presión crece desde la zona de descomposición del ligante hacia el centro produciendo un progreso en la eliminación en el que empieza a aumentar la porosidad y los poros permanecen interconectados, a este estado se denomina funicular. Finalmente el ligante restante forma anillos alrededor de las partículas de polvo que las mantiene unidas, a este estado se denomina estado pendular y marca el fin de la etapa de eliminación.

Con la finalidad de reducir los tiempos de eliminación se aplica en ocasiones una variante denominada *wick debinding*, que consiste en la extracción por capilaridad de algunos de los constituyentes del ligante^{68,69}. Esta técnica consiste en la aplicación de un ciclo térmico sobre las piezas que se encuentran recubiertas de una fina capa de polvo inerte de pequeño tamaño, generalmente alúmina. Este polvo tiende a adsorber por capilaridad los componentes del ligante que se encuentran en estado fundido durante el tratamiento.

➤ **Eliminación por disolventes**

Consiste en la utilización de disolventes para la extracción de aquel componente o componentes del ligante solubles en ellos. Este método suele utilizarse como primera fase del proceso de eliminación del ligante para posteriormente eliminar la parte no soluble mediante procesos térmicos. Con ello se consigue disminuir el tiempo del proceso de eliminación térmica y mejorar el control dimensional. La solubilización puede producirse durante la inmersión de la pieza en el disolvente, exponiendo las piezas al vapor del disolvente⁷⁰ o calentando y aplicando la presión necesaria para tener el disolvente en estado supercrítico, donde líquido y vapor son indistinguibles⁷¹. Las principales desventajas que presenta este método son la toxicidad de los disolventes y la dificultad de la manipulación de las piezas del baño al horno para su posterior sinterización. Algunos autores han estudiado las diferentes variables que afectan al proceso de eliminación con disolvente mediante modelos de difusión y estableciendo el coeficiente de difusión del proceso en función de la temperatura y del disolvente utilizado^{72,73,74}.

➤ **Eliminación Catalítica**

Este método es una combinación del tratamiento térmico y la eliminación por disolventes⁷⁵. Consiste en un tratamiento térmico a relativamente baja temperatura que, en presencia de un ácido en forma de gas, provoca la despolimerización del sistema ligante. Se utiliza en sistemas ligantes basados en poliacetales⁷⁶ utilizando como ácidos

el nítrico y el oxálico que cataliza la despolimerización de los poliacetales produciendo formaldehído. La ventaja principal de este método es que el sistema polimérico no funde, sino que pasa del estado sólido al estado gaseoso lo que reduce considerablemente los tiempos de eliminación y asegura la retención de la geometría de la pieza⁷⁷.

1.2.2.5 Sinterización

La sinterización es el tratamiento térmico del compacto a una temperatura inferior a la de fusión para incrementar la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas. La principal fuerza impulsora del proceso de sinterización es la reducción de la energía libre superficial de las partículas. Esto puede ocurrir de dos maneras: mediante la reducción del área superficial a través de un aumento del tamaño promedio de partícula, en cuyo caso se produce un crecimiento de grano y mediante la eliminación de las interfases sólido-vapor y la creación de un área de borde de grano, seguido de un crecimiento de grano, en cuyo caso se produce una densificación.

El proceso de sinterización de piezas por vía PIM no difiere excesivamente del mismo proceso en piezas obtenidas por otras técnicas de conformado convencionales. Sin embargo, hay aspectos importantes como son la morfología del polvo o la carga en la mezcla que van a modificar la contracción y la densificación del material, y por lo tanto, las propiedades finales.

Las etapas en las que se puede dividir la sinterización, considerando un modelo de sinterización en fase sólida y de partículas esféricas son:

- ✓ Etapa inicial: Durante esta primera etapa se incrementa el área de contacto entre las partículas mediante el crecimiento de cuellos, creándose una estructura porosa interconectada. Se produce un ligero incremento de la densidad relativa.

- ✓ Etapa intermedia: Las uniones crecen formando fronteras de grano y disminuye el tamaño de los poros. Tiene también lugar el aislamiento de algunos poros siendo durante esta etapa cuando se produce un mayor aumento de la densidad.
- ✓ Etapa final: En esta etapa se produce el redondeo de los poros. La aparición de poros aislados es un indicativo de que la fase final de la sinterización ha empezado y la densificación se ralentiza^{78,79}.

En el proceso de sinterización pueden describirse 6 mecanismos de transporte de masa⁸⁰, 3 de ellos son a través de la superficie y otros 3 en volumen. Los mecanismos superficiales son difusión superficial, evaporación-condensación 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. La sinterización se verá tanto más activada cuantos más mecanismos de los posibles estén actuando.

Aunque, tras la sinterización las piezas obtenidas mediante PIM suelen estar listas para la aplicación deseada, en algunos casos se pueden someter a operaciones finales para conseguir las propiedades requeridas⁴¹:

- ✓ Tratamientos térmicos que modifican la microestructura y las propiedades finales como, por ejemplo, el aumento de la dureza o resistencia.
- ✓ Eliminar marcas del procesado puliendo las superficies.

1.2.3 Comparación de la tecnología PIM con otras técnicas de conformado

La tecnología PIM es un proceso de conformado que permite fabricar objetos discretos con geometrías 3D. La viabilidad de su aplicación deberá estudiarse por comparación con las técnicas que puedan competir con ella, viendo cuáles pueden

conformar el componente de geometría y propiedades deseadas y a continuación estimar la rentabilidad económica para la producción prevista⁸¹. Los principales métodos de conformado de materiales cerámicos con las que puede competir el PIM (CIM en el caso del uso de polvos cerámicos) son las siguientes:

- Procesado por compactación uniaxial, CIP (compactación isostática en frío), HIP (compactación isostática en caliente).
- Procesos de fundición: *Tape Casting* y *Slip Casting*.
- Procesos de extrusión.

En la Fig. 10 se muestra cual sería el método más rentable en función de la complejidad y número de piezas para el caso de materiales cerámicos.

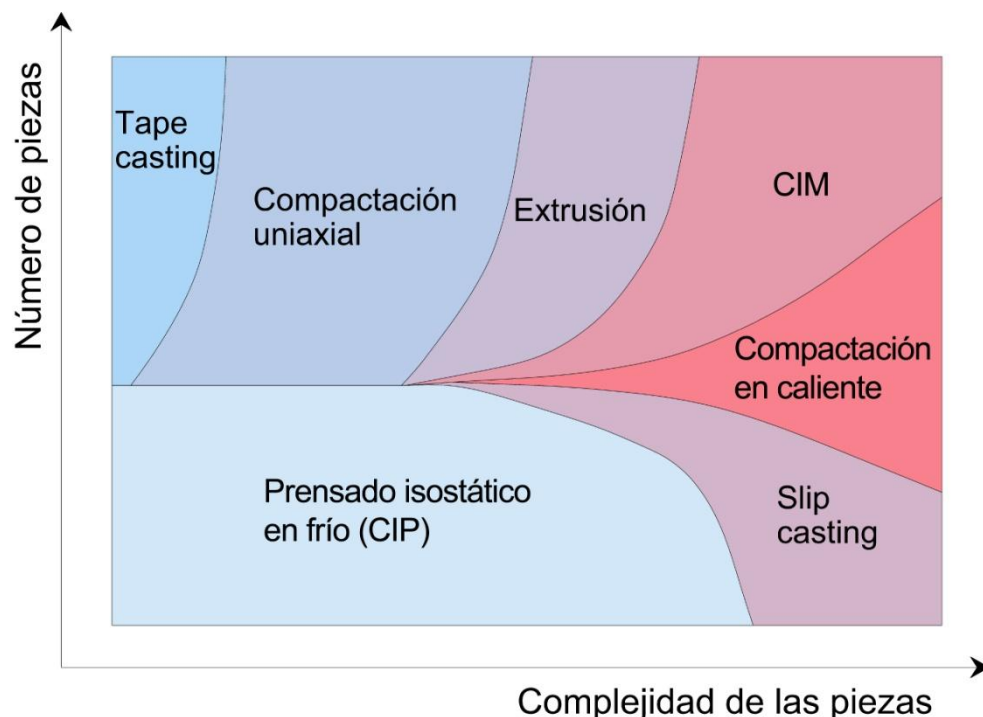


Fig. 10. Producción rentable para las distintas técnicas en función de la complejidad para materiales cerámicos⁸².

Las técnicas de compactación están establecidas desde hace mucho tiempo y tienen aplicación en un gran número de materiales. Sin embargo, están limitadas a geometrías no muy complejas y debido al conformado en una dirección, existe un gradiente de densidad en la pieza prensada. Esto contrasta con el CIM, ya que el moldeo es uniforme. Además, se utilizan presiones mucho menores, en la compactación se puede llegar a 800 MPa mientras que en CIM se utilizan presiones de apenas 60 MPa como máximo. Al no haber gradientes de densidad la contracción es uniforme durante la sinterización y las densidades suelen ser superiores a las obtenidas por PM convencional.

Cuando la geometría es sencilla, el prensado isostático en frío (CIP en sus siglas en inglés) es el método más adecuado si se trata de pocas piezas, pero si la tirada es muy grande la pulvimetalurgia tradicional (PM) es más rentable. En el caso geometrías complejas el “*Slip casting*” es más rentable en tiradas de producción pequeñas, mientras que si la producción es grande el moldeo por inyección de polvos se presenta como la mejor alternativa. Estas son unas tendencias generales, pero para cada diseño y cada caso concreto, habría que hacer un estudio pormenorizado de la rentabilidad de cada proceso.

La tecnología CIM destaca en muchos aspectos frente a otras técnicas: diversidad de materiales, resistencia final, un intervalo de tamaños relativamente grande y excelente productividad. Supera las limitaciones geométricas de la compactación de polvo convencional, el costoso mecanizado, el límite de productividad de la compactación isostática o del moldeo a la cera perdida, y los defectos, acabado superficial y limitaciones de las tolerancias de los procesos de colada. Así, el CIM es la mejor opción para la fabricación de componentes complejos, pequeños, especialmente aquellos que podrían requerir múltiples ensamblajes u operaciones posteriores mediante otras vías de conformado.

1.3 Sinterización Solar

En las últimas décadas, especialmente a partir de la crisis del petróleo de 1973, la utilización de la energía solar como fuente primaria cobró una especial relevancia. Mediante la concentración de la radiación solar es posible obtener una fuente de energía ecológica, potente e inagotable. Esta energía puede ser utilizada para muy diversos usos como la detoxificación de aguas contaminadas, desalinización de agua marina, generación de electricidad mediante diversas técnicas (campo de colectores cilíndrico-parabólicos, campo de torre y helióstatos...) y horno solar⁸³. En este último caso, el horno solar alcanza los más altos niveles energéticos que se pueden obtener con un sistema solar de concentración, habiéndose conseguido concentraciones por encima de 10.000 soles. Su campo de aplicación comprende principalmente los ensayos de materiales, pudiendo realizar procesos de sinterizado como tratamientos térmicos en diversos materiales^{84,85}, y experimentos de química solar mediante receptores asociados a reactores químicos⁸³. Determinados estudios han demostrado la versatilidad de este tipo de hornos para la sinterización de muy diversos materiales tales como óxidos cerámicos (alúmina,...)⁸⁶, cerámicos no-oxídicos (Si_3N_4 , TiC_x)^{87,88}, materiales compuestos como alúmina-magnesia⁸⁹ y diversos metales como el cobre⁹⁰.

Utilizando la energía solar también es posible realizar tratamientos superficiales en materiales con un equipamiento más sencillo que el horno solar como son las lentes de Fresnel. Mediante este equipamiento se han probado tratamiento para el endurecimiento de diversos tipos de acero^{91,92} así como para otros materiales⁹³.

1.3.1 Esquema de funcionamiento.

El esquema del funcionamiento del horno solar que se explica a continuación, está basado en el existente en la Plataforma Solar de Almería perteneciente al CIEMAT, lugar donde se realizó el proceso experimental concerniente al sinterizado solar de las ferritas Ni-Zn.

El sistema del horno solar consta esencialmente de un heliostato plano de seguimiento solar continuo (Fig. 11), un concentrador de espejos parabólicos (Fig. 12), un atenuador (*shutter*) y una zona de ensayos localizada en el centro del foco del concentrador parabólico. El heliostato refleja los rayos solares paralelos y horizontales y los redirige hacia el eje óptico del concentrador parabólico, siendo sus facetas completamente planas y de alta reflectividad, pues no trata de concentrar el haz de luz proveniente del sol sino únicamente de redirigirlo. Un atenuador de flujo situado entre el colector y el heliostato regula, de manera manual, la cantidad de luz incidente con lo que permite un control de diversos parámetros como son la temperatura, la velocidad de calentamiento y de enfriamiento,...⁹⁴. Finalmente, el disco parabólico concentra el haz de luz sobre la mesa de ensayo en la cual se encuentran las muestras a tratar.



Fig. 11 Helióstato en la Plataforma Solar de Almería frente al edificio que alberga el concentrado parabólico

El disco concentrador es el componente principal del horno solar. Concentra la luz incidente proveniente del helióstato, multiplicando la energía radiante en la zona

focal. Sus propiedades ópticas afectan especialmente a la distribución de flujo en el foco. La superficie parabólica se consigue con el uso de facetas de curvatura esférica, distribuidas según cinco radios de curvatura distintos en función de su distancia al foco.



Fig. 12 Concentrador parabólico en la Plataforma Solar de Almería

Por último, la mesa de ensayo consta de un equipo mecánico para poder desplazarse a lo largo de las 3 direcciones con el objetivo de posicionarse en el centro del haz con una precisión de 1 mm. La mesa también dispone del equipo necesario para realizar los ensayos necesarios en diferentes atmósferas, así como de diversos medidores de temperatura como son termopares en la base del horno, una cámara infrarroja y un pirómetro que permitirá tener un control exhaustivo de la temperatura en cualquier punto del horno desde la mesa de control.

Los parámetros técnicos básicos del horno solar de la Plataforma Solar de Almería (SF-60) se muestran en la Tabla 5⁸³. La potencia total y el flujo máximo varían en función de la irradiancia la cual varía a lo largo del día y del año así como de las condiciones meteorológicas presentes durante los ensayos.

Tabla 5 Parámetros básicos del horno solar

Heliostatos de superficie plana	Consta de 28 facetas planas con una superficie total de 160 m ² . Reflectividad 90%
Atenuador	Consta de 30 tablas colocadas en dos columnas con una superficie de 11,5x11,2 m
Concentrador Parabólico	Compuesto por 89 facetas esféricas tipo sándwich (1,21x0,91 m cada una). Área total reflectante de 98,5 m ² . Reflectividad 94%
Zona de ensayos	0,6x0,7 m. La muestras se encuentran bajo la zona focal
Principales características del horno solar para una potencia del 100% y una insolación normalizada de 1000 W/m ²	Flujo Máximo: 3051 W/m ² . Potencia Total: 60 kW Diámetro del foco (90%): 13 cm
Cámara de atmosfera controlable	Equipado con una bomba rotatoria para el flujo de diversos gases o vacío.

1.3.2 Ventajas y desventajas de la sinterización solar

El sinterizado de materiales mediante energía solar concentrada presenta un gran número de ventajas frente a otras técnicas tradicionales de sinterización. En primer lugar, una de las principales ventajas que presenta la sinterización en este tipo de horno frente a los eléctricos convencionales es la velocidad de calentamiento. Mientras que en hornos tradicionales las velocidades de calentamiento pueden alcanzar 10°C/min y mucho menores durante el enfriamiento por la inercia térmica, mediante el horno solar se pueden alcanzar 300°C/min⁹⁵. Utilizando mayores velocidades de calentamiento y enfriamiento y tiempos de sinterizados menores con respecto a los utilizados en hornos eléctricos, es posible alcanzar una mayor densificación en las muestras a la misma temperatura⁸⁶. Debido a que los tiempos de sinterizados utilizados en los hornos solares son menores, las microestructuras obtenidas presentan un tamaño de grano menor con

respecto a muestras sinterizadas en hornos tradicionales y junto con una menor porosidad^{86,95}.

Dependiendo de la absorbancia del material, la temperatura máxima que alcanzan durante la sinterización puede variar, siendo la máxima registrada para la alúmina de 1780°C⁸⁶. Esta temperatura podría ser superior en el caso de tratarse de materiales más oscuros pues el calentamiento de la muestra se produce por radiación. Sin embargo, debido a la capacidad del horno de alcanzar una densidad de flujo superior a 1000 W/cm² es posible alcanzar, en teoría, una temperatura de 3500°C sobre un cuerpo negro. Al igual que en ciclos tradicionales de sinterizado es posible utilizar diversas atmósferas desde aire, nitrógeno, argón o vacío e incluso realizar un tratamiento térmico con diferentes atmósferas a lo largo del proceso.

Debido a la capacidad de aplicar toda la potencia de radiación del horno de manera casi instantánea es posible la utilización de dicho horno para la realización de ensayos de choque térmico en materiales, especialmente destinados a la industria aeroespacial. Por ello, el horno solar no solo tiene utilidad para la realización de tratamientos térmicos, sino también para la realización de ensayos que de otra forma serían muy complicados.

La principal desventaja de la sinterización solar reside en la dependencia de las condiciones ambientales, puesto que no solo es necesario contar con radiación solar constante a lo largo del proceso de sinterizado, sino también una ausencia de viento que provoque problemas en los heliostatos. Esto origina que el número de emplazamientos posibles para la instalación de estos hornos sea muy limitado y su disponibilidad no sea del 100%. Otro de los principales inconvenientes es la limitada área efectiva. El flujo en el foco tiene una distribución gaussiana (Fig. 13 derecha), lo que limita enormemente el área efectiva. Sin embargo, esta limitación puede ser reducida con la utilización de un

reconcentrador que permite cambiar la distribución aumentando el área efectiva de sinterizado (Fig. 13 izquierda).

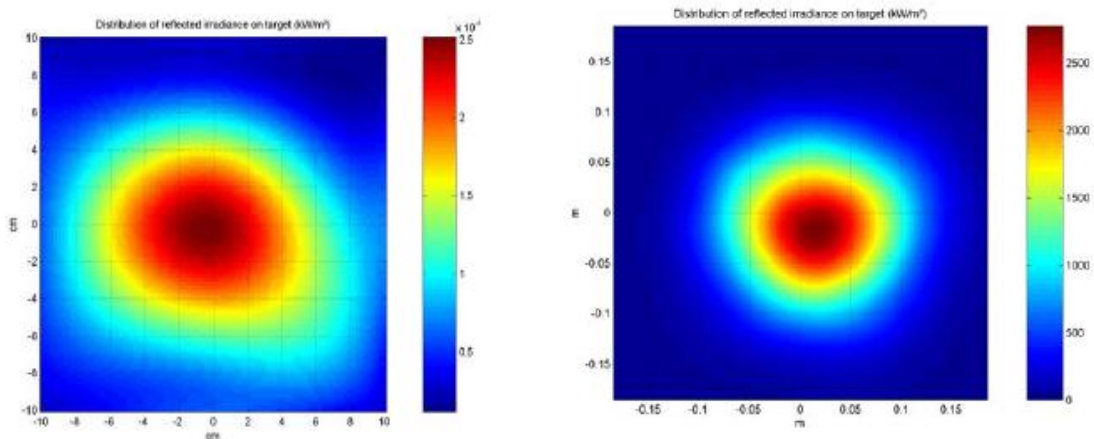


Fig. 13 Flujo en el centro del foco con (izquierda) y sin reconcentrador (derecha) obtenido a partir de una campaña real de medidas de flujo en el horno solar de la Plataforma Solar de Almería.

Por último, debido a que la transferencia de calor se realiza por radiación es posible realizar tratamientos superficiales, sin embargo, en la sinterización de piezas de elevado espesor se puede dar el caso de un gradiente de sinterizado a lo largo de la dirección de la radiación, por lo que sería necesario incrementar el tiempo de sinterizado en materiales con esta problemática.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ “The International Electrotechnical Vocabulary”, International Electrotechnical Commission, 50 (221) ítem 221-01017, Genova (1998).
- ² S. Hispert, “Genetische und konstitutive Zusammenhänge in den magnetische Eigenschafte bei Ferriten und Eisenoxyden”, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 42 (1909) 2248.
- ³ H. Forestier, “Transformations magnétiques du sesquioxide de fer, de ses solutions solides et des ses combinaisons ferromagnétiques”, Ann.Chim.Xe Serie IX (1928) 316.
- ⁴ V. Kato, “Permanent oxide magnet and its characteristics”, J. Instn. Elect. Engrs. Japan, 53 (1933) 408
- ⁵ M. De Vries, K. Boersma “80 years of research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914-1944): The role of the Nat. Lab. At Philips”. Amsterdam University Press. (2005)
- ⁶ L.Neel, “Proprietes Magnetiques des Ferrites-Ferrimagnetisme et Antiferromagnetisme”, Annales de Physique 3(2), (1948) 137-198.
- ⁷ R. Valenzuela, “Magnetic Ceramics”, Cambridge University Press, New York (1994).
- ⁸ A. Goldman “Modern Ferrite Technology”, Ferrite Technology Worlwide, Inc. Van Nostrand Reinhold, (1990).
- ⁹ W. H. Bragg. “The structure of Magnetite and the Spinels” Nature (1915) 95,561
- ¹⁰ A. K. M. Akther Hossain, S. T. Mahmud, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata. “Structural, electrical transport and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 312 (2007) 210-219
- ¹¹ R. A. McCurrie “Ferromagnetic Materials. Structure and Properties” Academic Press Inc, San Diego, USA (1994).
- ¹² C. Lall. “Soft magnetism. Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding” Metal Powder Industries Federation, Princenton, USA, (1992).
- ¹³ A. Verma, R. Chatterjee. “Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by citrate precursor technique” Journal of Magnetism and Magnetic Material. 306 (2006) 313-320
- ¹⁴ S-F. Wang, Y-R. Wang, T. C. K. Yang, C-F Chen, C-A Lu, C-Y Huang. “Densification and magnetic properties of low-fire NiCuZn ferrites” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 220 (2000) 129-138.
- ¹⁵ D. Arcos, R. Valenzuela, M. Vazquez, M. Vallet-Regí “Chemical homogeneity of Nanocrystalline Zn-Mn spinel ferrites obtained by high-energy ball milling” Journal of Solid State Chemistry. 141, 10-16 (1998)
- ¹⁶ T. Krishnaveni, B. R. Kanth, V. S. R. Raju, S. R. Murthy “Fabrication of multilayer chip inductors using Ni-Cu-Zn ferrites” Journal of Alloys and Compounds. 414 (2005) 282-286

-
- ¹⁷ J. L. Snoek. "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc's" *Physica* XIV. 4 (1948) 207
- ¹⁸ J. Fan, F. R. Sale, "Analysis of Power losses in Mn-Zn ferrites by different Processing Routes" *IEEE Transactions on Magnetics*, 32(5) (1996) 4854-4856.
- ¹⁹ Z. Yang, B. Xiao-Ping "The effect of post-heat treatment on structure, magnetic and mechanical properties of the hot isostatic pressed (HIP) Ni-Zn Ferrite" *IEEE Transaction on Magnetic*. Vol. 25 N°5 (1989) 4239-4241.
- ²⁰ Shoji et al. US Patent. Patent No: 7,387,847 B2
- ²¹ L. G. Van Uitert "Dc Resistivity in the Nickel and Nickel Zinc Ferrite System" *The Journal of Chemical Physics*. Volume 23. Number 10. (1955) 1883-1887.
- ²² A. Morell, A. Eranian, B. Peron, P. Beuzelin. "Advances in Ferrites", Vol I, Oxford and IBH Publisching Co., New Delhi, (1989).
- ²³ J. Mürbe, J. Töpfer. "Ni-Cu-Zn ferrites for low temperatures firing: II. Effect of powder morphology and Bi₂O₃ addition on microstructure and permeability". *Journal of electroceramics*. 16 (2006) 199-205
- ²⁴ J. Hu, M. Yan, W. Luo, "Preparation of high-permeability NiZn ferrites at low sintering temperatures" *Physica B*. 368 (2005) 251-260.
- ²⁵ Y. Wang, S. Wang "Liquid phase sintering of NiCuZn ferrite and its magnetic properties". *International Journal of Inorganic Materials*. 3 (2001) 1189-1192.
- ²⁶ T. Nakamura, Y. Okanos, S. Miura, "Interfacial diffusion between Ni-Zn-Cu ferrite and Ag during sintering" *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 1091-1094
- ²⁷ E. Rezlescu, L. Sachelarie, P. D. Popa, N. Relescu, "Effect of substitution of divalent ion son the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me ferrites" *IEEE Transactions on magnetic*, 36 (6) (2000) 2962-2967.
- ²⁸ P. S. Anil Kumar, S. K. Date "Effect of Cu substitution on the magnetic and electrical properties of Ni-Zn ferrite synthesized by soft chemical method" *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 1-7
- ²⁹ R. M. German, A. Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics". *Metal Powder Industries Federation*. Princenton, NJ, USA, (1997).
- ³⁰ K. Schwartzwalder. "Injection Molding of Ceramic Materials" *Ceramic Bulletin*, 28 (1949) 459-461
- ³¹ W. J. Millar. "Improved Machine for the Manufacture of Pottery", U.K. Patent 283151 (1929).
- ³² W. A. Trigos. "Method for Holding Materials" U.K. Patent 400281 (1933)
- ³³ H. W. Hennicke, K. Neuenfeld, "Injection Molding as a shaping method in ceramics" *Ver. Deut. Keram. Ges.*, 45 (1968) 469-473
- ³⁴ R. Bahn, H. Blechschmidt, "Forming of Non-plastic Ceramic Materials by Injection Molding", *Silikat Tech.*, 10 (1959) 442-445.

- ³⁵ P. K. Johnson, "Award Winning Parts Demonstrate P/M Developments", *International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 15 (1979) 323-329.
- ³⁶ N. Murillo, J. González, C. Guraya, M. Gutiérrez, F. J. Seco. "Structural and magnetic properties of sintered Sr-ferrites fabricated by powder injection molding" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 203 (1999) 165-168.
- ³⁷ A. J. Pigram, R. Freer, "The production of Mn-Zn ferrite ceramics by injection moulding" *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 6420-6426
- ³⁸ B. S. Zlatkov, N. S. Mitrovic, M. V. Nikolic, A. M. Maricic, H. Danninger, O. S. Aleksic, E. Halwax. "Properties of MnZn ferrites prepared by powder injection molding technology" *Material Science and Engineering B*. 175 (2010) 217-222
- ³⁹ B. S. Zlatkov, M. V. Nikolic, O. Aleksic, H. Danninger, E. Halwax. "A study of magneto-crystalline alignment barium hexaferrite fabricated by powder injection moulding" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (2009) 330-335
- ⁴⁰ R. M. German. "Powder Injection Molding" Metal Powder Industries Federation. Princenton. NJ, USA (1990)
- ⁴¹ E. Rodriguez 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, Leganés, 2007.
- ⁴² W. J. Tseng, "Influence of surfactant on rheological behaviour of injection-molded alumina suspensions" *Materials Science and Engineering*, A289 (2000) 116-122.
- ⁴³ S. Novak, K. Vidovic, T. Kosmac, "Surface Modification of Alumina Powder for PIM" *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1997) 217-223
- ⁴⁴ P. D. Calverts, S. Torney, R. Pober, "Fish Oil and Triglycerides as Dispersants for Alumina" *American Ceramic Society Bulletin*, 65 (4) (1986) 669-672
- ⁴⁵ J. Takekawua, "Enhancement of Sintering of Injection Molded Ferrous Mixed Powder Compacts by Silane Treatment" *Materials Transactions*, 37 (2) (1999) 157-162
- ⁴⁶ B. Yang, R. M. Randall, "Powder injection molding and infiltration sintering of superfine grain W-Cu", *The international Journal of Powder Metal*, 33 (4) (1997) 55-63
- ⁴⁷ N. H. Loh, S. B. Tor, K. A. Khor, "Production of metal matrix composite part by powder injection molding" *Journal of Materials Processing Technology*, 108 (2001) 398-407.
- ⁴⁸ J. J. Reddy, M. Vijayakumar, "Combined model for prediction of viscosity of powder injection moulding mixes" *Powder Metallurgy*, 44(2) (2001) 128-132
- ⁴⁹ S. H. Ng, J. B. Hull, J. L. Henshall, "Machining of Novel Alumina/cyanoacrylate green ceramic compacts", *Journal of Materials Processing Technology* 175 (1-3) (2006) 299-305.
- ⁵⁰ G. Herranz Sanchez-Cosgalla, "Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basadas en HDPE para el procesamiento de aceros rápidos tipo M2 mediante MIM", Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, (2004)
- ⁵¹ L. A. Dobrzanski, G. Matula, G. Herranz, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba, "Metal injection moulding of HS12-1-5-5 high-speed steel using a PW-HDPE base binder" *Journal of Materials Processing Technology*. 175 (1-3) (2006) 173-178.

- ⁵² C. Karatas, A. Kocer, H. I. Ünal, S. Saritas “Rheological properties of feedstock prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders” *Journal of Materials Processing Technology*, 152 (2004) 77-83.
- ⁵³ M. Davies, H. A. Davies, P. F. Messer, B. Ellis, “The influence of PMMA content on the properties of 316L stainless steel MIM compact” *Journal of Materials Processing Technology*, 113 (2001) 477-481.
- ⁵⁴ S. Walter, D. Suttor, T. Erny, B. Han, P. Greil, “Injection moulding of polysiloxane filler mixtures for oxycarbide ceramic composites” *Journal of the European Ceramic Society*, 16 (4) (1996) 387-393
- ⁵⁵ J. S. Ridgway, J. B. Hull, “Advanced moulding for reactive binders” *Seventh International Scientific Conference*, (1998) 447-450.
- ⁵⁶ E. Rodríguez-Senín, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba, M. A. París, “Processing of Mn-Zn ferrites using mould casting with acrylic thermosetting binder”, *Powder Metallurgy*, 48 (3) (2005) 233-237
- ⁵⁷ B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, J. M. Torralba, “Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binder” *Journal of Materials Processing Technology*, 119 (2001) 1-6.
- ⁵⁸ A. Várez, J. Portuondo, B. Levenfeld, J. M. Torralba, “Processing of P/M T15 high speed steels by mould casting using thermosetting binders” *Materials Chemistry and Physics*, 67 (2001) 43-48.
- ⁵⁹ R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, S. B. Tor, “Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding”, *Materials Letters*, 46 (2000) 109-114
- ⁶⁰ H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, “An introduction to Rheology”, Elsevier science, B. V., Amsterdam, 1996.
- ⁶¹ W. Ostwald. “Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I” *Kolloid Zeitschrift*, 36 (2) (1925) 99-117
- ⁶² A. De Waele. “The manifestation of interfacial force in dispersed systems” *Journal of American Chemical Society*, 48 (1926) 2760-2765
- ⁶³ J. L. Arazo Urraca, “Manual de Inyectador: Inyección de Termoplásticos”. Plastic Communication, S. L. Barcelona, España 1999
- ⁶⁴ German R. “Theory of thermal debinding” *The international Journal of Powder Metallurgy* 23, 4, (1987) 237-245
- ⁶⁵ H. H. Angermann, O. Van Der Biest, “Removal of low molecular weight components in thermal debinding of MIM compacts” *The International Journal of Powder Metallurgy*, 30 (4) (1994) 445-452
- ⁶⁶ A. C. West, S. J. Combardo, “The role of thermal transport properties on the binder burnout of injection molded ceramics components”, *Chemical Engineering Journal*, 71 (1998) 243-252.
- ⁶⁷ C. K. Hsu, J. S. Lee, K. S. Jaw, “Decomposition of binder from a ceramic injection molding sample” *Thermochimica acta*, 367-368 (2001) 33-338.

- ⁶⁸ H. Zhang, R. German, A. Bose, “Wick debinding distortion of injection molded powder compacts” *The International Journal of Powder Metallurgy* 26, 3, (1990) 217-230
- ⁶⁹ R. Vetter, M. J. Sanders, I. Makewsa-Glabus, L. Zhuang, J. Duszczyk, “Wick-debinding in powder injection molding”. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 30, 1 (1994) 115-124.
- ⁷⁰ B. Zhu, X. Qu, Y. Tao, “Mathematical model for condensed-solvent debinding process of PIM” *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1067-1072
- ⁷¹ T. Chartier, F. Bordet, E. Delhomme, “Extraction of binders from green ceramic bodies by supercritical fluid: influence of the porosity”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1403-1409
- ⁷² M. T. Zaky, “Effect of solvent debinding variables on the shape maintenance of green molded bodies”, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 3397-3402
- ⁷³ I. Nanjo, M. Achikita, S. Matsuda, “Study on the solvent debinding process of injection molded bodies” *Powder Metallurgy World Congress 1993*, 241-244
- ⁷⁴ R. V. B. Oliveira, V. Soldi, M. C. Fredel, A. T. N. Pires, “Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics”, *Journal of Materials Processing Technology*, 160 (2005) 213-220
- ⁷⁵ W. Hesse, P. Trübenbach, “A new Access to hardmetal parts by injection moulding using a polyacetal based system” *Proceeding Euro PM 96 Processing* (1996) 39-43
- ⁷⁶ J. Ebenhöch, J. T. Maat, “Ceramic injection molding with a polyacetal based binder system”, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 5 (1993) 45-46
- ⁷⁷ G. Farrow, “Injection moldable ceramic composition containing a polyacetal binder and process for molding” *Patent 4624812, US* (1986)
- ⁷⁸ M. Barsoum, “Fundamentals of Ceramics”. McGraw-Hill International Editions, Singapur, 1997.
- ⁷⁹ W. Lee, W. M. Rainforth, “Ceramic Microstructures. Property Control by Processing” Chapman & Hall, London, UK 1994.
- ⁸⁰ R. M. German, “Powder Metallurgy Science” John Wiley & Sons, NY. 1976
- ⁸¹ R. M. German, “Powder Injection Molding: Design and Applications”. Innovative Materials Solutions, Inc., State College, PA, USA, (2003)
- ⁸² T. Moritz, R. Lenk. “Ceramic Injection Moulding: A review of developments in production technology, materials and applications” *Powder Injection Moulding International*. Vol. 3 No. 3 (2009) 23-34
- ⁸³ www.psa.es “Plataforma Solar de Almería.
- ⁸⁴ L. G. Rosa, P. M. Amaral, C. Anjinho, J. C. Fernandes, N. Shohoji. “Fracture toughness of solar-sintered WC with Co additive” *Ceramics International* 28 (2002) 345-348
- ⁸⁵ R. Levinskas, J. Dudonis, D. Milcius, V. Sirvinskaite, D. Martinez, J. Rodriguez, I. Cañadas. “Síntesis de películas delgadas de YSZ mediante recolido solar de estructuras multicapa de Zr-

Y” Proceeding IX Congreso nacional de tratamientos térmicos y de superficie. San Sebastian (2003) 113-116

⁸⁶ R. Roman, I. Cañadas, J. Rodriguez, M. T. Hernández, M. González. “Solar sintering of alumina ceramics: Microstructural development” Solar Energy. 82 (2008) 893-902.

⁸⁷ N. Zhilinska, I. Zalite, J. Rodriguez, D. Martinez, I. Cañadas. “Sintering of nanodisperse powders on the basis of silicon nitride in a solar furnace” Euro PM 2003 Conference Proceedings, Valencia, España, Vol 3. pp. 423-428.

⁸⁸ J. C. Fernandes, C. Anjinho, P. M. Amaral, L. G. Rosa, J. Rodriguez, D. Martinez, F. C. Oliveira, N. Shohoji. “Characterization of solar-synthesized TiC_x ($x = 0,50, 0.625, 0.75, 0.85, 0.90$ and 1.0) by X-ray diffraction, density and Vickers microhardness. *Materiales Chemistry and Physics*. 77 (2002) 711-718

⁸⁹ G. T. Adylov, B. E. Bibershtein, G. V. Voronov, E. M. Urazaeva. “Alumina-magnesia spinel based ceramic produced in a solar furnace” *Refract. Ind. Ceram.* (1990) 31 (9-10), 499-502.

⁹⁰ I. Cañadas, D. Martinez, J. Rodriguez, J. M. Gallardo. (2005). Viabilidad del uso de la radiación solar concentrada al proceso de Sinterización del cobre. *Rev. Metal. Madrid*. Vol. Extr 165-169, ISSN 0034-8570.

⁹¹ G. Herranz, G. Rodriguez. “Solar power drives improved wear resistance in HSS” *Metal Powder Report*. 63 (2008) 28-29.

⁹² G. P. Rodriguez, J. J. Damborenea, A. J. Vazquez. “Steel heat treatment with Fresnel lenses” *Material Science Forum*, 163. (1994) 133-138

⁹³ G. P. Rodriguez, J. J. Damborenea, A. J. Vazquez. “Materials and coating processing by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using a Fresnel lens” *Journal de Physique IV*, 9 (1999) 411-416

⁹⁴ D. Martinez, J. Rodriguez. “Surface treatment by concentrated solar energy: the solar furnace at the Plataforma Solar de Almería”. *Surface Modifications Technologies XI*, proceedings of the International Conference on Surface Modification Technologies, París. (1998). pp 441-447

⁹⁵ F. A. Costa Oliveira, N. Shohoji, J. Cruz Fernandes, L. Guerra Rosa. “Solar sintering of cordierite-based ceramics at low temperatures” *Solar energy*. 78 (2005) 351-361.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Tras la revisión del estado del arte, tanto de la tecnología de moldeo por inyección de polvo (PIM) como de la sinterización solar, se presentó como objetivo principal de esta Tesis Doctoral la obtención de ferritas mediante técnicas de procesamiento y sinterización novedosas para la mejora de las propiedades de cara a aplicaciones industriales, así como su caracterización mecánica, magnética y eléctrica. Para ello se han obtenido ferritas compactadas para su posterior sinterización tanto por técnicas convencionales como con radiación solar, así como otras inyectadas mediante tecnología PIM y sinterizadas mediante tecnología convencional.

Para la consecución del objetivo planteado se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- ✓ Estudio microestructural, fractográfico y mecánico de ferritas Ni-Zn inyectadas en función de la carga en polvo utilizada y su comparativa frente a ferritas compactadas uniaxialmente.
- ✓ Estudio comparativo de las propiedades magnéticas de muestras compactadas e inyectadas.
- ✓ Optimización de los parámetros de la sinterización (temperatura, tiempo y velocidad de enfriamiento/calentamiento) de ferritas en horno solar.
- ✓ Caracterización microestructural y magnética de muestras sinterizadas en horno solar en función de la temperatura tomando como referencia muestras sinterizadas en horno eléctrico.
- ✓ Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de muestras sinterizadas en horno solar frente al horno eléctrico
- ✓ Estudio de las propiedades eléctricas de las ferritas mediante espectroscopía de impedancia compleja.
- ✓ Evolución de las propiedades eléctricas en función de la velocidad de enfriamiento realizando una curva de *quencheado* desde la temperatura de sinterización hasta temperatura ambiente.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MATERIALES

En esta tesis doctoral se han obtenido piezas de ferritas Ni-Zn mediante dos técnicas de conformado diferentes. Por una parte se ha utilizado la compactación uniaxial, técnica ampliamente usada en el conformado de estos materiales, mientras que como técnica avanzada se utilizó el moldeo por inyección de polvos. Por otra parte, también se han utilizado dos tipos de sinterización en las muestras. La sinterización en horno eléctrico convencional permitió obtener muestras de referencia para su comparación con las obtenidas mediante una técnica más avanzada como es la sinterización en horno solar.

3.1 Materiales

3.1.1 Polvo de Ferrita

Como se explicó en el capítulo de introducción, una de las ferritas con comportamiento magnético blando más utilizadas en la industria electrónica son del tipo Ni-Zn, siendo estas las que fueron empleadas en el desarrollo de la tesis doctoral. Dentro de la amplia variedad de ferritas Ni-Zn comerciales, se escogieron las denominadas 4B2 pertenecientes a la empresa Hispanoferritas-Ferroxcube S.A. Estos materiales presentan una permeabilidad magnética alta y constante con la temperatura y la frecuencia de utilización. Son fabricadas industrialmente por compactación uniaxial o extrusión para aplicaciones como supresores de interferencias, antenas y núcleos de transformadores principalmente¹.

Para la obtención industrial de esta ferrita se parte de una mezcla de los óxidos de los metales constituyentes (Fe, Ni y Zn) con el objetivo de obtener una ferrita con exceso de hierro y una relación Ni/Zn de 0,9. A continuación estos óxidos se mezclan en un molino industrial para conseguir una pre-mezcla mediante molienda mecánica con bolas de acero. Una vez mezclados los óxidos, estos se calcinan a una temperatura de 1000°C para que la reacción en estado sólido de los polvos tenga lugar y se comience a formar la estructura espinela, sin embargo, esta reacción no será completa y se finalizará posteriormente durante el proceso de sinterizado. Tras la calcinación, el polvo se muele nuevamente para reducirlo a pequeñas y uniformes partículas de tamaño inferior a nueve micras. Posteriormente se añade una pequeña proporción de compuestos orgánicos (aproximadamente entre 1 y 2% en peso) en medio acuoso y mediante pulverización en seco se obtiene un aglomerado de partículas que pueda alcanzar tamaños de hasta 300 micras que permite una mejor compactación del polvo.

El estudio de la morfología del polvo utilizado se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Philips XL30) con detector de electrones

secundarios y un potencial de aceleración de 15 kV, mientras que para la medición del tamaño de partícula se utilizó el equipo Mastersizer 2000 con un intervalo de medida de 0,2-2000 μm , utilizando como medio dispersante etanol. En las Fig. 1 y Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos de ambos análisis. En primer lugar se puede observar como el polvo desaglomerado tiene un tamaño pequeño, pues el 90% de las partículas es menor de 7,6 μm , siendo el tamaño medio de tan solo 3,9 micras. También cabe destacar que las partículas medidas presentan una distribución unimodal. El tamaño medio de partícula d_{50} y el ancho de distribución son los valores más importantes para caracterizar el polvo². Para la medición del ancho de distribución de tamaños se utilizó el parámetro S_w que se define como:

$$S_w = \frac{2.56}{\log_{10} \left(\frac{d_{90}}{d_{10}} \right)} \quad (1)$$

Valores altos de este parámetro (por encima de 7) corresponden a distribuciones estrechas, normalmente asociadas a polvos difíciles de compactar, mientras que valores bajos (en torno a 2) son comunes en polvos más fáciles de moldear por tratarse de distribuciones granulométricas amplias, de forma que las partículas más pequeñas tienden a rellenar los huecos dejados por las partículas más grandes. Para el caso de materiales cerámicos, una distribución estrecha suele permitir que el polvo sea moldeado con facilidad². El valor del parámetro S_w medido para el polvo utilizado en esta tesis doctoral fue de 4,3.

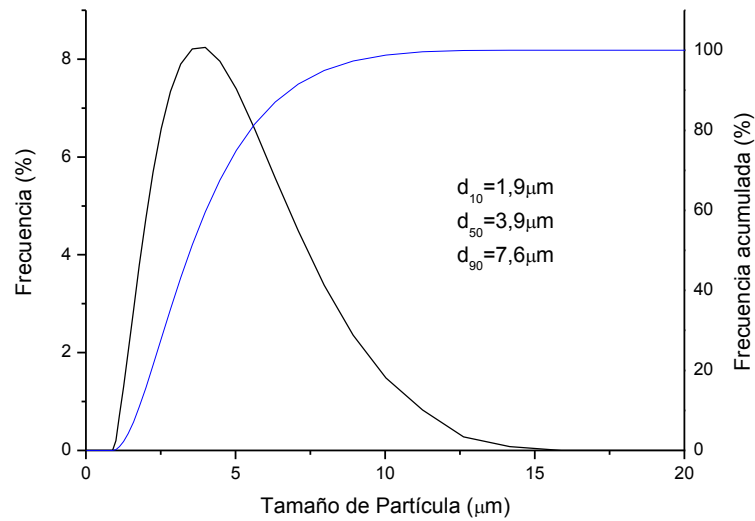


Fig. 1. Distribución granulométrica de la ferrita de Ni-Zn 4B2

En la Fig. 2 se puede observar el tamaño y la morfología de los aglomerados. Como se observa, estos aglomerados son esféricos y poseen un tamaño entre 30 y 300 micras, lo cual permite una alta fluidez del polvo que mejorará su moldeabilidad.

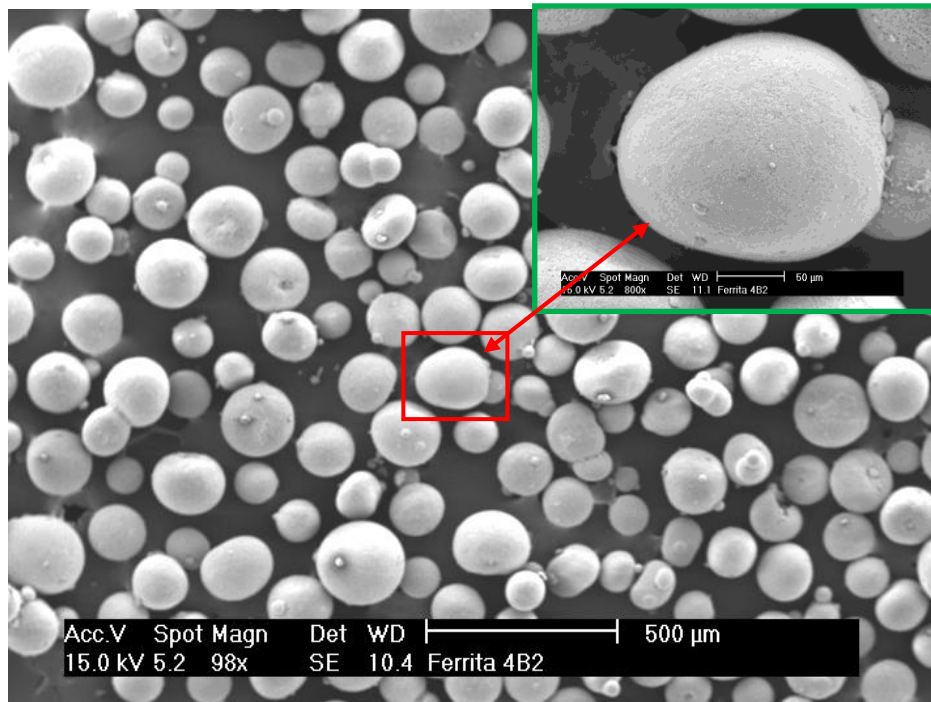


Fig. 2. Micrografía SEM del polvo de ferrita 4B2 aglomerado. En detalle, aglomerado de partículas

La densidad del polvo con y sin aglutinante fue medida en un picnómetro automático de helio (Micromeritics Accupyc 1330) realizando 5 medidas de diferentes porciones del polvo. El área superficial fue proporcionada por Hispanoferritas. Los valores obtenidos de estas propiedades se muestran en Tabla 1.

Tabla 1. Valores de densidad y superficie específica del polvo utilizado

Polvo	ρ real (g/cm ³)	ρ aglutinado (g/cm ³)	Superficie específica (m ² /g)
4B2 Ni-Zn	5,20	4,95	4

3.1.2 Componentes del sistema ligante para PIM

El sistema ligante utilizado para la fabricación de muestras mediante PIM fue optimizado dentro del grupo de investigación de Síntesis y Procesado de Materiales (SIPMAT) y constituyó parte de la Tesis Doctoral de Elena Rodríguez³. Este ligante multicomponente fue optimizado para la inyección de 3 tipos de ferritas, incluyendo la que se va a utilizar en este estudio, la ferrita de Ni-Zn 4B2. Este sistema se compone en una proporción en volumen de 50:47:3: polipropileno, cera parafina y ácido esteárico.

La utilización de un sistema multicomponente facilita la eliminación del ligante lo que disminuye los defectos que se manifiesten en mayor grado durante la etapa de sinterización. El polipropileno permite dar una resistencia suficientemente alta a las muestras inyectadas para que puedan ser manipuladas sin daños, la cera parafina disminuye la viscosidad de la mezcla, permitiendo a esta ser inyectable. Por último, el ácido esteárico actúa como lubricante mejorando la interacción polvo-ligante y también disminuye la abrasión del polvo sobre las superficies de trabajo de los diferentes equipos utilizados.

El polipropileno (PP) utilizado presenta un índice de fluidez (230°C, 2,16kg, según ISO 1133:2005), según la empresa suministradora, de 30 g/10min. El M_w es de 100.000-125.000 y posee un índice de polidispersidad entre 3-3.5. Su densidad fue determinada en el laboratorio mediante un picnómetro de helio (Micrometrics Accupyc 1330) obteniendo un valor 0.886 g/cm³.

La cera parafina (PW), de la marca Panreac, se obtiene como un derivado del proceso de refinado del petróleo y está formada por cadenas lineales hidrocarbonadas con pocas ramificaciones y sin cadenas laterales. Su densidad, determinada de igual manera que la del polipropileno, es de 0,889 g/cm³.

Por último, el ácido esteárico (SA), suministrado igualmente por Panreac, es un ácido carboxílico de 18 carbonos cuya fórmula es CH₃(CH₂)₁₆CO₂H. El grupo carboxílico es fuertemente polar, por lo que las cabezas polares se ordenan formando una pared esférica alrededor del núcleo hidrocarbonado. Esta disposición reduce la tensión superficial entre el sistema ligante y el polvo mejorando la mojabilidad. Su densidad picnométrica es de 1,012 g/cm³.

Tabla 2. Resumen de los principales datos de los componentes del sistema ligante.

	Polipropileno	Cera Parafina	Ácido Esteárico
Fórmula	$[(CH_2-CHCH_3)_n]$	(C_nH_{2n+2})	$(CH_3(CH_2)_{16}COOH)$
T° de fusión	163°C	57,2°C	73.2°C
Entalpía de fusión	100.5 J/g	145.0 J/g	169.5 J/g
Temperatura de descomposición	290 – 477 °C	190 – 360 °C	174 – 280 °C
Intervalo de descomposición	187°C	170°C	106°C
Densidad	0.886 g/cm ³	0.889 g/cm ³	1.012 g/cm ³

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las características más importante de los componentes del sistema ligante utilizado.

3.2 Procedimiento Experimental

Se utilizaron dos técnicas de conformado de polvos para la obtención de muestras y su posterior ensayo. Por una parte se utilizó la compactación uniaxial como técnica convencional de conformado de ferritas, y por otra el moldeo por inyección de polvos como técnica avanzada.

3.2.1 Moldeo por inyección de polvo

3.2.1.1 *Obtención del feedstock.*

Para la fabricación del *feedstock* de ferritas se utilizó una extrusora de doble husillo contrarrotatorios de la marca ThermoHaake modelo Rheomex CTW100p, con control de temperatura en tres puntos de la cámara, velocidad de giro de 10 a 100 r.p.m. y de producción continua. En ella se introduce la mezcla de los componentes que conforman el *feedstock*, que han sido previamente mezclados a temperatura ambiente en una turbula (Turbula Mixer) durante 30 minutos.

Las temperaturas de mezcla deben establecerse por encima de la temperatura de fusión de los componentes pero por debajo de la menor temperatura de descomposición para evitar cambios en la mezcla. También será necesario controlar el tiempo que pasan los polímeros dentro de la extrusora para evitar la degradación. Con el objetivo de que los componentes se desplacen a lo largo de la extrusora para su correcto mezclado se utiliza un gradiente de temperatura a lo largo de la maquina que en el caso de la primera pasada es de 165-175-185°C desde la entrada a la salida, mientras que en la segunda y sucesivas pasadas es de 160-165-170°C

La homogeneidad de las mezclas se evaluó en un primer lugar a partir del par de torsión (torque) desarrollado por la mezcladora. Así mismo se determinó la densidad de las mezclas y se comparó con la densidad calculada a partir de la regla de las mezclas. Con los datos obtenidos se determinó que el número de pasadas por la extrusora necesarias para obtener una mezcla homogénea fueron 3. Al final de cada extrusión, la mezcla se granula consiguiendo un tamaño de aproximadamente 0.5 cm, para volver a ser introducida en la extrusora de nuevo, o bien en la inyectora, tras la última pasada.

Mediante diversas técnicas (absorción de aceite, métodos reológicos,...) la carga óptima seleccionada para las ferritas de Ni-Zn en la tesis doctoral de Elena Rodríguez fue de 58% en volumen. Para la realización de este proyecto se escogieron dos cargas de menor valor (55 y 52%) para su posterior inyección con el objetivo de obtener la carga óptima desde otros puntos de vista.

Los *feedstocks* obtenidos fueron caracterizados reológicamente como paso previo a su posterior inyección. Las mezclas fueron caracterizadas en un reómetro capilar de la marca Haake, modelo Rheocap S20 en un rango de velocidad de cizalla entre 10 y 10000 s⁻¹ y con los datos obtenidos se representa la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Dentro de este rango se encuentran las velocidades de cizalla en las que se trabaja durante la inyección de mezclas polvo-ligante (100-1000 s⁻¹). Los valores de viscosidad dentro del citado intervalo deben ser inferiores a 1000 Pa.s y poseer un comportamiento pseudoplástico, es decir, que disminuye la viscosidad con la velocidad de cizalla, para ser inyectable el *feedstock*⁴. La temperatura utilizada para las pruebas reológicas fue de 180°C, siendo esta la temperatura en la boquilla de inyección. Con el objetivo de evitar realizar correcciones en la presión obtenida en el reómetro, se utilizó un capilar de relación L/D = 30 (siendo L la longitud y D el diámetro del capilar).

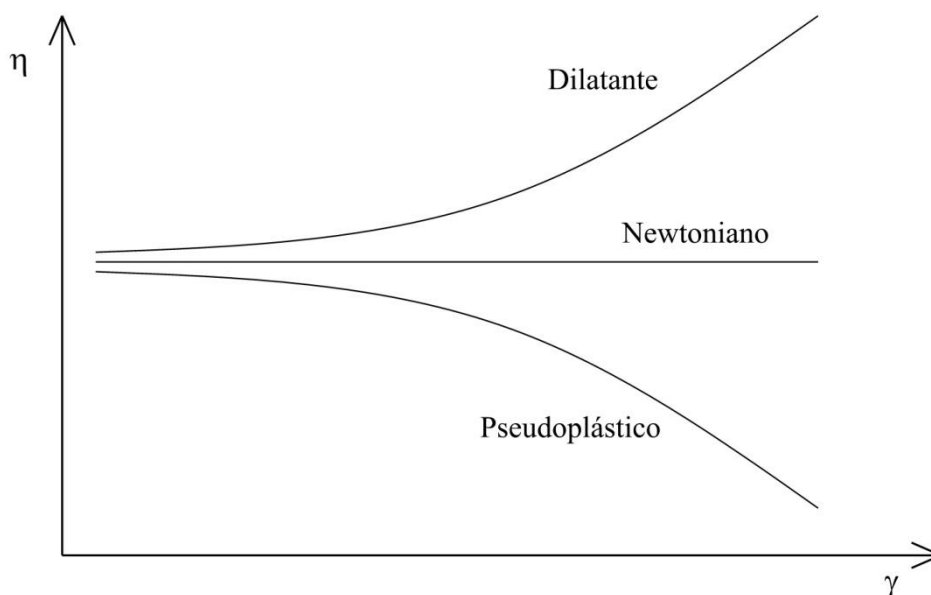


Fig. 3. Comportamiento de la viscosidad de diferentes materiales frente a la velocidad de cizalla

Durante la inyección, la mezcla se ve sometida a velocidades de cizalla que van de menor a mayor valor desde el husillo a la boquilla por lo que la viscosidad debe decrecer en el mismo orden para que pueda llegar al molde y completar su relleno. Este comportamiento de la viscosidad es uno de los que pueden presentar los fluidos frente a la velocidad de cizalla (Fig. 3) y se denomina pseudoplástico.

La Ley de Potencias de Ostwald-De Waele^{5,6} describe la relación entre la velocidad de cizalla aplicada al material y su respuesta (o esfuerzo de cizalla) mediante el denominado Índice de Flujo de la Ley de Potencias “ n ”. Según esta ley, el esfuerzo y la velocidad de cizalla se pueden relacionar mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_a = k\gamma_a^n$$

Donde τ_a es el esfuerzo de cizalla aparente, γ_a corresponde a la velocidad de cizalla aparente, n es el índice de flujo y k es una constante. Si se representa el $\text{Log}(\tau_a)$ frente al $\text{Log}(\gamma_a)$ para el intervalo en que se obtenga una línea recta podrá estimar el índice “ n ”. A partir del valor de este índice se puede conocer el comportamiento de dicho material, siendo pseudoplástico cuando dicho índice es menor que uno, dilatante

cuando es superior a 1 y newtoniano si el índice de potencias es igual a 1. Como se ha comentado, las mezclas deben presentar un comportamiento pseudoplástico para su inyección, por lo que su índice de potencias debe ser inferior a uno.

A pesar de las ventajas que presenta esta ley, como su sencillez en la estimación del carácter de un fluido, su principal inconveniente es la imposibilidad de predecir las viscosidades de cizallas próximas a cero o que tienden a infinito. A pesar de estas limitaciones es quizás el modelo más ampliamente usado en la literatura⁷.

3.2.1.2 Inyección de la mezcla

Una vez obtenido el *feedstock* granulado, se procedió a la inyección de las diferentes mezclas. La etapa de obtención de las piezas mediante inyección se llevó a cabo en una inyectora de la casa alemana Arburg modelo Allrounder 220S 250-60. En la Tabla 3 se muestran las principales características técnicas de la unidad de cierre, del sistema hidráulico y de la unidad de inyección.

La estructura y componentes de la inyectora son similares a los de cualquier inyectora utilizada para la inyección convencional de plásticos exceptuando las superficies de contacto con la mezcla ya que, debido a la mayor abrasión en el caso de inyección de polvos, deben tratarse para ser más resistentes al desgaste y aumentar su vida útil. El husillo es bimetálico y se realizó un recubrimiento superficial de nitruro de titanio. La geometría del husillo también es especial para PIM, la profundidad del fileteado no es constante y la presión sobre el material es mayor cuanto más cerca de la boquilla esté. Al contrario que en el caso de la extrusora, en la inyección únicamente se utiliza un husillo, por lo que existen ciertas diferencias entre los usados para un equipo y otro.

Tabla 3 Características técnicas de la inyectora

Unidad de Cierre	
Fuerza de Mantenimiento	250 kN
Fuerza de cierre	20 kN
Fuerza de apertura	60 kN
Carrera de apertura	275 mm
Altura de molde mínima	150 mm
Altura de molde máxima	425 mm
Peso de molde (plato móvil)	200 kg
Fuerza de expulsor máxima	18 kN
Carrera de expulsor máxima	95 mm
Sistema Hidráulico	
Potencia de la bomba hidráulica	7.5 kW
Tiempo en ciclo seco para carrera de apertura	1,3-154 s-mm
Potencia de carga total	11.1kW
Unidad de inyección	
Diámetro de husillo	22 mm
Longitud de husillo efectiva (L/D)	20
Carrera de husillo máxima	80 mm
Volumen de inyección máximo	30 cm ³
Peso de pieza máximo (PS)	27 g
Presión de inyección máxima	2340 bar
Flujo de inyección máximo	78 cm ³ /s
Presión dinámica máxima	350 bar
Velocidad tangencial del husillo máxima	53 m/min
Par de husillo máximo	180 Nm
Fuerza de apoyo de boquilla máxima	40 kN
Carrera de retirada de boquilla máxima	220 mm
Potencia de calefacción de cilindro	1250 + (2x800) W
Potencia de calefacción de boquilla	300 W
Capacidad de tolva	25 l

El molde utilizado también es de acero endurecido para resistir el desgaste producido por la mezcla y está electro-pulido para proporcionar el correcto acabado superficial de las piezas, siendo su diseño especial para la inyección de polvo. La mazarota tiene unas dimensiones mayores debido a la mayor viscosidad de la mezcla y los canales son más cortos. También se han intentado evitar curvaturas y codos que pudieran dificultar el avance de la mezcla o provocar separaciones del polvo con el ligante.

La geometría del molde consta de tres cavidades, una probeta de flexión, una probeta de tracción y un toroide plano. Debido a que no siempre será necesario la

inyección de todas y cada una de las probetas es posible su selección, de manera que se pueden inyectar todas las probetas durante el proceso o seleccionar solo una de ellas para su producción. Las dimensiones de la cavidad de la probeta de flexión son de 62,7 x 12 x 3 mm (longitud, anchura y espesor respectivamente), mientras que la cavidad del toroide es de 17,7 x 8,7 x 4,8 mm (diámetros exterior, interior y espesor respectivamente). El diseño realizado para el toroide no fue el más adecuado, pues en el punto contrario al lado de inyección se formaban defecto y falta de material que inutilizaba gran parte de las muestras inyectadas.

En el diseño de las cavidades también deben tenerse en cuenta las contracciones que sufrirán las piezas debido al cambio de temperatura y en procesos posteriores. En la inyección de plásticos la contracción total se produce durante el enfriamiento de la pieza en el molde, facilitando su extracción, sin embargo, en PIM la contracción más importante se produce tras la sinterización, por lo que el molde debe sobredimensionarse. El molde posee un sistema de control de temperatura externo mediante un circuito refrigerado por agua que permitirá un rápido enfriamiento de las muestras para evitar su pegado.

Para favorecer el proceso de inyección, dentro de la inyectora hay un gradiente térmico. En nuestro caso las temperaturas utilizadas para los 3 *feedstocks* fueron 160-170-175-180°C desde la entrada del material a la punta del husillo respectivamente. El gradiente de temperatura a lo largo de la inyectora permite un flujo del *feedstock* hacia la boquilla de manera similar a como sucedía en la extrusora.

3.2.1.3 Eliminación del sistema ligante

El proceso de eliminación es uno de los más críticos de la tecnología PIM. Una mala eliminación del ligante producirá defectos durante la posterior sinterización debido a la fragilidad de las muestras. Por ello es necesario realizar un exhaustivo control del proceso de eliminación con el objetivo de evitar cualquier pequeño defecto. Existen

diferentes técnicas para la eliminación del sistema ligante pudiendo diferenciarse por el agente eliminador. Por una parte, se puede extraer los componentes poliméricos de las muestras mediante el uso de disoluciones. Sin embargo, no es posible la utilización de un único disolvente para todos los compuestos presentes, siendo posible únicamente la eliminación de algunos componentes. Por este motivo, este método de eliminación se utiliza como fase previa a la eliminación completa con otras técnicas. Debido a esto, dicha técnica se suele utilizar como parte inicial del proceso para la eliminación de al menos uno de los componentes. Posteriormente se utiliza un proceso de eliminación térmica, que consiste en el calentamiento de las muestras a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición mayor de los compuestos. Esta técnica es posible utilizarla de manera complementaria a la eliminación con disolvente o de manera exclusiva.

Para las muestras obtenidas mediante inyección en este estudio se utilizó la eliminación térmica y esta se llevó a cabo en un horno de gran capacidad de la marca Goceram modelo GC-DC-50. Dicho horno tiene entrada y salida de gas para controlar la atmósfera dentro del horno y un ventilador en la parte posterior para homogeneizar la misma. El equipo también contiene un sistema de condensación a la salida de los gases y un controlador de temperatura para poder programar los ciclos con los gradientes de temperaturas adecuados. En el caso de las ferritas, estas no tienen problema de oxidación por lo que se utilizó aire como fluido para arrastrar los componentes derivados de la descomposición térmica.

Basándonos en los valores de temperaturas de fusión y descomposición que se han mostrado en la Tabla 2, se diseñó un ciclo térmico adecuado para la eliminación de los componentes del sistema ligante sin la aparición de defectos en las muestras. Dicho ciclo se muestra en la Fig. 4 y fue probado para las tres cargas de polvo sin presentar defectos en las piezas.

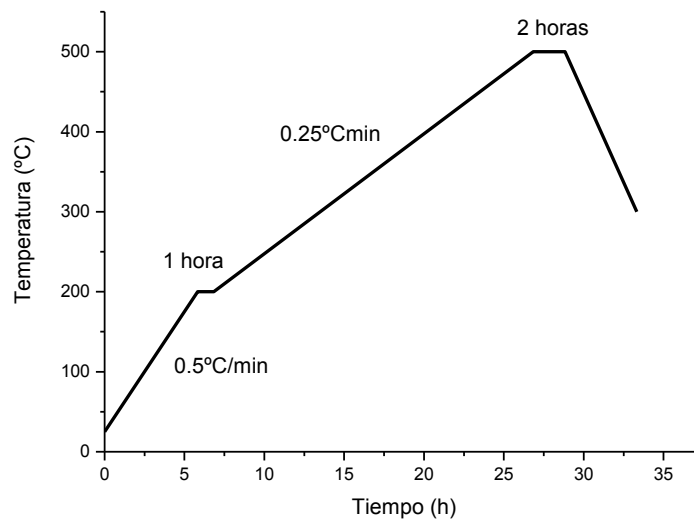


Fig. 4. Ciclo térmico empleado para la eliminación del sistema ligante

3.2.1.4 Sinterización

Finalmente, de manera análoga a los demás procesos de conformado por polvos, una vez obtenida la muestra en marrón es necesario aplicar un tratamiento térmico por debajo de la temperatura de fusión del componente principal, siendo posible superar la temperatura de alguno de los componentes presentes en el material. Este tratamiento térmico se conoce con el nombre de sinterización, siendo su principal objetivo el aumento de la densidad de las muestras y la obtención de las propiedades finales deseadas. Este tratamiento térmico se explicará detenidamente más adelante.

3.2.2 Compactación Uniaxial

El polvo de ferrita Ni-Zn es habitualmente conformado mediante extrusión y compactación uniaxial, siendo este último el utilizado para la obtención de muestras de referencia en este estudio.

El polvo fue compactado uniaxialmente en prensas industriales de doble efecto en la empresa Hispanoferritas S.A. en forma de toroides para la medida de propiedades magnéticas y en forma de prisma rectangular de pequeño espesor para las medidas de las diferentes propiedades mecánicas. La presión utilizada fue de 100 MPa y al ser de doble efecto la prensa utilizada, se consigue una mayor homogeneidad en la densidad a lo largo de las piezas compactadas. Las muestras fueron compactadas en dos formas diferentes. Por una parte toroides planos para la realización de medidas magnéticas y probetas para la realización de ensayos de flexión a 3 puntos.

Tanto el proceso de eliminación del ligante y aglomerante del polvo como el sinterizado de las muestras compactadas se realizan en una sola etapa debido a la baja cantidad de compuestos orgánicos presentes. El proceso de sinterización utilizado para las muestras compactadas, así como para las inyectadas se describe más detenidamente a continuación.

3.2.3 Sinterización convencional

Una vez obtenidas las muestras en marrón para el caso del PIM o las muestras en verde para el caso de la compactación uniaxial, es necesario realizar un tratamiento térmico en las muestras para obtener piezas con unas propiedades finales adecuadas y una densidad cercana a la teórica. La sinterización para ambos tipos de muestras se realizó en un horno tipo mufla Carbolite RHF-1400 con una temperatura máxima de 1400°C. En este tipo de horno es posible la utilización de diversas atmósferas, sin embargo, para el caso de las ferritas únicamente se utilizó una atmósfera de aire.

La sinterización en el horno convencional se ha llevado a cabo entre de 1.000°C y 1.300°C con una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 3,5°C/min y un tiempo de sinterización de 2 horas.

Finalmente, para completar el estudio del proceso de sinterizado en las ferritas Ni-Zn se realizaron procesos de enfriamiento ultra-rápido, denominado “*quenching*”. Este tratamiento térmico en el caso de los metales es conocido como templado, no siendo muy frecuente en el caso de materiales cerámicos como las ferritas. Este tratamiento fue realizado posteriormente a la sinterización en las muestras compactadas en un horno tubular vertical Elite tipo TSV135/32/1500 que puede alcanzar una temperatura máxima de 1500°C. Dichos ensayos fueron realizados durante la estancia en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield, Reino Unido.

Para realizar los enfriamientos ultrarápidos se introducen las muestras sobre una pequeña bolsa de platino la cual se cierra por su parte superior con un pequeño hilo de platino. Este se coloca sobre unas patas metálicas que recorren un tubo de alúmina con 3 canales. En el tercero de estos, colocado en el medio, se introduce un termopar tipo R (posee como conductor negativo un alambre de platino y como conductor positivo una aleación de 87% de platino con 13% de rodio y cuya temperatura de utilización máxima es de 1400°C) que controlará la temperatura a la que se encuentra las muestras durante el ensayo. Después de permanecer la muestra un tiempo determinado dentro del horno para que la temperatura de esta sea homogénea y utilizando un “*drop unit*”, que aplica un pico de tensión provocando la rotura del hilo de platino, la muestra cae sobre un recipiente de nitrógeno líquido enfriándola rápidamente.

3.2.4 Sinterización Solar

Como técnicas de sinterización alternativa a la convencional se utilizó la sinterización solar, que aunque ha sido aplicada a otros materiales, tanto cerámicos y metálicos^{8,9}, hasta la fecha no se ha realizado ningún estudio sobre la sinterización de ferritas.

Una vez obtenidas las muestras en verde por compactación uniaxial se realizaron diversos ciclos de sinterizado en un horno solar situado en la Plataforma Solar de Almería perteneciente al Ciemat (PSA-CIEMAT). Las muestras son sinterizadas en un horno MiniVac que se encuentra en el foco de un concentrador de espejos parabólico. Este espejo está compuesto por facetas esféricas de alta reflectividad que permiten concentrar una energía equivalente a 10.000 soles¹⁰. Hasta este espejo los rayos del sol son direccionados mediante heliostatos que giran en función de la posición del sol, los cuales atraviesan un atenuador (*shutter*) que permite regular la cantidad de radiación incidente en el espejo parabólico. Este regulador de 11,5 metros de ancho por 11,2 de alto, consta de 30 lamas colocadas en dos columnas que pueden pasar de una apertura de 0° (*shutter* abierto) hasta una de 55° (*shutter* cerrado) con 15.896 pasos intermedios. Cuando este atenuador se encuentra 100% abierto y con una irradiancia de 1000 Wm⁻², el foco está caracterizado por un pico de irradiancia de 3051 kWm⁻², una potencia total de 70 kW y un diámetro focal de 26 centímetros¹¹.

Se realizaron ciclos de sinterización modificando tres parámetros diferentes, temperatura, velocidad de calentamiento y enfriamiento y tiempo de sinterizado. El intervalo de temperaturas utilizadas fue de 1150-1300°C, mientras que las velocidades de calentamiento fueron 15, 30 y 60 °C/min y el tiempo de sinterizado fue de 15, 30 y 60 minutos. En ensayos experimentales se han alcanzado velocidades de calentamiento en el horno solar de hasta 300°C/min¹², sin embargo, las velocidad utilizadas para la sinterización suelen ser inferiores.

Debido a la configuración del horno es posible utilizar diversas atmósferas de sinterizado utilizando un espejo de cuarzo sobre el horno, sin embargo, para el caso de las ferritas de Ni-Zn solo se utilizó atmósfera de aire por lo que no fue necesario el uso de dicho espejo. El rango de temperaturas elegidas corresponde con las utilizadas habitualmente en la industria de este tipo de ferritas, sin embargo, es posible alcanzar temperaturas muy superiores en dicho horno (hasta 1780°C¹³) dependiendo de la

absorbancia del material (un material oscuro alcanzará temperaturas mayores que materiales claros) y de la irradiancia del sol que varía a lo largo del día y del año.



Fig. 5. Configuración de las muestras y anillos de sinterizado

Las muestras se sinterizaron en tandas de 16 utilizando entre ellas anillos de sinterización para el control de temperatura como se muestra en la Fig. 5, que junto a dos termopares (uno situado en el centro del horno y otro en el límite del área efectiva) dos cámaras infrarrojas (Avio TVS2000) y un pirómetro permitió un control muy exhaustivo de la temperatura en todo el horno y en cada una de las muestras. Los anillos de sinterizado son de la marca Ferro electronic materials, del tipo PTCR – STH que permite un control adecuado entre 1130°C y 1400°C. Después del ciclo de sinterización se midieron los diámetros exteriores de los anillos y a partir de una tabla estándar se puede conocer la temperatura que se ha alcanzado durante la sinterización.

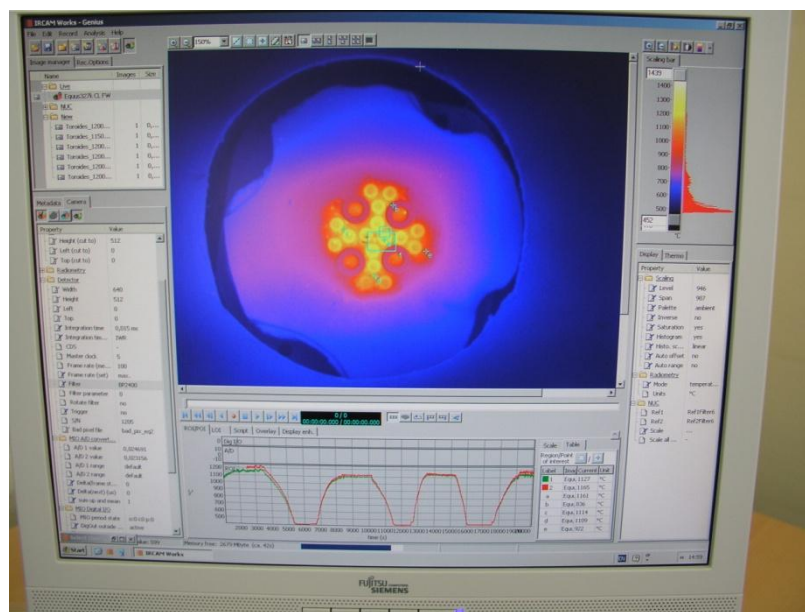


Fig. 6. Imagen de la cámara infrarrojos para el control de temperatura durante el sinterizado

Para el control de la velocidad de calentamiento y la temperatura final se utiliza un *shutter* que regula la cantidad de radiación solar que entra dentro del edificio donde se encuentra el horno y el concentrador parabólico. El movimiento del *shutter* se realiza desde el centro de control del horno por un operario que regula el porcentaje de apertura de este para controlar la temperatura del horno y la velocidad de calentamiento/enfriamiento. Debido a la variación de la irradiancia del sol a lo largo del día no es posible programar de manera automática la apertura y cierre del *shutter*, siendo en todo caso necesario, incluso cuando las muestras se encuentran a temperatura constante, un control manual constante debido a la variabilidad de las condiciones meteorológicas. En la Fig. 7 se muestra el esquema de monitorización de un proceso de sinterización en el horno solar a una temperatura de 1250°C. En dicho esquema se muestran las temperaturas tomadas a través de la cámara de infrarrojos y la tomada en el termopar situado en el centro de la mesa de ensayos. Se puede observar como durante el proceso de mantener la temperatura constante, la apertura del *shutter* varía pues se producen cambios en las condiciones meteorológicas.

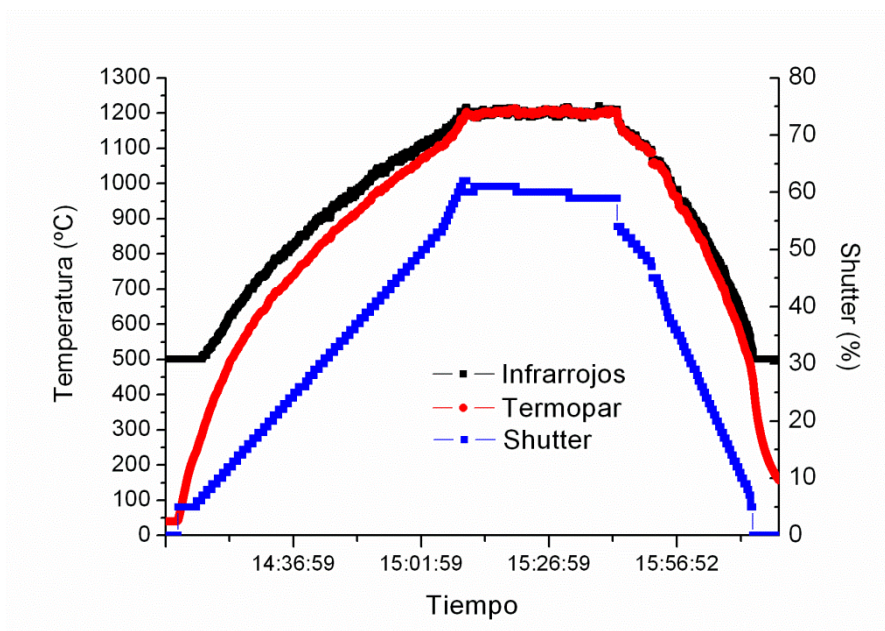


Fig. 7. Esquema de monitorización de la sinterización solar a 1250°C mostrando la temperatura de la cámara de infrarrojos, de un termopar y el porcentaje de apertura del *shutter*.

Como se ha comentado anteriormente, dos termopares controlaban la temperatura de sinterizado en dos puntos diferentes. Estos termopares atravesaban la barquilla de alúmina porosa y la tela de circona que sirven de superficie de apoyo a las muestras. De esta manera los termopares estaban en contacto directo la base de estas. Uno de los termopares se encuentra justo en el centro de la cruz formada por las muestras (termopar tipo C (W-Re)), mientras que el otro estaba en contacto con una de las muestras en el extremo (termopar tipo B (Pt-Rh)) según se muestran en la Fig. 8. Los valores alcanzados por los termopares son mostrados en tiempo real en la unidad de control, complementándose con los valores de temperatura alcanzados en el pirómetro y la cámara de infrarrojos pues estos no pueden realizar mediciones de temperatura en la base de las muestras sinterizadas.



Fig. 8. Posición de los termopares en el horno solar. Se indica con una “C” el termopar tipo C y con una “B” el de este tipo

3.3 Propiedades Finales

Una vez obtenidas las muestras de ferrita Ni-Zn por las diferentes vías descritas, se procedió a su caracterización cristalográfica, microestructural, fractográfica, mecánica, magnética y eléctrica. A continuación se describen los procesos de caracterización de las ferritas ensayadas.

3.3.1 Densidad

La densidad final de las piezas se determinó mediante el método de Arquímedes según norma ISO 2728:1999. Para determinar la porosidad de las mismas primero se pesaron en seco, posteriormente se selló la porosidad exterior con aceite de densidad conocida en una cámara de vacío durante 30 minutos y a continuación se volvieron a pesar. Por último se pesaron nuevamente sumergidas en agua y se calcularon las densidades mediante la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{w_1}{(w_2 - w_3)} \rho_a \quad (2)$$

Donde w_1 es el peso de la muestra en aire, w_2 es el peso de la muestra impregnada en aceite, w_3 es el peso de la muestra impregnada dentro del agua y ρ_a es la densidad del agua a la temperatura del ensayo. Para la realización de medidas de densidad se tomaron un total de 8 muestras.

3.3.2 Difracción de rayos X

Para el estudio cristalográfico se utilizaron dos equipos de difracción de rayos X para diversos objetivos con fuentes de radiación diferentes. En primer lugar se utilizó difractómetro de rayos X modelo Philips X'PERT que trabaja en modo de reflexión y que nos permitirá conocer como avanza el proceso de reacción de los diversos óxidos de la mezcla inicial hacia una ferrita con una estructura cristalina 100% espinela. Las condiciones de operación del difractómetro fueron de una tensión de 40 kV, una intensidad de 40 mA y un intervalo de 2θ entre 20° y 70° . La radiación utilizada fue Cu K_α con una longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

Para la estimación del parámetro de red y su posible variación en las muestras según las velocidades de enfriamiento se utilizó un difractómetro de transmisión monocromático STOE STADI P, con radiación Mo $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=0.70926 \text{ \AA}$) en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield (Reino Unido). La utilización de otra radiación diferente al cobre fue debido a que al utilizar un equipo monocromático se produjeron efectos de fluorescencia que impedían tener unos patrones adecuados. Los difractogramas se realizaron en un intervalo de 2θ entre 6° y 42° , rango en el cual se encontraban los principales picos de intensidad de la ferrita Ni-Zn estudiada. La corrección del ángulo en los difractogramas se llevó a cabo mediante un estándar de SiO_2 externo, mientras que el cálculo del parámetro de red se realizó usando el software STOE Win XPow, perteneciente al fabricante del propio difractómetro.

3.3.3 Microestructura y fractografía

El estudio microestructural se realizó con dos microscopios electrónicos de barrido equipados con diferentes detectores que permiten el conocimiento del tamaño y morfología del grano de las muestras así como los posibles cambios composicionales. También es posible la caracterización de las superficies de fractura de las muestras una vez ensayadas a flexión. En primer lugar se utilizó un microscopio Philips XL30 para el estudio del tamaño de grano y morfología de las muestras, usándose un voltaje de 15 kV y dos detectores diferentes, uno de ellos de electrones secundarios y otro de electrones retrodispersados. Este microscopio también posee un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie.

Previamente al estudio microestructural se desbastaron y pulieron las muestras con alúmina de 1 y 0.3 micras y se sometieron a un tratamiento térmico para obtener una visión de los granos definida. Este tratamiento consistió en un ciclo similar al del proceso de sinterización pero 25°C por debajo de la temperatura de sinterización y de únicamente 30 minutos de duración para evitar con ello la modificación de la microestructura. Finalmente se recubrió la superficie con una fina capa de oro depositado mediante *sputtering* para mejorar su observación en el microscopio electrónico de barrido. En las muestras sinterizadas en horno solar no se realizó el ataque térmico indicado pues no era posible reproducir las velocidades de enfriamiento y calentamiento utilizadas en el horno eléctrico en el laboratorio con un horno eléctrico convencional.

Para el estudio de la fractografía en las muestras ensayadas se utilizó un microscopio JEOL JSM 6300, con un voltaje de 15 kV perteneciente al departamento de Ciencia de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid. Este microscopio, al igual que el utilizado para la caracterización de la microestructura posee un detector de electrones secundarios así como uno de electrones retrodispersados. La principal

diferencia con el anterior microscopio reside en la posibilidad de realizar ensayos de *mapping* mediante el detector EDS, es decir se pueden tomar micrografías en las cuales se indican los materiales detectados en cada punto con el objetivo de conseguir observar la homogeneidad de los elementos en la superficie de ensayo. Con este ensayo se puede conocer la posible existencia de concentraciones de alguno de los elementos de la ferrita sobre los bordes de grano. Al contrario que las muestras comentadas anteriormente, para poder observar la superficie de fractura no es necesario recubrir el material ni realizarle ataques térmicos.

3.3.4 Análisis termogravimétrico

Con el objetivo de conocer la posible pérdida de oxígeno en las ferritas debido a enfriamientos rápidos durante la sinterización o los tratamientos térmicos posteriores, se utilizó un sistema termogravimétrico consistente en una balanza Cahn Vacuum electrobalance System D-200 que permite trabajar a diferentes atmósferas. En el caso de esta tesis doctoral la atmósfera utilizada fue de He (30%)-H₂(70%). Dicho equipo pertenece al grupo de química del estado sólido y materiales de la Universidad San Pablo-CEU.

El diseño de la balanza, mostrado en la Fig. 9, es asimétrico. Por uno de los tubos de la balanza circulan los gases reactivos durante el proceso de llenado en los experimentos estáticos. La muestra se suspende de uno de los brazos de la balanza y el otro se suspende un material inerte de masa similar que actúa como material de referencia y contrapeso. La muestra se ubica en un crisol de cuarzo que, a su vez está suspendido de un hilo de Pt-10%Ni sujeto al brazo de medida. El crisol y el hilo están centrados en relación con el tubo de medida. Por debajo del crisol se ubica un termopar tipo K¹⁴. Por último, un horno eléctrico (Energon HLT-60/200/11), con capacidad para operar hasta 1000°C, se encuentra montado sobre rieles verticales que permiten su desplazamiento para el ajuste del horno. La temperatura para los ensayos realizados durante esta tesis fue de 500°C.

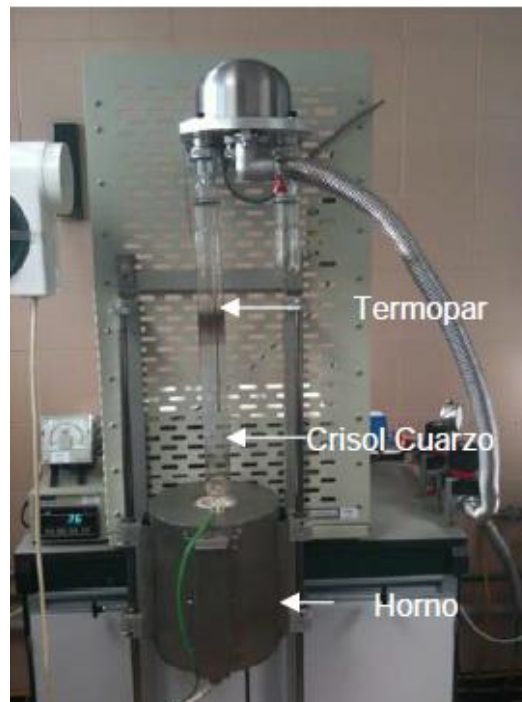


Fig. 9. Balanza Cahn Vacuum electrobalance System D-200 del departamento de Química de la Universidad San Pablo-CEU

3.3.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron medidas en el departamento de Ciencia de Materiales de la Escuela Técnica de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid bajo la supervisión del catedrático Jose Ygnacio Pastor. El módulo de elasticidad, la resistencia a flexión y la tenacidad a fractura fueron las propiedades mecánicas calculadas para la caracterización mecánica de las ferritas utilizadas en esta tesis.

3.3.5.1 Módulo de elasticidad

La medida del módulo de elasticidad se realizó mediante la técnica no destructiva de excitación por pulsos, aplicando las normas ASTM C1259:2008 y E1876:2009. El procedimiento consiste en excitar la probeta mediante un impulso

mecánico exterior y analizar sus modos de vibración naturales longitudinal y transversal durante la relajación de la muestra. Para la medida del modulo de elasticidad en modo flexión se apoyó la probeta sobre dos puntos elásticos de espuma polimérica, golpeándose ligeramente con un percutor sobre una de la superficie superior de la muestra de manera que comienza a vibrar y se mide de la frecuencia de resonancia mediante un sensor piezoeléctrico en contacto con la pieza y un analizador de frecuencias como se muestra en la Fig. 10.

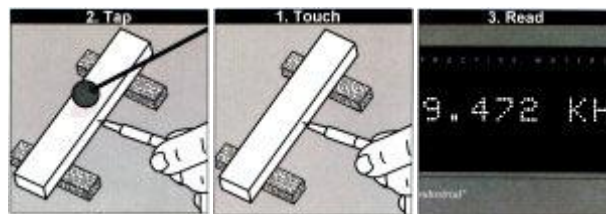


Fig. 10 Procedimiento de medida del módulo de elasticidad mediante resonancia

Para la medición del modulo de elasticidad en modo de vibración longitudinal, el golpe se realizaba sobre la sección más pequeña, de manera que la onda se propagaba longitudinalmente, midiendo sobre cualquier sección opuesta a la de percusión, sin que la probeta se encuentre apoyada. Para la medida del módulo de elasticidad se utilizó un equipo “Mk5 Industrial” de GrindoSonic y un detector piezoelectrico de contacto de manera que se puede medir la frecuencia resonancia de la probeta y a partir de ella el módulo de elasticidad requerido.

3.3.5.2 Resistencia a flexión

Debido a la fragilidad que presentan los materiales cerámicos a temperatura ambiente, los ensayos a tracción son en la práctica inviables por lo que es habitual medir la resistencia mecánica de este tipo de materiales mediante un ensayo de flexión en tres puntos. El ensayo consiste en aplicar una carga sobre una probeta apoyada en dos puntos. La aplicación de la carga será en un punto equidistante a los dos apoyos, de

manera que en la cara opuesta se produzca un momento flector cuyo punto máximo se alcanza justo en el punto medio, bajo el apoyo superior como se muestra en la Fig. 11.

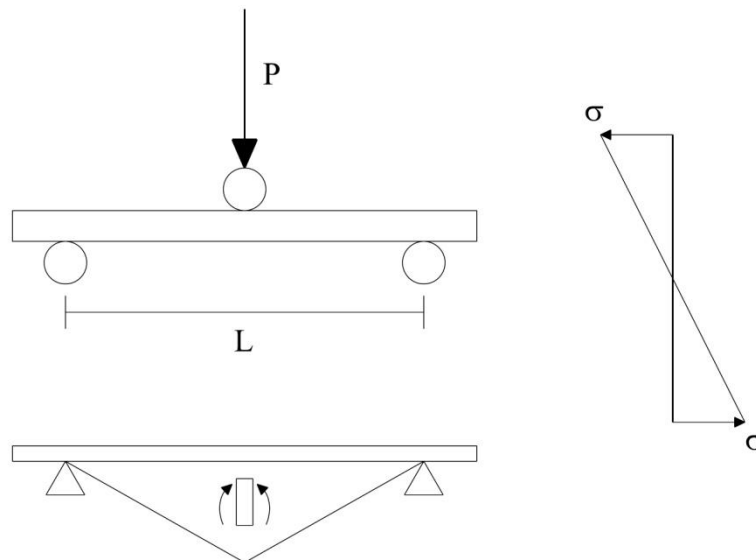


Fig. 11. Esquema del ensayo de flexión en tres puntos (arriba) y diagrama de momentos flectores en la probeta (abajo) y distribución de tensiones en el perfil (derecha)

A lo largo de la sección de una probeta se produce una variación de la tensión de manera que en la superficie inferior las tensiones producidas son de tracción, mientras que en la cara superior son de compresión, siendo el módulo de ambos casos igual. Para el cálculo de la tensión debemos tener en cuenta previamente el momento flector al que se ve sometida la probeta durante el ensayo:

$$M_f = \frac{P}{2} \cdot X \quad (3)$$

donde “P” es la carga que se aplica y “X” la distancia al punto de apoyo, alcanzando el punto máximo en $X = L/2$, siendo L la distancia entre apoyos (conocida como luz). En el punto donde se produce un mayor momento flector estará el máximo de tensión, que como se ha visto en la Fig. 11, se alcanzará en las superficies superior e

inferior. Sabiendo que la tensión y el momento flector se relacionan mediante la siguiente ecuación, según la teoría clásica de resistencia de materiales:

$$\sigma = \frac{M \cdot y}{I} \quad (4)$$

donde “y” es la distancia a la fibra media (punto que no sufre tensiones en un ensayo a flexión y que corresponde con la línea media que divide la sección de la probeta en dos) e “I” es el momento de inercia se puede calcular el valor máximo de tensión. Este se alcanza en una de las superficies, “y” valdrá H/2 (siendo “H” el espesor de la probeta) y el valor del momento de inercia de una probeta de sección rectangular es $B \cdot H^3 / 12$, siendo “B” la anchura de la probeta. Por lo tanto, la tensión de flexión final de la muestra sobre la cara sometida a flexotracción tiene la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot B \cdot H^2} \quad (5)$$

Para poder obtener una mayor exactitud en el valor de resistencia a flexión este fue calculada aplicando la teoría de Euler-Bernoulli (Ecuación 6) donde E es el valor del módulo de elasticidad, I es el momento de inercia, $w(x)$ es la ecuación de la curva de flexión y q la carga aplicada. La máquina utilizada para los ensayos de flexión en tres puntos es de la marca “Instron” y el modelo “8501”, con una distancia entre apoyos (luz) fijo de 25 mm y una velocidad de ensayo de 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. El esquema del ensayo se muestra en la Fig. 12.

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(EI \frac{d^2 w}{dx^2} \right) = q \quad (6)$$

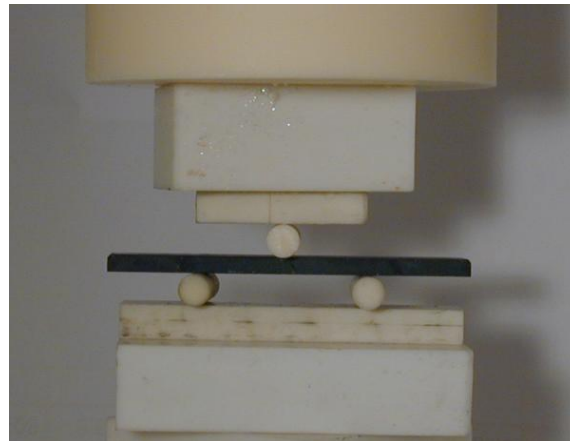


Fig. 12. Imagen del esquema durante el ensayo de flexión a 3 puntos.

3.3.5.3 Tenacidad a fractura

Los ensayos de tenacidad a fractura realizados a las probetas son similares a los de flexión en tres puntos, sin embargo, para realizar estas medidas es necesario mecanizar previamente las probetas con una entalla, cuya profundidad, para el caso de las ferritas Ni-Zn estudiadas, se escogió de 0,5 mm. Este proceso es muy delicado por mecanizar materiales cerámicos frágiles. Los principales parámetros del ensayo (distancia entre apoyos, velocidad de ensayos), son los mismos que los utilizados para el ensayo a flexión, empleándose también el mismo equipamiento.

Con este tipo de ensayos podemos calcular el factor de intensidad de tensiones en el modo I de rotura (K_{IC}), es decir, las tensiones se producen en dirección perpendicular al plano de la entalla. Para conocer con mayor exactitud este valor se midió en 5 puntos la entalla una vez rota la probeta mediante un proyector de perfiles, marca “Nikon Projector V-12B”, obteniéndose el valor medio. Con el valor de la tensión, el tamaño de la entalla y aplicando la ecuación general propuesta por Guinea *et al*¹⁵ se obtiene el valor de K_{IC} .

3.3.6 Propiedades magnéticas

En materiales magnéticos es necesario realizar una caracterización de dichas propiedades que serán de gran utilidad en la asignación de las aplicaciones del material. En este caso, las propiedades más representativas desde el punto de vista de las aplicaciones industriales de las ferritas Ni-Zn son la permeabilidad inicial magnética, la permeabilidad imaginaria y el factor de pérdidas por lo que fueron estas las propiedades magnéticas medidas¹⁶. Los ensayos fueron realizados en muestras en forma de toroide plano mediante un enrollamiento de cobre de 3 vueltas en función de la frecuencia aplicada en el intervalo de 10-1000 kHz mediante un dispositivo LCR Hewlett-Packard HP4285A el cual aplica un miliamperio a través del circuito eléctrico. Las medidas de las propiedades magnéticas se realizaron a temperatura ambiente en el laboratorio de ensayo de materiales de la empresa Hispanoferritas-Ferroxcube, fabricante de la ferrita utilizada, en Guadalajara.

3.3.6.1 Permeabilidad inicial

Para la medición de la permeabilidad magnética es necesario tener en cuenta la forma de las muestras que se miden, siendo necesario aplicar la siguiente ecuación para su cálculo¹⁷:

$$\mu_i = \frac{A_i}{\mu_0 h \ln(\Phi_e / \Phi_i)} \quad (7)$$

donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, h es la altura del toroide, A es el factor de inductancia, Φ_e es el diámetro exterior y Φ_i el interior.

3.3.6.2 Permeabilidad Imaginaria

De igual manera que el valor de permeabilidad nos da una idea de las características magnéticas y sus posibles aplicaciones industriales, la permeabilidad imaginaria nos indica las limitaciones de uso de este material. El valor medido de esta permeabilidad servirá para la cuantificación de las pérdidas mediante el cálculo del factor de pérdidas magnéticas.

3.3.6.3 Factor de pérdidas

Existen diversos parámetros para la cuantificación de las pérdidas magnéticas en las ferritas debido a las corrientes de *Eddy*. En este estudio se tomó como parámetro el factor de pérdidas, que se obtiene de la división de la tangente de pérdidas entre la permeabilidad inicial real. Este valor se obtiene de manera simultánea al de la permeabilidad magnética inicial, por lo que durante el mismo ensayo, en las mismas condiciones se puede caracterizar magnéticamente el material.

$$FP = \frac{\tan \delta}{\mu} \quad (8)$$

3.3.7 Propiedades eléctricas

Las medidas de las propiedades eléctricas fueron realizadas en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield (Reino Unido) durante las estancias realizadas bajo la supervisión del Profesor Anthony R. West. La técnica utilizada a lo largo de esta tesis para la obtención de las propiedades eléctricas fue la Espectroscopia de Impedancia Compleja. Esta técnica se basa en el estudio de la respuesta de un sistema al aplicar señales de corriente alterna de pequeña amplitud dentro de un amplio intervalo de frecuencias. La Espectroscopía de Impedancia presenta la ventaja de ser ampliamente utilizada en una gran variedad de materiales¹⁸, así como

de poder discernir cada componente causante de la resistividad total y su contribución a esta a partir de las constantes de relajación del material¹⁹.

Los electrodos utilizados para la realización de las medidas fueron oro y platino depositado mediante la técnica de “*sputter*”, pasta de oro e Indio-Galio. En pruebas preliminares la pasta de oro resultó no ser adecuada para este material al ser necesario un tratamiento térmico para su endurecimiento que modificaba las propiedades eléctricas de las muestras, especialmente importante en las ferritas sinterizadas en horno solar. Por otro lado, los electrodos de InGa utilizados solo pueden ser sometidos a temperaturas no superiores a 200°C, sin embargo fue necesario aumentar la temperatura por encima de este valor durante el proceso de estudio, por lo que también fue descartado. Con respecto al uso del platino, los resultados eran adecuados (equiparables a los obtenidos con el oro) sin embargo era necesario un ciclo demasiado largo, pues aplicando el mismo tiempo de recubrimiento que el oro no era posible crear una capa suficientemente homogénea a lo largo de la muestras. Debido a este problema se procedió a la utilización de oro depositado mediante *sputter* como electrodo. Previamente a la colocación de los electrodos es necesario pulir ambas caras de las muestras para evitar que superficies rugosas provoquen resultados incorrectos durante las mediciones.

Para la realización de las medidas se utilizaron dos analizadores diferentes. En primer lugar, se utilizó un analizador HP Impedance Analyzer 4192A, desde temperatura ambiente hasta 250°C en un intervalo de frecuencia de 5-10⁷ Hz. Este analizador también permite aplicar una tensión constante al valor de alterna aplicado para realizar las medidas de DC Bias, que serán de gran utilidad para el análisis de barreras de Schottky²⁰. El voltaje en continua que se puede aplicar varía desde los 100 mV hasta 10 V. Para las medidas a baja temperatura (desde 10K hasta temperatura ambiente) se utilizó un “*cryocooler*” que utiliza helio líquido para enfriar el módulo donde se encuentran las muestras y alcanzar temperaturas de hasta 10K, utilizando para realizar las medidas de impedancia un analizador Agilent E4980A Precision LCR Meter

que permite medir entre 25 Hz y 2 MHz. En todos los casos se realizaron las correspondientes correcciones asociadas a la geometría de la muestra y a la capacidad del sistema de medida.

Previamente a cada ensayo se realizaba una medida del vacío para conocer la capacidad intrínseca y su influencia en las medidas. Para evitar influencias externas debidas al propio equipo de medición se utilizan discos de alúmina realizando un sándwich sobre la muestra para aislarla completamente.

Finalmente, el tratamiento de los datos obtenidos en las medidas de impedancia fueron realizados con el software libre ZView versión 3.2c que permite representar los diversos formalismos obtenidos en las medidas para su interpretación. Mediante este mismo programa es posible realizar los cálculos necesarios para caracterizar los valores de resistencia y capacidad de las muestras, pudiendo observar una misma o varias muestras a diferentes temperaturas en una misma gráfica.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ¹ E. C. Snelling. "Soft ferrites: Properties and applications" Butterworth & Co. 1989
- ² R. M. German, A. Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1997).
- ³ 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).
- ⁴ R. M. German, "Powder Injection Molding", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA (1990)
- ⁵ W. Ostwald. "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I" Kolloid Zeitschrift, 36 (2) (1925) 99-117
- ⁶ A. De Waele. "The manifestation of interfacial force in dispersed systems" Journal of American Chemical Society, 48 (1926) 2760-2765
- ⁷ R. P. Chhabra, J. F. Richardson. "Non-Newtonian flow in the process industries. Fundamentals and Engineering Applications" Butterworth-Heinemann. Oxford, 1999
- ⁸ J. C. Fernandes, P. M. Amaral, L. G. Rosa, N. Shohoji "Weibull statistical analysis of flexure breaking performance for alumina ceramic disks sintered by solar radiation heating" Ceramic International. 26 (2000) 203-206
- ⁹ I. Cañadas, D. Martínez, J. Rodríguez, J. M. Gallardo. "Viabilidad del uso de la radiación solar concentrada al proceso de sinterización de cobre" Rev. Metal. Madrid. (2005) 165-169
- ¹⁰ www.psa.es
- ¹¹ J. Rodríguez, I. Cañadas, J. Fernández, R. Monterreal, J. Ballestrín, F. Téllez, L. Yebra. "The PSA solar furnace, a test facility ready to characterize high-concentration solar devices from solar thermal applications to PV cells" In: Proceedings of 13th International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical energy Technologies, ISBN 84-7834-519-1 (2006)
- ¹² F. A. Costa Oliveira, N. Shohoji, J. C. Fernandes, L. G. Rosa, "Solar sintering of cordierite-based ceramics at low temperatures" Solar Energy. 78 (2005) 351-361.
- ¹³ R. Román, I. Cañadas, J. Rodríguez, M. T. Hernández, M. Gonzalez, "Solar sintering of alumina ceramics: Microstructural development" Solar Energy. 82 (2008) 893-902.
- ¹⁴ Mar López Blanco "Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales tipo columbita y trirutiles $ANb_{2-x}Ta_xO_6$ (A=Ni y Mn) y de algunos derivados sustituidos-Ti" Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid (2011)
- ¹⁵ G. V. Guinea, J. Y. Pastor, J. Planas, M. Elices. "Stress intensity factor compliance and CMOD for a general for a general three-point-bend beam" International Journal of Fracture. 89 (1998) 103-116.
- ¹⁶ www.ferroxcube.com
- ¹⁷ A. Goldman. "Modern ferrite technology" Ferrite Technology Worldwide, Inc. Van Nostrand Reinhold. 1990.

- ¹⁸ J. Ross Macdonald, E. Barsoukov “Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications”, Wiley, Chichester 2005.
- ¹⁹ J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West. “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy” *Advanced Materials*. 2. No 9 (1990) 132-138.
- ²⁰ D. R. Clarke. “Varistor Ceramics” *Journal of American Ceramic Society*. 82 [3] (1999) 485-502.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

4.1 Piezas obtenidas por moldeo por inyección de polvos

Tradicionalmente, la fabricación de piezas de ferrita se ha realizado mediante compactación uniaxial, sin embargo, debido a las nuevas aplicaciones en electrónica en las que es necesario no solo tener unas propiedades magnéticas adecuadas, sino propiedades mecánicas suficientes para resistir esfuerzos mecánicos, la fabricación mediante técnicas alternativas se presenta como una vía para su mejora. El moldeo por inyección de polvos se ha presentado como una alternativa para obtener una gran diversidad de materiales con unas buenas propiedades en piezas de 3 dimensiones y con formas complejas^{1,2,3}.

4.1.1 Muestras de referencia compactadas uniaxialmente.

A lo largo de este estudio se tomarán como referencia muestras de ferritas Ni-Zn compactadas uniaxialmente en una prensa industrial de doble efecto a una presión de 100 MPa. Esta presión es inferior a la utilizada comúnmente en materiales metálicos, sin embargo, corresponde con la presión típica de materiales cerámicos para evitar roturas de las piezas durante su conformado debido a la fragilidad del propio material.

Debido a que el material del que se parte es una mezcla de óxidos calcinados, no se tendrá una fase única en el polvo de partida por lo que es necesario, previo a la caracterización completa, un estudio sobre la temperatura de formación de la estructura cristalina espinela. Para ello se hicieron experimentos de difracción de Rayos X de las muestras compactadas sinterizadas a diferentes temperaturas (desde 1000°C hasta 1250°C) y del polvo de partida.

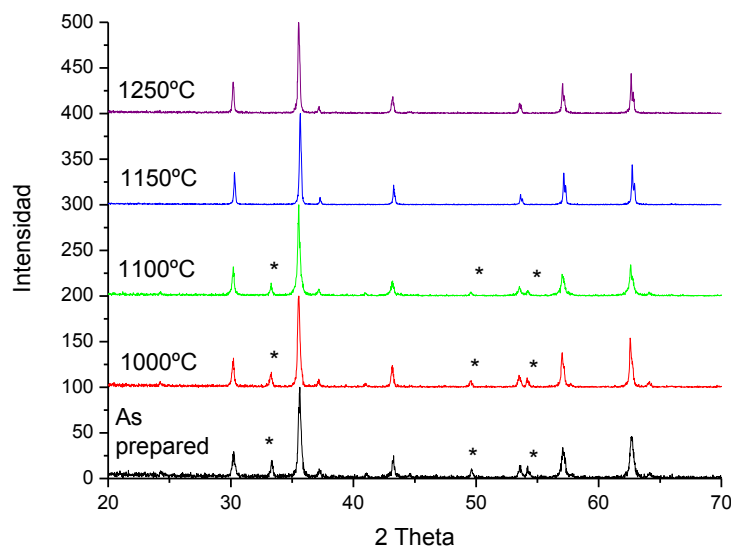


Fig. 1. Diagramas de difracción de rayos X de ferritas Ni-Zn calcinada (as prepared) y sinterizadas a diferentes temperaturas

En la Fig. 1, se puede observar como a temperaturas inferiores a 1150°C, aparecen máximos de difracción adicionales a los de la estructura espinela de la ferrita

Ni-Zn (marcados con estrella en posiciones de 2 θ de 33°, 49° y 54°). Estos picos adicionales corresponden a óxidos de cinc, hierro y níquel usados para la síntesis de la ferrita. A partir de dicha temperatura se obtiene una única fase que corresponde a la estructura espinela de la ferrita, por lo que se puede considerar que la reacción ha sido completa a 1150°C. Esta temperatura mínima de sinterizado concuerda con la encontrada en la bibliografía con ferritas de alta permeabilidad en la cual se indicaba una temperatura mínima de sinterización de 1100°C para la obtención de ferritas con un valor alto de permeabilidad^{4,5}. Incrementando la temperatura de sinterizado hasta 1250°C no se observa la aparición o eliminación de ningún otro pico en el difractograma, por lo que se puede concluir que a dicha temperatura la muestra obtenida es 100% espinela.

4.1.2 Estudio de ferritas inyectadas

4.1.2.1 Estudios preliminares.

En estudios previos, mediante ensayos de reología se concluyó que la carga óptima del *feedstock* de ferrita Ni-Zn con un sistema ligante de polipropileno, cera parafina y ácido esteárico, según se indica en el capítulo de procedimiento experimental, es de un 58% de polvo en volumen⁶. Sin embargo, este estudio solo tiene en cuenta la reología de las mezclas para su análisis y no para las propiedades finales como la permeabilidad magnética o la resistencia a flexión.

Para dicho estudio se escogieron *feedstocks* con diferentes cargas de polvo utilizando el sistema ligante anteriormente descrito. Las cargas de polvo seleccionadas, y tomando como referencia la tesis indicada, fueron del 52, 55 y 58 % en volumen de polvo, las cuales, fueron comparadas con muestras de ferritas Ni-Zn fabricadas de manera industrial.

En la Fig. 2 se muestran las curvas de viscosidad de las 3 mezclas utilizadas a lo largo de esta tesis doctoral. En todas las muestras se puede observar, en primer lugar, un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad de la mezcla disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Este comportamiento es el deseado para las mezclas durante el proceso de inyección. Por otra parte, se obtiene un valor de la viscosidad es inferior a 1.000 Pa.s en el intervalo de velocidad de cizalla de 100 a 1000 s^{-1} , lo que significa que todas las mezclas tienen unas propiedades reológicas, tanto desde el punto de vista del comportamiento como de los valores de viscosidad, adecuadas para ser inyectadas⁷. Las curvas mostradas para las cargas de polvo del 52 y 55% poseen valores muy similares, sin embargo, un incremento de la carga de polvo hasta 58% provoca un aumento importante de la viscosidad a lo largo del intervalo de velocidad de cizalla estudiado.

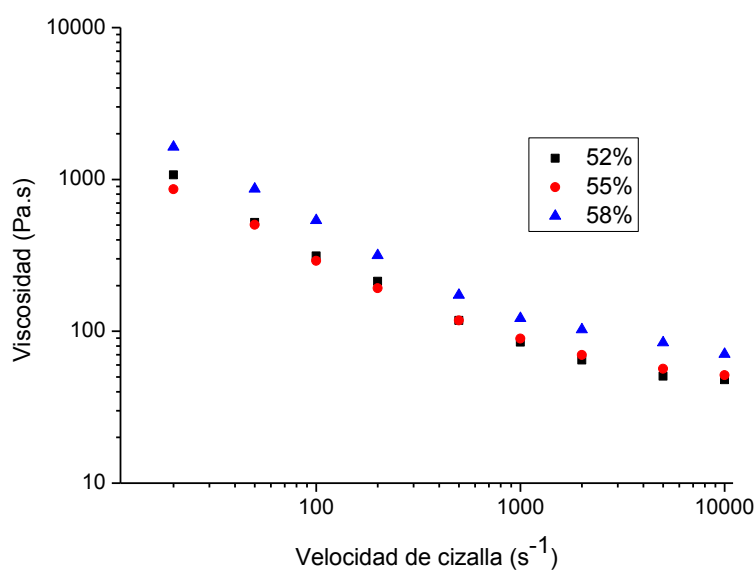


Fig. 2. Curvas reológicas de las mezclas de ferrita Ni-Zn con el sistema ligante PP-PW-SA con diferentes cargas medidas a 180°C

Para complementar el estudio reológico de las mezclas es necesario cuantificar el efecto de la velocidad de cizalla en la viscosidad. Para ello, aplicando la ley de Ostwald-de Waele^{8,9} se calculó el índice de flujo que establece esta dependencia y el carácter pseudoplástico. Sin embargo, durante el estudio de un fluido se observan

desviaciones con bajas y altas velocidades de cizalla, por lo que el cálculo de n debe hacerse en el tramo en que hay una relación lineal. En la Fig. 3 se muestran las curvas de flujo y los ajustes lineales para el cálculo de n a una temperatura de 180°C (temperatura seleccionada en la boquilla de la inyectora) según la ecuación: $\text{Log}\tau = \text{Log}k + n\text{Log}\gamma$ donde τ es el esfuerzo de cizalla y γ la velocidad de cizalla. Los datos obtenidos de este ajuste se muestran en la Tabla 1.

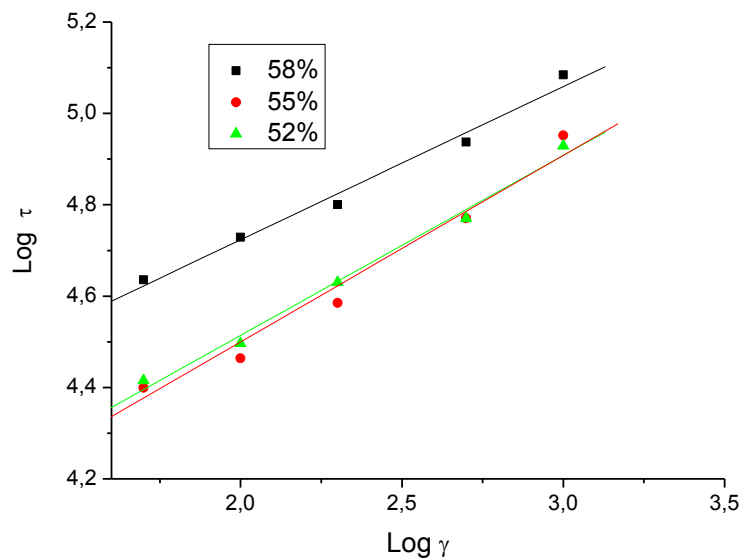


Fig. 3. Curva de flujo con el ajuste a la ley de potencias de los *feedstock* con las 3 cargas de polvo a 180°C

Tabla 1. Índices de flujo de los *feedstocks* con diferentes cargas a 180°C y valor del ajuste de la recta

	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>R</i>
<i>Feedstock 52%</i>	3,7258	0,3941	0,9956
<i>Feedstock 55%</i>	3,6829	0,4084	0,9913
<i>Feedstock 58%</i>	4,0521	0,3356	0,99243

Los valores obtenidos de n son, en todos los casos, menores que uno lo que indica el carácter pseudoplástico de cada una de las mezclas ensayadas. Aunque los valores mostrados son ligeramente mayores a los mostrados en la tesis doctoral de Elena Rodríguez la variación de estos valores es similar⁶. En dicha Tesis se observa como el

valor de n disminuye, independientemente de la temperatura de ensayo, a medida que aumenta la carga en polvo de la mezcla. Sin embargo, el incremento de carga del 52 al 55% produce un ligero aumento del valor de n que desaparece por completo al pasar a una carga mayor.

Este comportamiento se ha descrito anteriormente tanto en materiales cerámicos¹⁰ como metálicos¹¹. Dicho comportamiento se puede explicar como un alineamiento de capas de las partículas que ocurre cuando una fracción considerable del sistema es ocupado por una fase sólida rígida. La mayor dependencia del esfuerzo con la velocidad puede considerarse como una mayor disipación de la energía que supone la reordenación de las cadenas al incrementarse la fracción de sólidos. A mayor carga de polvo, más capas se interponen entre las cadenas y mayor es su efecto.

4.1.2.2 Densidad y estudio microestructural.

En la Fig. 4 se muestran los valores de densidad de las muestras compactadas e inyectadas con diferentes cargas de polvo sinterizadas a una temperatura de 1250°C. En esta gráfica se puede observar como las muestras inyectadas presentan una mayor densidad que las compactadas, alcanzando el valor más alto para una carga del 55% en polvo. En las ferritas compactadas, la densidad alcanza un valor medio del 87% teórico, mientras que para el caso de las ferritas inyectadas con un 55% de carga, este valor aumenta hasta el 96% de la densidad teórica. Considerando únicamente las muestras inyectadas se observa como se produce un incremento en la densidad cuando se aumenta la carga del 52 al 55%, mientras que un incremento mayor en la carga en polvo provoca una ligera caída en la densidad hasta el 93% del valor teórico, siendo esto posiblemente debido al uso de una carga en polvo por encima del valor óptimo.

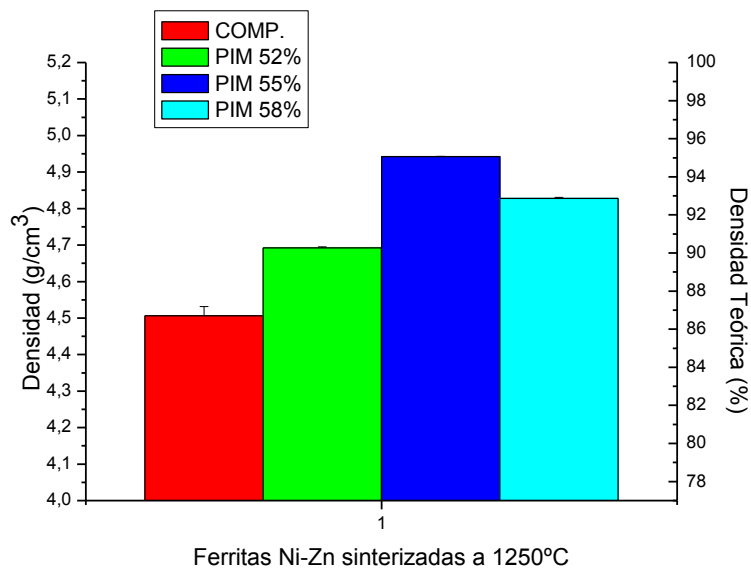


Fig. 4. Valores de densidad de muestras compactadas e inyectadas con diferentes cargas de polvo y sinterizadas a 1250°C.

A continuación se presenta el estudio microestructural de las muestras inyectadas y compactadas sinterizadas a una temperatura de 1250°C. Previo a este análisis fue necesario desbastar y pulir con alúmina de 1 micra para finalmente ser atacada térmicamente a una temperatura 25°C inferior a la temperatura de sinterización utilizadas. Dicho estudio se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido y las micrografías se han obtenido tanto con el detector de electrones retrodispersados como con electrones secundarios.

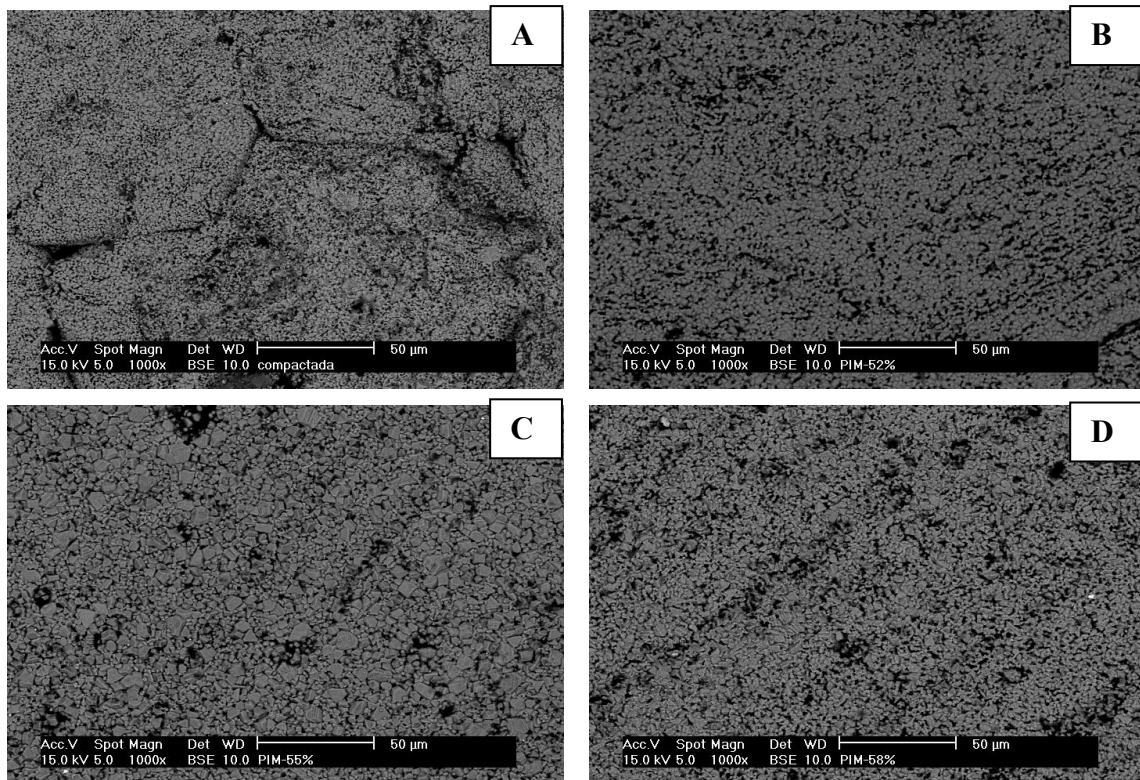


Fig. 5. Micrografías electrónicas de barrido obtenida con detector BSE de muestras de ferrita Ni-Zn compactadas (Figura A) e inyectadas con diferentes cargas de polvo (52% figura B, 55% figura C y 58% figura D) y sinterizadas a 1250°C donde se puede observar diferentes distribuciones de porosidad.

En la Fig. 5 se muestran las microestructuras de las diferentes muestras con 1000 aumentos usando el detector de electrones retrodispersados. En primer lugar se puede observar como en las piezas compactadas (Fig. 5A) se distinguen claramente los aglomerados de los que se parte para mejorar la compactación. Sin embargo, en las muestras inyectadas estos aglomerados no aparecen debido a que durante el proceso de extruido de la mezcla estos se han disgregado, de manera que en las mezclas las partículas se encuentran homogéneamente distribuidas. La disgregación de los aglomerados permite un mayor contacto entre las partículas que mejorará la sinterización de las muestras inyectadas frente a las compactadas.

En las muestras compactadas se puede observar una importante porosidad, tanto por los huecos dejados en la compactación de los aglomerados iniciales, como dentro de estos mismos. Esto provoca una disminución en la densidad de las muestras. La muestra

inyectada con una menor carga (Fig. 5B) presenta igualmente una porosidad importante, sin embargo, esta es de menor grado y está distribuida de manera homogénea, algo que no sucedía en las muestras compactadas. Con una mayor carga de polvo (55% en la Fig. 5C) se observa una disminución de la porosidad, siendo esta igualmente homogénea y sin la existencia de los aglomerados iniciales. Finalmente, las muestras con la mayor carga (Fig. 5D) presentan una microestructura similar a las mostradas en las demás ferritas inyectadas.

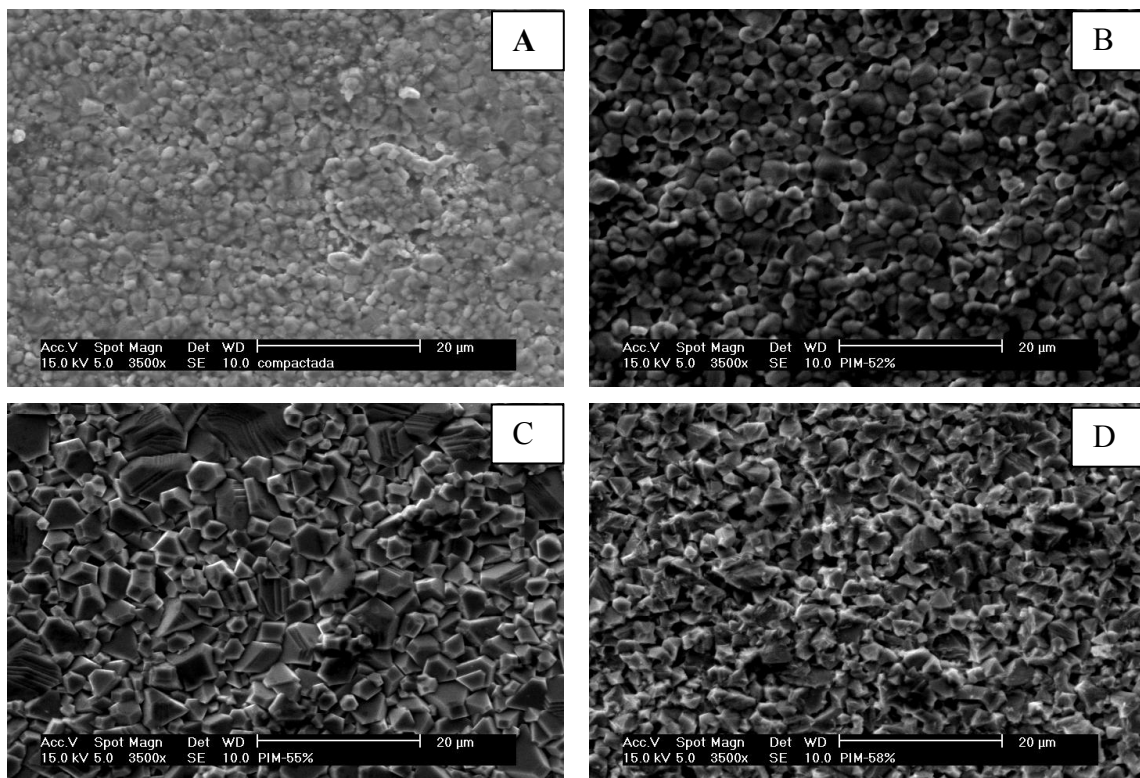


Fig. 6. Micrografías electrónicas de barrido obtenidas con detector SE de muestras de ferrita Ni-Zn compactadas (Figura A) e inyectadas con diferentes cargas de polvo (52% figura B, 55% figura C y 58% figura D) y sinterizadas a 1250°C donde se puede observar el tamaño de grano.

El tamaño de grano se puede observar en las micrografías mostradas en la Fig. 6, tomadas mediante electrones secundarios a 3.500 aumentos. En primer lugar, cabe destacar que apenas existen diferencias en el tamaño de grano de las muestras ensayadas, siendo esto debido a que el principal parámetro en el crecimiento de grano es

la temperatura de sinterización y esta es exactamente la misma para cada una de las muestras estudiadas.

En las muestras compactadas se puede observar un tamaño de grano de entre 1 y 5 micras y una distribución de tamaños homogénea. Para el caso de las muestras inyectadas con la menor carga en polvo, la microestructura mostrada es muy similar a la obtenida para ferritas compactadas con un tamaño de grano pequeño y una distribución homogénea, sin embargo, se puede observar cuellos de sinterizado no existentes en las muestras compactadas, por lo que pueda dar una idea de una mejor sinterización. Las ferritas inyectadas con un 55% de carga, al contrario que las muestras comentadas anteriormente, presentan una distribución de tamaño de grano bimodal, con partículas de un tamaño superior a 10 micras junto con granos más pequeños que apenas alcanzan 5 micras. Esta microestructura es diferente a las obtenidas en las muestras ya comentadas, así como las ferritas con mayor carga de polvo. Estas, presentan una distribución de tamaños homogénea al igual que las muestras compactadas e inyectadas con un 52% de carga, con un tamaño medio ligeramente superior al mostrado por las muestras compactadas e inyectadas con menor carga de polvo.

Finalmente, comparando los valores de densidad obtenidos se pueden relacionar fácilmente con las microestructuras mostradas. Las muestras compactadas presentaban una mayor cantidad de porosidad obteniendo posteriormente el menor valor de densidad. También se observa como las muestras con una mayor densidad (con una carga en polvo del 55%) presentan una microestructura con una porosidad reducida. Ferritas inyectadas con menor y mayor carga también presentan una microestructura con menor porosidad lo que provoca un aumento de la densidad con respecto a las muestras compactadas.

4.1.2.3 Estudio de propiedades mecánicas.

Una vez obtenidas las muestras compactadas e inyectadas en verde, estas fueron sinterizadas a una temperatura fija de 1250°C para realizar una caracterización de las propiedades mecánicas de las ferritas Ni-Zn. Para ello, las mismas muestras fueron utilizadas para cada uno de los ensayos realizados.

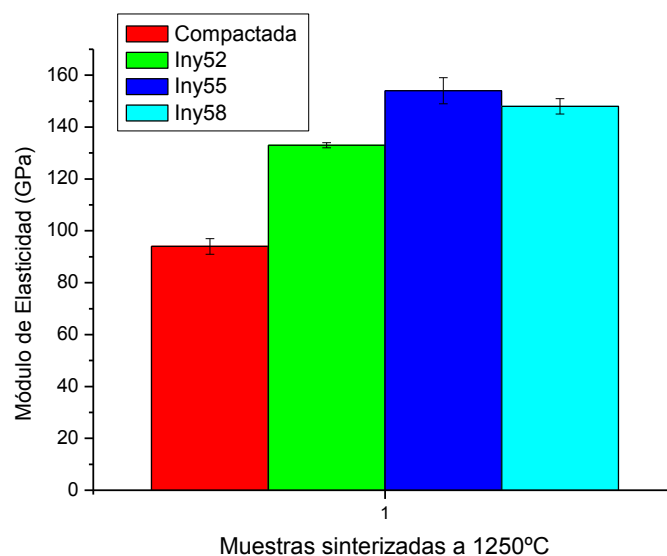


Fig. 7. Valores del módulo de elasticidad de muestras de ferritas Ni-Zn compactadas e inyectadas con diferentes cargas de polvo, sinterizadas a 1250°C

En primer lugar se muestra en la Fig. 7 la representación de los valores de módulo de elasticidad en las muestras compactadas e inyectadas con diferentes cargas. En primer lugar cabe destacar que los valores medidos del módulo de Young en las muestras inyectadas son mayores que los obtenidos en las ferritas compactadas independientemente de la carga en polvo de las primeras. En las muestras inyectadas los mayores módulos de elasticidad corresponden con una carga de polvo del 55% con un valor de 154 GPa. Por otra parte, el menor valor de módulo de elasticidad alcanzado, que como se ha comentado corresponde con las muestras compactadas, es de tan solo 94 GPa, un 30% inferior al máximo valor del módulo de elasticidad alcanzado.

En la Fig. 8 se presentan los valores de resistencia a flexión en 3 puntos de las muestras. Por una parte, las muestras inyectadas con una carga de polvo del 58% poseen el menor valor de resistencia a flexión. En el caso de las muestras inyectadas se observa una clara tendencia a volverse menos resistentes al aumentar la carga en polvo. Por ello se alcanza la mayor resistencia a flexión en las muestras con una carga de polvo del 52%, alcanzando 105 MPa. Este valor se reduce a apenas 56 MPa cuando la carga aumenta hasta el 58% (un 50% inferior de resistencia a flexión con un 6% en volumen más de polvo) y de 69 MPa en muestras compactadas.

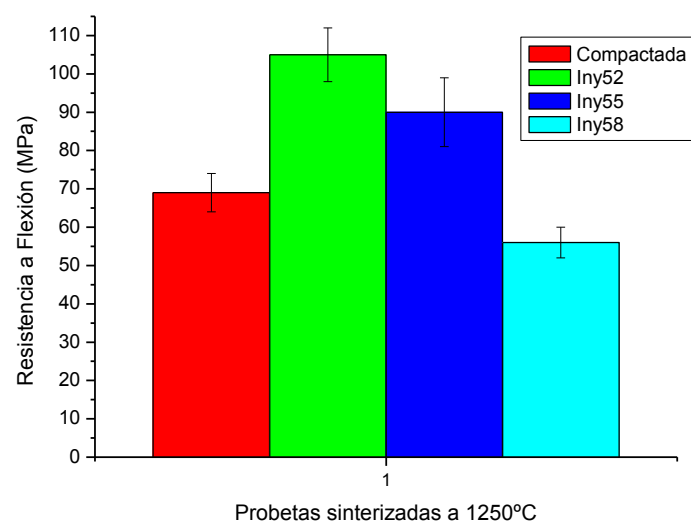


Fig. 8. Valores medios de resistencia a flexión en 3 puntos de ferritas Ni-Zn compactadas e inyectadas

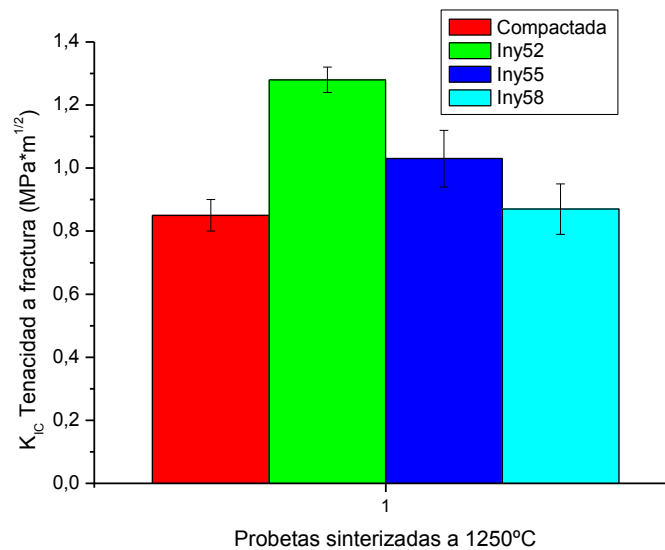


Fig. 9. Tenacidad a fractura de ferritas Ni-Zn sinterizadas a 1250°C.

Finalmente, para completar el estudio de las propiedades mecánicas de las ferritas Ni-Zn se realizaron medidas de la tenacidad a fractura en modo I de dichos materiales. Las muestras ensayadas fueron las mismas que se utilizaron en el ensayo a flexión en 3 puntos.

Los valores medios (y sus desviaciones) obtenidos son mostrados en la Fig. 9. El mayor valor obtenido de tenacidad a fractura en las muestras estudiadas corresponde nuevamente a las inyectadas con una carga del 52% en volumen. En este caso el valor alcanzado es de $1,28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, no siendo posible comparar dicho valor con datos bibliográficos por no existir o no haber sido encontrados para ferritas NiZn. De hecho no existen o no se conocen estudios de propiedades mecánicas en la literatura. A medida que se incrementa la carga en polvo en las muestras inyectadas, la tenacidad a fractura se hace menor como sucedía en el caso de la resistencia a flexión. En la representación de los resultados se puede ver como la tenacidad de las muestras compactadas e inyectadas con una carga del 58% tienen un valor similar ($0,85$ y $0,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente), por lo que inyectar ferritas con esta carga en polvo no permite mejorar la tenacidad como cabría esperar.

Una vez mostrados los valores obtenidos de las propiedades mecánicas estudiadas se procede a su análisis. Comparando los resultados obtenidos en la medida de densidad y del módulo de elasticidad se puede observar un comportamiento similar en ambas propiedades con la carga de polvo. Es decir, las muestras con una carga intermedia de polvo (55% de polvo) presentan los valores más altos, disminuyendo si se produce un aumento o disminución de la carga. Este comportamiento dista del mostrado en la bibliografía, tanto para materiales metálicos como cerámicos. Según los datos obtenidos por Khalil *et al*¹² con materiales metálicos, el módulo de elasticidad aumenta a medida que se incrementa la carga en polvo de la mezcla no mostrando este mismo comportamiento las ferritas Ni-Zn estudiadas. Sin embargo, también es necesario tener en cuenta la variación del incremento de las propiedades con la carga. En las ferritas Ni-Zn se incrementa la densidad un 4% con solo un aumento de la cantidad de polvo del 3%, mientras que para el caso del acero, un aumento del 10% de carga de polvo provoca únicamente un incremento en la densidad del 1%, es decir, el incremento de las propiedades en la ferrita es más acentuado que en los aceros con la carga en polvo. En el caso de materiales cerámicos, en la tesis de la doctora Patricia Thomas Vielma se realizó un estudio similar al realizado con diferentes cargas de muestras inyectadas utilizando como material la alúmina¹³. A pesar de mostrar un crecimiento de la densidad y del módulo de elasticidad con la carga en polvo, estos valores son menores que los mostrados por piezas compactadas uniaxialmente. Este comportamiento con respecto a la carga en polvo es similar al mostrado por Khalil *et al* y sin embargo diferente al mostrado en esta tesis con ferritas Ni-Zn.

El comportamiento singular de estos materiales puede ser debido a que dentro del intervalo de carga en polvo utilizada se encuentre el valor óptimo de carga. Según los valores mostrados anteriormente, la carga de polvo óptima en función de la densidad y el módulo de elasticidad sería de un 55%, valor inferior al mostrado desde el punto de vista reológico por parte de la doctora Elena Rodríguez que alcanzaba un valor del 58%⁶.

Con respecto a la resistencia mecánica, los datos obtenidos por Barreiros *et al*¹⁴, presentan una mejor resistencia a flexión cuando se aumenta la carga de polvo en materiales cerámicos. Este mismo comportamiento también se muestra en el caso de alúmina inyectada, obteniendo una mejora de las propiedades con la carga en polvo utilizada¹³. Este caso, el comportamiento del material es diferente al de las ferritas Ni-Zn estudiadas, siendo esto posiblemente debido a que las cargas de polvo de las muestras puedan encontrarse por encima o por debajo de la carga óptima.

Teniendo en cuenta la tenacidad a fractura el comportamiento mostrado por las ferritas con respecto a las propiedades mecánicas es diferente al mostrado por Khalil *et al*¹², para un acero inoxidable. En primer lugar cabe destacar que un aumento en la carga de polvo en el acero inoxidable provoca un aumento en la tenacidad a fractura, mientras que para el caso de las ferritas un incremento de la cantidad de polvo provoca una disminución de la tenacidad.

Analizando la totalidad de las propiedades estudiadas hasta el momento (densidad, módulo de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad a fractura) se pueden observar claramente dos comportamientos diferentes. Por una parte se tiene la densidad y el módulo de Young con un valor máximo que se alcanza con un 55% de carga en polvo, mientras que en la resistencia a flexión y la tenacidad a fractura los valores obtenidos disminuyen a medida que se incrementa el valor de la carga en polvo. En este último caso se podría indicar que el valor de carga óptima es de tan solo el 52%, inferior al asignado tomando la densidad y el módulo de elasticidad (55%) y del asignado mediante medidas reológicas (58%).

Comparando los valores de resistencia a flexión y tenacidad a fractura de las muestras inyectadas con un 52% frente a las compactadas uniaxialmente se obtiene una diferencia del 50%. Esta importante mejora es posible no solo explicarla en base al

incremento de la densidad de las ferritas inyectadas sino también de la microestructura presente. Como se indicó anteriormente, en las muestras compactadas era posible observar los aglomerados de polvo iniciales, situación que no sucedía en las muestras inyectadas. Estos aglomerados dejaban entre ellos importantes huecos que serían puntos de concentración de tensiones importantes que disminuirían las propiedades, cosa que en las muestras inyectadas no sucedía.

Finalmente, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el uso del moldeo por inyección de polvos permite obtener piezas con mejores propiedades que las obtenidas mediante compactación uniaxial siempre y cuando la carga en polvo utilizada no sobrepase el 55%. Sin embargo, no es posible obtener un único valor de carga óptima para la ferrita Ni-Zn utilizada tomando únicamente como referencia las propiedades mecánicas ensayadas.

4.1.2.4 Estudio fractográfico.

Una vez concluido el estudio de las propiedades mecánicas de las ferritas se realizó, con el objetivo de complementarlo y explicar los resultados obtenidos, un análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura obtenidas tras los ensayos de tenacidad a fractura en las ferritas compactadas e inyectadas. A continuación se muestran las micrografías de las superficies de fractura más representativas de las muestras ensayadas.

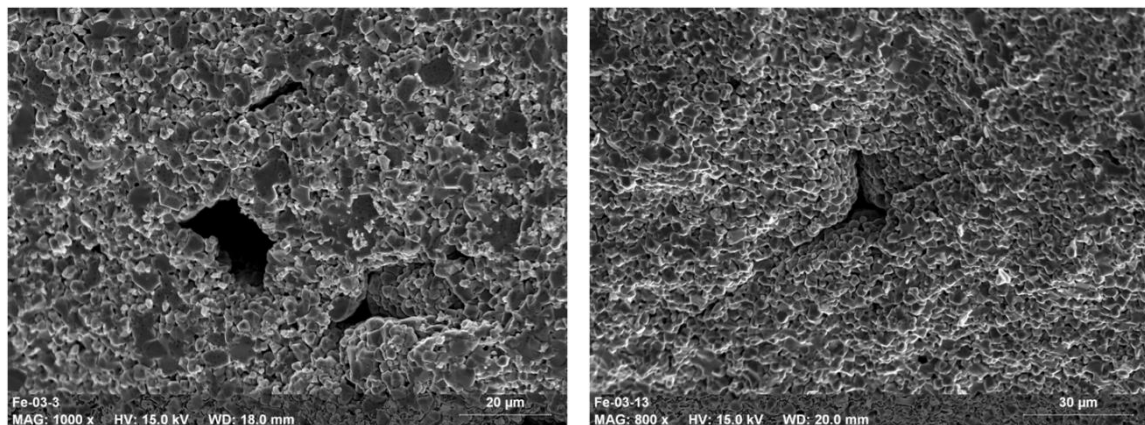


Fig. 10. Micrografías de la superficie de fractura de muestras de ferritas Ni-Zn compactadas.

En la Fig. 10 se muestran las superficies de fractura de las piezas compactadas uniaxialmente, donde se puede observar pequeños huecos (alrededor de $1\mu\text{m}$) y cavidades de un tamaño alrededor de $20\text{-}25\mu\text{m}$ debidos al proceso de fabricación. En algunos casos, estas cavidades aparecen con formas puntiaguadas en las cuales se generan grietas a partir de sus vértices, lo cual también contribuye a limitar las propiedades mecánicas del material.

Estos defectos se producen en la unión de las partículas inicialmente aglomeradas, que como se comentó anteriormente, no se disgregaban durante el proceso de compactación, no así en el de inyección. Por último, cabe destacar que el proceso de rotura del material es intergranular debido a que los granos no están bien cohesionados y aparece abundante microporosidad entre ellos debido especialmente a la baja densidad del material.

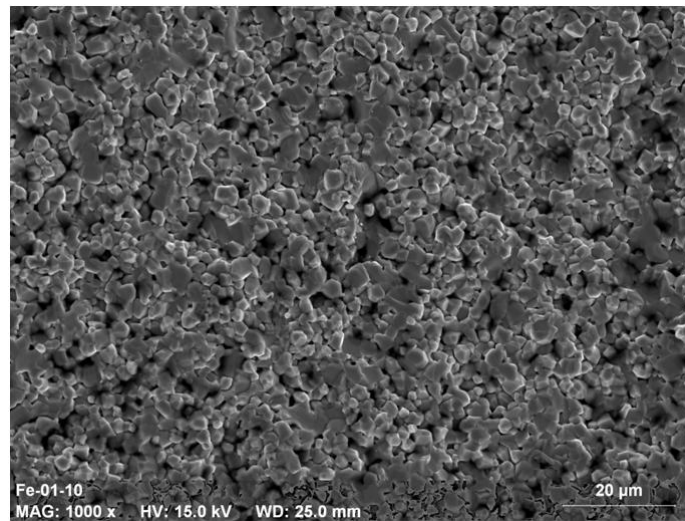


Fig. 11. Micrografía de la superficie de fractura de una muestra inyectada con una carga del 52% en polvo

En las muestras inyectadas con una carga el 52% en polvo se pueden observar importantes diferencias (Fig. 11) con respecto a las muestras compactadas. En primer lugar, la muestra presenta un mejor sinterizado, cavidades de menor tamaño y uniformemente distribuidas. También se observa una menor porosidad intergranular y granos más compactados que las ferritas fabricadas industrialmente. Todo esto conlleva a una mejora en la densidad y el módulo de elasticidad y aún más importante en la resistencia mecánica y tenacidad a fractura, como se ha visto anteriormente. Finalmente, al igual que sucedía con las muestras compactadas, la fractura de las piezas es mayoritariamente intergranular.

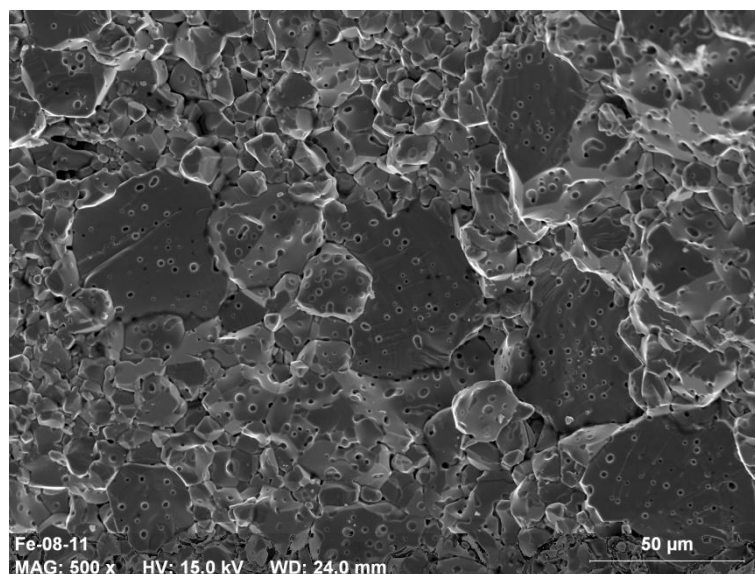


Fig. 12. Aspecto de la superficie de fractura de la ferrita Ni-Zn inyectada con una carga del 55%

En el caso de las ferritas inyectadas con una carga del 55%, se puede observar una distribución bimodal de los granos (Fig. 12). Esta distribución ya fue observada en el análisis de la microestructura explicado anteriormente. Por una parte se observan granos de un tamaño similar a las muestras anteriores, pero también existen granos de gran tamaño, como el que se muestra en el centro de la Fig. 12 con un tamaño cercano a las 40 μm . En este grano se puede observar una importante porosidad interna debida a la unión de pequeños granos que durante su sinterización ha dejado atrapada la porosidad presente. También se puede observar que dichos granos presentan una pobre cohesión con los granos adyacentes lo que provoca una caída importante de la resistencia mecánica y de la tenacidad a fractura.

Al contrario de lo ocurrido con las muestras ya estudiadas por fractografía, en las cuales, la fractura era de tipo intergranular, en las muestras con una carga en polvo del 55% se observa tanto fractura intergranular como una fractura intragranular en alguno de los granos, principalmente en los de mayor tamaño.

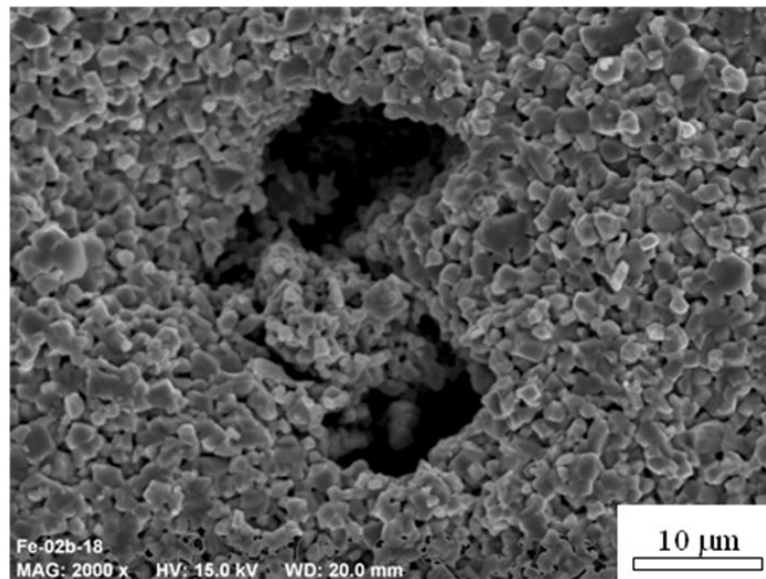


Fig. 13. Superficie de fractura de una muestra de ferrita Ni-Zn inyectada con una carga del 58% en polvo

Finalmente, en las muestras inyectadas con la mayor carga de polvo se observó una superficie similar a las muestras compactadas uniaxialmente con huecos y cavidades de gran tamaño de gran tamaño (en la Fig. 13 se observa una cavidad con un tamaño de 30 μm) y zonas mal compactadas. Estos huecos y cavidades de gran tamaño pueden ser debidas a una sobrecarga de polvo durante el mezclado, es decir, que el uso de un 58% de carga supere el valor óptimo de polvo con el sistema ligante utilizado, lo que produce zona de aglomeración de polvo que provocan los defectos comentados. Estos defectos mostrados provocan una disminución considerable de las propiedades mecánicas especialmente por encontrarse cercanos entre si y muy localizados. Esta superficie de fractura explica las bajas propiedades finales presentes en las ferritas inyectadas con mayor carga en polvo. De manera similar a los casos de las muestras compactadas e inyectadas con una carga en polvo del 52%, las obtenidas con un 58% presentan una fractura intergranular.

4.1.2.5 Estudio de las propiedades magnéticas.

Finalmente, para completar la caracterización de las ferritas Ni-Zn, se realizó un estudio de sus propiedades magnéticas, siendo estas las más importantes desde el punto

de vista de sus principales aplicaciones. Las propiedades medidas fueron la permeabilidad inicial y el factor de pérdidas debido a que estos materiales se caracterizan por un alto valor de permeabilidad y unas pérdidas muy bajas.

En la Fig. 14 se muestra el barrido de la permeabilidad magnética inicial entre 100 kHz y 25 MHz, intervalo de frecuencias habituales para el uso de este material. En ambas muestras (compactadas e inyectadas, estas últimas con un 58% de carga) se observa un comportamiento similar con una zona de permeabilidad constante desde 100 kHz hasta 5 MHz. A partir de esta frecuencia, la permeabilidad de ambos materiales se incrementa de manera importante con la frecuencia hasta los 10 MHz, frecuencia a partir de la cual se produce una disminución drástica de la permeabilidad magnética.

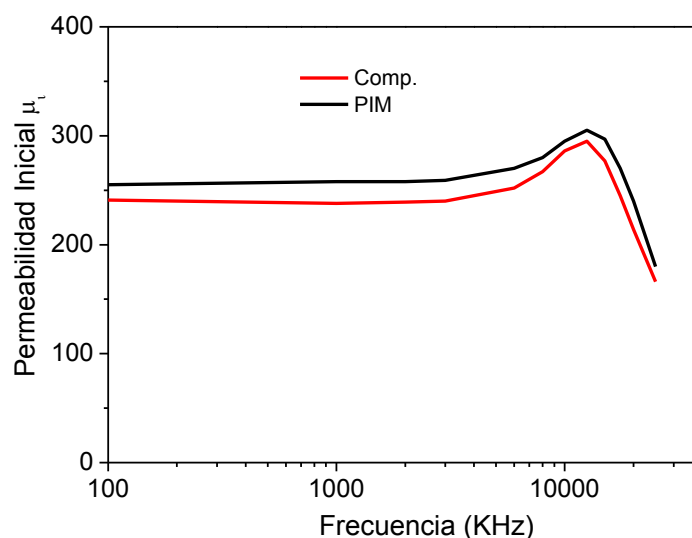


Fig. 14. Permeabilidad inicial de ferritas Ni-Zn compactadas e inyectadas sinterizadas a 1250°C en función de la frecuencia

Comparando los valores de ambas curvas se puede observar como las muestras inyectadas tienen un valor ligeramente mayor en todo el intervalo de frecuencias. Esto puede ser debido a la diferencia de densidad mostrada entre ambos tipos de muestras. Estos resultados difieren con los obtenidos por Pigram *et al*², en los que muestras de

ferritas Mn-Zn inyectadas presentan un valor menor de permeabilidad frente a la obtenida mediante técnicas convencionales. Esto se explica por la diferencia del tamaño de grano¹⁵, pues las muestras inyectadas poseían un menor tamaño frente a las convencionales. En nuestro caso esto no es así, obteniendo tamaños de grano superiores a las muestras compactadas, probablemente debido a la disgregación de los aglomerados. Esto explicaría de manera adecuada los resultados obtenidos de permeabilidad inicial en las ferritas Ni-Zn pues tanto el tamaño de grano como la permeabilidad son ligeramente superiores en el caso de las muestras inyectadas lo que permitiría una mayor facilidad del movimiento de las paredes de dominio¹⁶. En el estudio de Pigram también se utiliza una menor presión de inyección que la utilizada durante la obtención de muestras en esta tesis, lo que conlleva una menor densidad y por lo tanto menor permeabilidad inicial.

Una vez analizado el valor de la permeabilidad inicial se continuó el estudio de las propiedades magnéticas con el análisis de factor de pérdidas magnéticas. A continuación se muestran los valores de tangente de pérdidas dividido por el valor de la permeabilidad de la muestra en función de la frecuencia dentro del mismo intervalo mostrado en el caso de la permeabilidad inicial (Fig. 15). Con la evaluación de esta propiedades se puede estimar el intervalo de frecuencias dentro del cual se pueden utilizar las ferritas, así como las aplicaciones industriales.

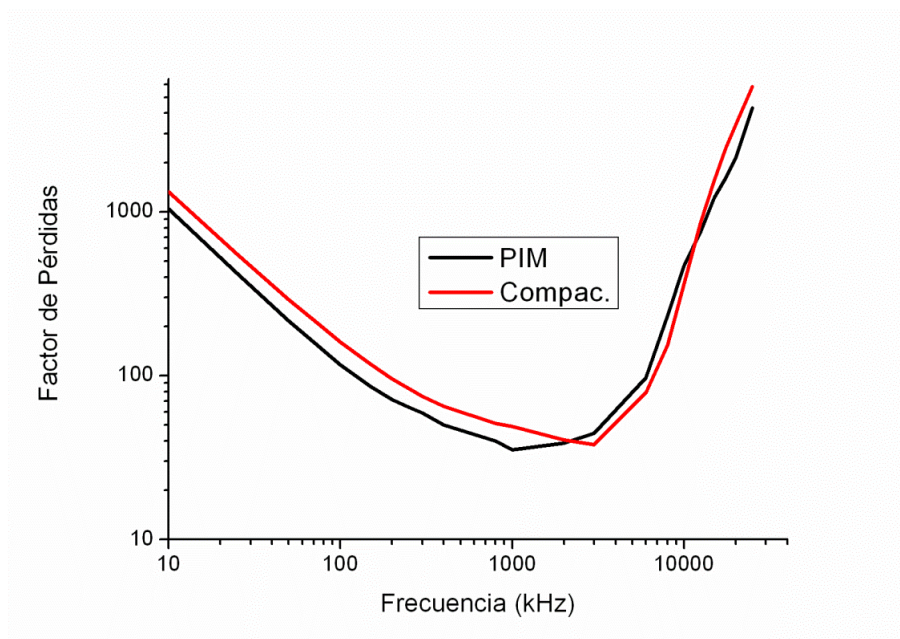


Fig. 15. Representación del factor de pérdidas magnéticas de ferritas Ni-Zn compactadas e inyectas a 1250°C en función de la frecuencia.

El barrido de frecuencias realizado para la medición del factor de pérdidas en las ferritas abarca desde 10 kHz hasta 30MHz. A lo largo del barrido de frecuencias se puede observar como ambas muestras presentan un comportamiento similar. En primer lugar se produce una disminución prácticamente lineal del factor de pérdidas a bajas frecuencias. Sin embargo, a frecuencias superiores a 1 MHz se produce un aumento importante del valor de pérdidas. Este comportamiento se ha descrito anteriormente en ferritas Ni-Zn con diferentes composiciones alcanzando un mínimo a una frecuencia conocida como frecuencia umbral¹⁷. Los altos valores del factor de pérdidas que se producen a bajas frecuencias (en torno a 10 kHz) son atribuidos a imperfecciones residuales y tensiones internas del material¹⁷.

A lo largo del intervalo de frecuencias estudiadas el valor del factor de pérdidas en las muestras inyectadas es inferior al mostrado para las ferritas compactadas uniaxialmente hasta la frecuencia umbral. La permeabilidad inicial así como el factor de pérdidas, dependen de diversos factores como son la estequiometría, densidad, tamaño de grano, contenido de iones Fe^{2+} y la homogeneidad estructural¹⁸. Para la explicación

de los resultados obtenidos en la Fig. 15 hay que tener en cuenta varias situaciones descritas en la literatura. En primer lugar, un tamaño de grano mayor provoca un aumento en el valor del factor de pérdidas magnéticas¹⁹, sin embargo la diferencia de tamaño entre ambas muestras es muy pequeña. Por otra parte, una distribución amplia del tamaño de grano también provoca una disminución del factor de pérdidas¹⁹. Con esto se puede entender que las muestras inyectadas con un tamaño de grano ligeramente mayor pero también con una distribución de tamaño más amplia posea un factor de pérdidas magnéticas menor que las muestras compactadas uniaxialmente.

4.2 Sinterización Solar de muestras compactadas

Una vez completado el estudio de las muestras inyectadas se procedió a la fabricación de piezas compactadas uniaxialmente y sinterizadas mediante un concentrador solar. Nuevamente se tomaron como muestras de referencia ferritas Ni-Zn compactadas uniaxialmente a 100 MPa de presión y sinterizadas en un horno eléctrico bajo condiciones estándar en la industria.

Como se mostraba en la Fig. 1, a partir de una temperatura de sinterización de 1150°C la mezcla de óxidos se transforma completamente en una ferrita con estructura espinela. Por este motivo, los ensayos de sinterización solar se realizaron a una temperatura mínima de 1150°C y máxima de 1300°C. Las muestras fueron inicialmente analizadas mediante difracción de rayos X con el objetivo confirmar que las ferritas obtenidas presentaban una única fase.

En la Fig. 16 se puede observar como a una temperatura de sinterización de 1150°C las muestras poseen una estructura 100% espinela sin que existan picos de intensidad relacionados con los polvos de partida. A temperaturas de sinterización superiores tampoco existen picos debidos a los óxidos de hierro, níquel y cinc así como

a otras fases distintas a la espinela de las ferritas Ni-Zn por lo que todas las muestras estudiadas presentan una única estructura cristalina espinela.

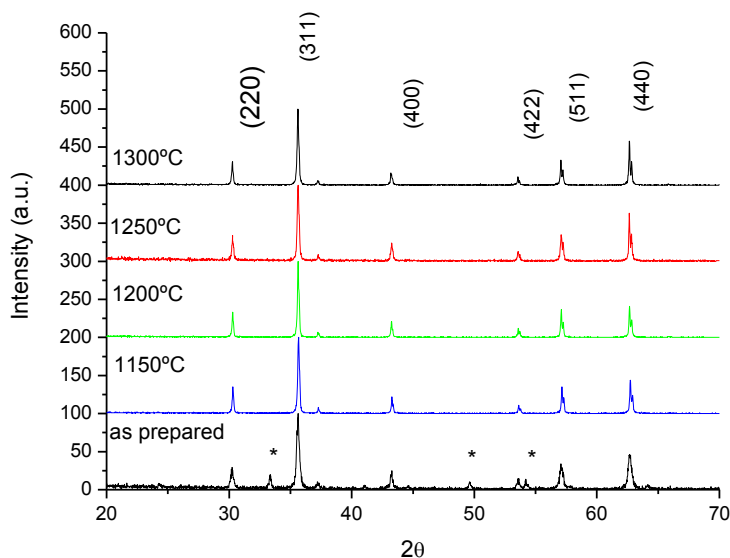


Fig. 16. Patrón de difracción de rayos X de muestras de ferrita Ni-Zn sinterizadas en horno solar a diferentes temperaturas y del polvo de partida.

Una de las principales desventajas de la sinterización solar es el gradiente de temperaturas que se producen a lo largo de las muestras. Dependiendo del espesor de las muestras, pueden aparecer diferencias importantes de temperatura entre la superficie en la que incide el haz de luz y la superficie sobre la que se apoya²⁰. Independientemente del espesor de la muestra, la superficie expuesta directamente a la radiación solar puede presentar una composición y microestructura diferente a la obtenida en el resto del material²¹. Por ello se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de las muestras tanto en la superficie superior (superficie de contacto del haz de luz) como en la superficie inferior (apoyada sobre la barquilla). Especialmente importante era el caso de la menor temperatura (1150°C), pues por debajo de esta en la sinterización convencional no se obtenía una fase única. Sin embargo, en la Fig. 17 se observa como ambos difratogramas (de la superficie superior y la inferior) presentan una única fase, por lo que se puede considerar que en ambas superficies se ha alcanzado la temperatura mínima para la formación de la espinela.

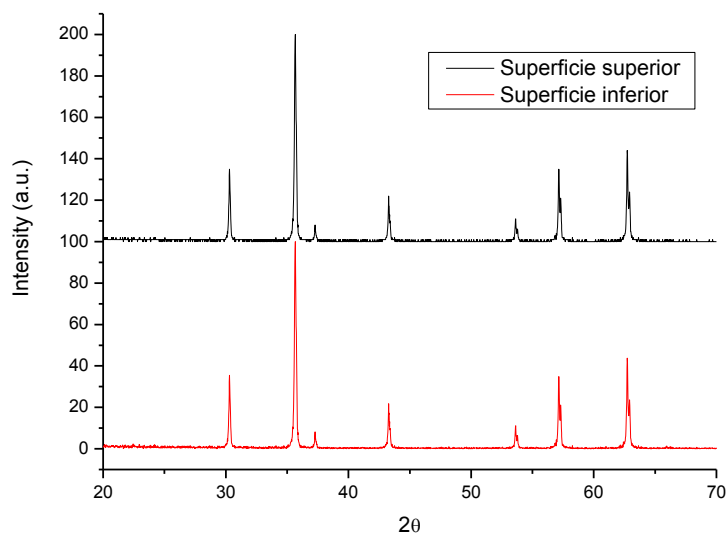


Fig. 17. Patrones de difracción de rayos X de una muestra de ferrita Ni-Zn sobre su superficie superior e inferior sinterizadas en horno solar a 1150°C .

4.2.1 Optimización de la sinterización

Debido a la ausencia de referencias bibliográficas sobre la sinterización solar en ferritas, es necesario realizar un estudio previo sobre estas. Para ello se tomaron 4 temperaturas de sinterización diferentes (desde 1150°C hasta 1300°C), 3 velocidades de calentamiento/enfriamiento (15, 30 y $60^\circ\text{C}/\text{min}$) y 3 tiempos de sinterización (15, 30 y 60 minutos).

En primer lugar se tomó constante la temperatura con un valor de 1200°C para variar la velocidad de calentamiento y enfriamiento entre 15 y $60^\circ\text{C}/\text{min}$, con un tiempo de sinterizado de 30 minutos. Estas velocidades son considerablemente superiores a las utilizadas en sinterizados convencionales con hornos eléctricos, debido a que una de las principales ventajas de la sinterización solar es la capacidad de usar altas velocidades de calentamiento obteniendo muestras con altos valores de densidad²².

Los resultados de densidad obtenidos en los ciclos de sinterizado (Fig. 18) muestran como se produce una moderada disminución cuando se aumenta la velocidad de calentamiento y enfriamiento de 15 a 30 °C/min. Sin embargo, si se incrementa la velocidad hasta 60°C/min, solo se produce una ligera disminución del valor medio de la densidad que se solapa con los errores de las medidas. Este comportamiento es idéntico al que sucede en una sinterización convencional con un horno eléctrico, pues una menor velocidad indica mayor densidad²³. En el caso de otros materiales sinterizados en un horno solar, es posible obtener un comportamiento similar para la alúmina²⁴, mientras que durante la sinterización de Si_3N_4 la velocidad de calentamiento/enfriamiento no afecta de manera importante a la densidad final²⁵.

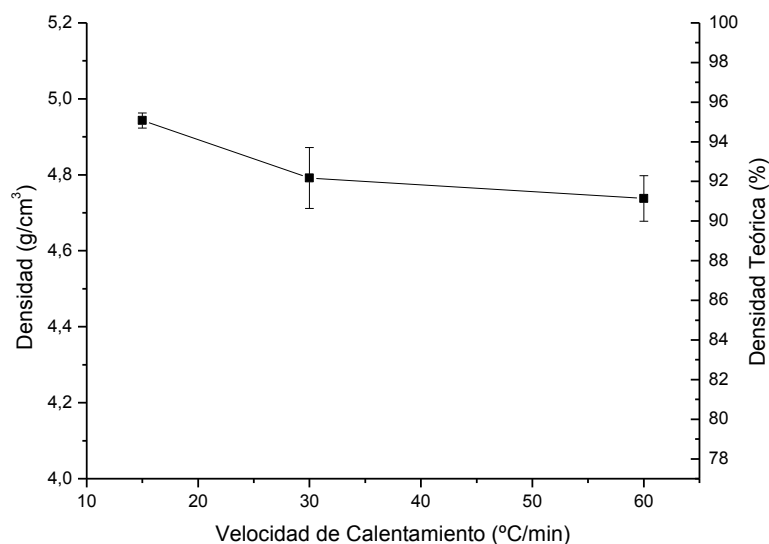


Fig. 18. Variación de la densidad de ferritas Ni-Zn sinterizadas a 1200°C con la velocidad de calentamiento

Fijando esta vez la velocidad de calentamiento en 30°C/min y la temperatura de sinterización nuevamente a 1200°C, se estudio el efecto del tiempo de sinterización. Los tiempos seleccionados fueron 15, 30 y 60 minutos. Estos tiempos utilizados son mucho más cortos que los utilizados en la sinterización convencional en hornos eléctricos, pues se pueden alcanzar, según la bibliografía, mayores densidades con tiempos menores utilizando la sinterización solar^{24,25}.

En la Fig. 19 se puede observar como a medida que aumenta el tiempo de sinterización, la densidad de las muestras aumenta paulatinamente, por lo que se obtienen muestras más densas con un tiempo de sinterización de 60 minutos, alcanzando valores del 94% de la densidad teórica. Reduciendo el tiempo de sinterización a únicamente 15 minutos, se obtiene una densidad del 90%. En el caso de Si_3N_4 , como sucedía con la velocidad de calentamiento/enfriamiento, un incremento del tiempo no influye de manera significativa en los valores de densidad alcanzados²⁵.

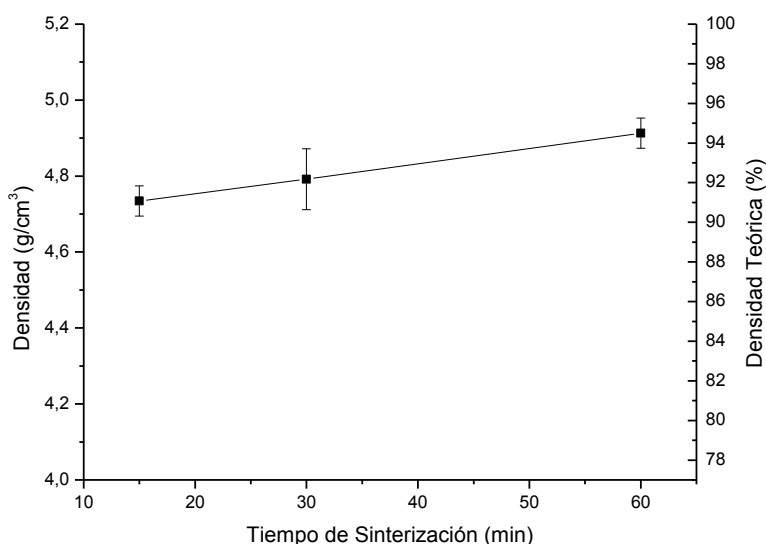


Fig. 19. Variación de la densidad de ferritas Ni-Zn sinterizadas a 1200°C con el tiempo de sinterizado.

Finalmente, se tomó la velocidad de calentamiento/enfriamiento y tiempo intermedio, es decir 30°C/min y 30 minutos para observar la variación de las densidades de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. Los valores obtenidos son mostrados en la Fig. 20. En el caso de las muestras sinterizadas en horno eléctrico se muestran un incremento prácticamente lineal de la densidad de las piezas con la temperatura de sinterización. Sin embargo, en las muestras sinterizadas en horno solar se produce un aumento de la densidad con la temperatura hasta 1250°C y a partir de esa temperatura la densidad de sinterización se mantiene prácticamente constante, por lo que parece indicar que se alcanza el umbral de densidad. Este comportamiento es

similar al descrito en la sinterización convencional de ferritas por Ismail *et al*²⁶. En dicho estudio a partir de una temperatura de sinterización de 1300°C se produce una disminución de la densidad de las muestras debido a la aparición de porosidad intragranular. En el caso de las ferritas sinterizadas en horno eléctrico, este umbral no parece alcanzarse, sin embargo en la sinterización solar a una temperatura menor parece alcanzarse el umbral sobre 1250°C. Más adelante, en el estudio microestructural se observará si efectivamente aparece porosidad intragranular en las muestras sinterizadas en horno solar a 1300°C.

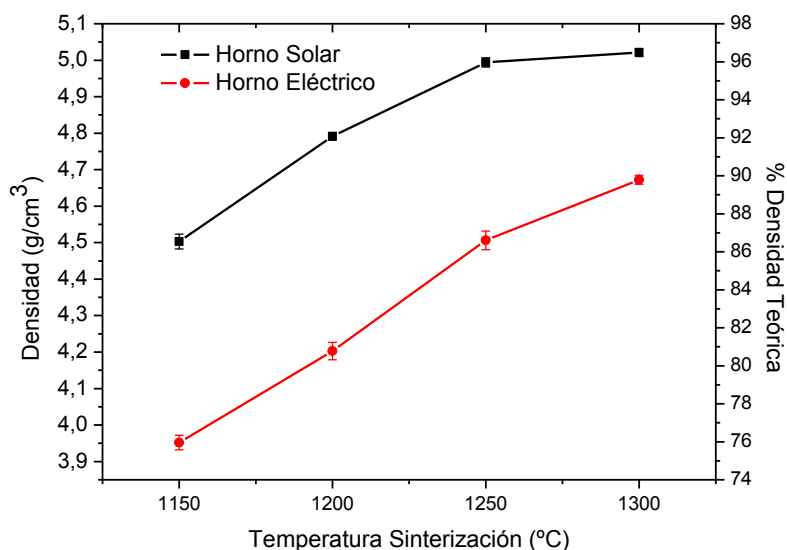


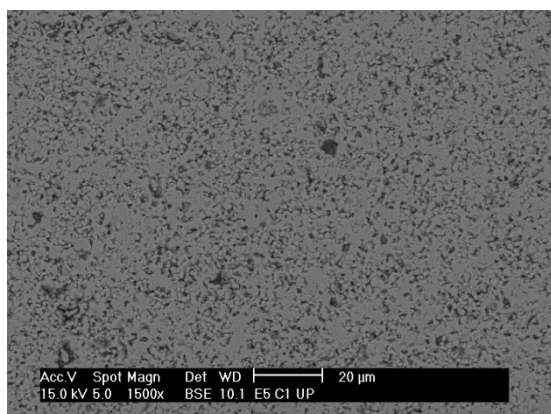
Fig. 20. Curva de sinterización de muestras compactadas sinterizadas en horno solar durante 30 minutos y horno eléctrico.

Los valores de las muestras sinterizadas en horno solar alcanzan un valor máximo del 96% de la densidad teórica a una temperatura de 1250 y 1300°C, mientras que con el uso del horno eléctrico se alcanza un máximo de un 89% de la densidad teórica a 1300°C. Las muestras obtenidas mediante sinterización solar poseen entre un 7 y un 10% más de densidad que las ferritas sinterizadas de manera tradicional utilizando menor tiempo de sinterización (90 minutos menos) y con una velocidad de calentamiento y enfriamiento casi 10 veces superior, lo que supone una reducción de más de 12 horas durante todo el proceso de sinterización.

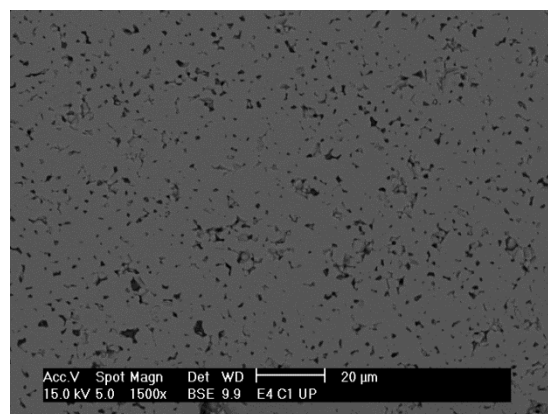
Estos resultados son coherentes con los obtenidos en otros materiales tanto cerámicos como la alúmina²⁴, entre otros^{22,25,27}, así como materiales compuestos²⁸ y materiales metálicos como el cobre,...²⁹. Esto indica la gran versatilidad de esta tecnología para obtener piezas muy densas de diferentes tipos de materiales.

4.2.2 Estudio microestructural

Con el objetivo de conocer la variación en la microestructura de las muestras sinterizadas en horno solar con la temperatura se analizaron diferentes muestras mediante microscopio electrónico de barrido. Para este estudio se tomaron las muestra sinterizas en horno solar a diferentes temperaturas, desde 1150°C hasta 1300°C. En primer lugar se muestra en la Fig. 21 la evolución de la porosidad de las muestras con la temperatura de sinterizado, tomando las micrografia con un detector de electrones retrodispersados a 1500 aumentos.



1150°C



1200°C

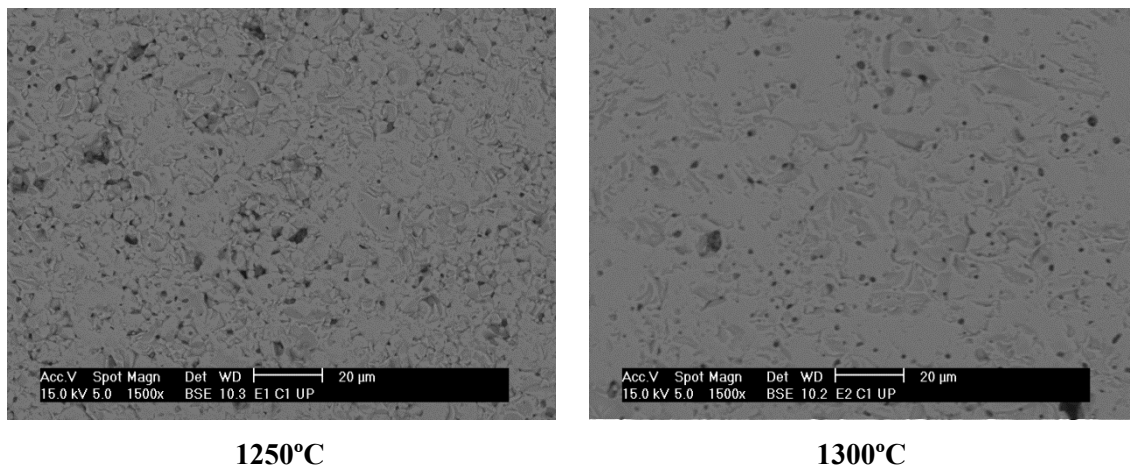


Fig. 21. Microestructuras de muestras pulidas de ferritas sinterizadas en horno solar a diferentes temperaturas tomadas con un detector de electrones retrodispersados a 1500 aumentos.

Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura de sinterización, la porosidad disminuye de manera gradual. En el caso de las muestras sinterizadas a 1150°C se observa una alta porosidad uniformemente distribuida de manera similar a las microestructura mostrada en muestras compactadas en un horno eléctrico anteriormente. Cuando se alcanza una temperatura de 1300°C durante la sinterización la porosidad existente es muy reducida, lo que permite alcanzar densidad del 96%, sin embargo esta densidad es similar a la obtenida a una menor temperatura (1250°C) debido a la existencia de porosidad intragranular.

En la Fig. 22 se muestran las micrografías de las muestras sinterizadas en horno solar a diferentes temperaturas a 5000 aumentos. Con estas micrografías se puede observar la evolución del tamaño de grano con la temperatura de sinterización. A una temperatura de 1150°C no se observan cuellos de botella pero si una buena cohesión de granos, lo que significa un estado avanzado del proceso de sinterización. A medida que aumenta la temperatura el crecimiento de grano es mayor, teniendo una distribución bimodal del grano cuando se alcanza una temperatura de 1250°C, aspecto que se acentúa cuando se incrementa la temperatura hasta 1300°C. En este caso, se observan granos de tamaño inferior a 2 micras y otros más grandes que alcanzan tamaños de 10 micras.

En la bibliografía existente se observa un menor crecimiento de grano en las muestras sinterizadas en horno solar frente a las muestras de diferentes materiales (alúmina y Si_3Ni_4) sinterizados de manera convencional^{24,25}. Sin embargo, como se ha comentado, esto no sucede en las ferritas Ni-Zn ensayadas a pesar de la importante reducción del tiempo de sinterización de las muestras con el uso de la sinterización solar.

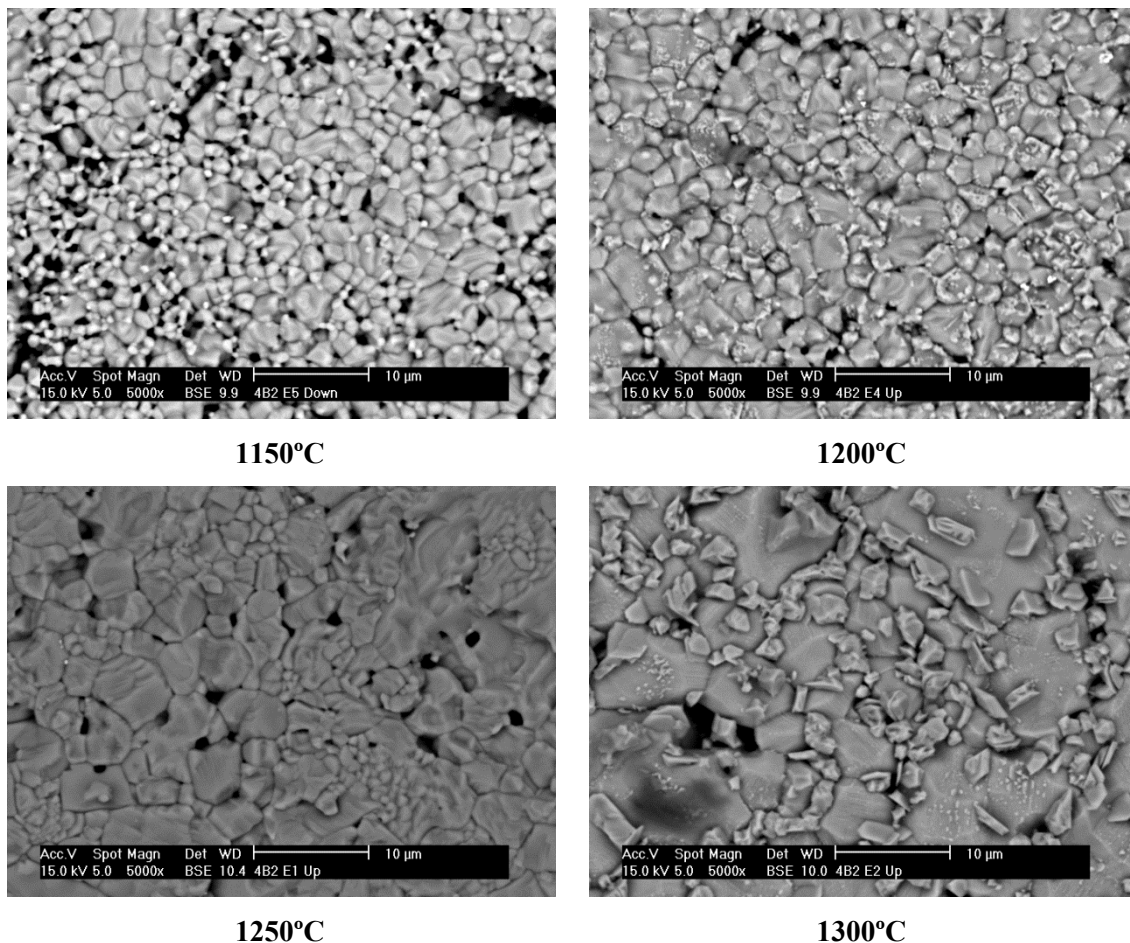


Fig. 22. Microestructuras de muestras pulidas de ferritas sinterizadas en horno solar a diferentes temperaturas tomadas con un detector de electrones retrodispersados con 5000 aumentos.

Por otra parte, en el caso de estas muestras, obtenidas por PIM⁶ se observaba que con una carga del 55% en polvo, las muestras presentan una distribución de tamaño de

grano bimodal, mientras que con la sinterización solar sucede este hecho hasta una temperatura de 1250°C con una densidad similar (95% de las muestras inyectadas frente a un 96% de la densidad teórica en el caso de la sinterización solar).

4.2.3 Estudio de las propiedades mecánicas

Una vez concluido el análisis microestructural de las muestras sinterizadas en el horno solar a 1250°C, con una velocidad de calentamiento de 30°C/min y un tiempo de sinterizado de 30 minutos se procedió al estudio de las propiedades mecánicas, tomando nuevamente como muestras de referencias las obtenidas compactadas uniaxialmente y sinterizadas de manera industrial. Las propiedades medidas son el módulo de elasticidad, la resistencia a flexión y la tenacidad a fractura tal y como se explica en el capítulo de procedimiento experimental. Para la discusión de los resultados de este apartado es esencial tener en cuenta los valores de densidad de las muestras, siendo estos de 5,00 g/cm³ para el caso de la muestra sinterizada en horno solar y de 4,51 g/cm³.

En la Fig. 23 se muestran los resultados obtenidos de las medidas del módulo de elasticidad. Comparando los resultados obtenidos con las muestras de referencia se puede observar como la sinterización solar provoca un importante aumento del módulo de Young, pasando de 94 a 165 GPa el valor medio. Este incremento en el módulo de elasticidad era de esperar, pues las muestras sinterizadas en un horno solar poseen mayores densidades (96% de densidad teórica de las muestras sinterizadas en horno solar frente al 87% en las sinterizadas en horno convencional), lo que repercute de manera positiva en el módulo. Mejoras en los valores del módulo de elasticidad de muestras obtenidas mediante sinterización solar frente a la sinterización convencional en horno eléctrico han sido referenciadas en la literatura usando materiales cerámicos oxídicos como la alúmina²². El aumento del tamaño de grano de las muestras sinterizadas en horno solar también contribuye al aumento del módulo de Young.

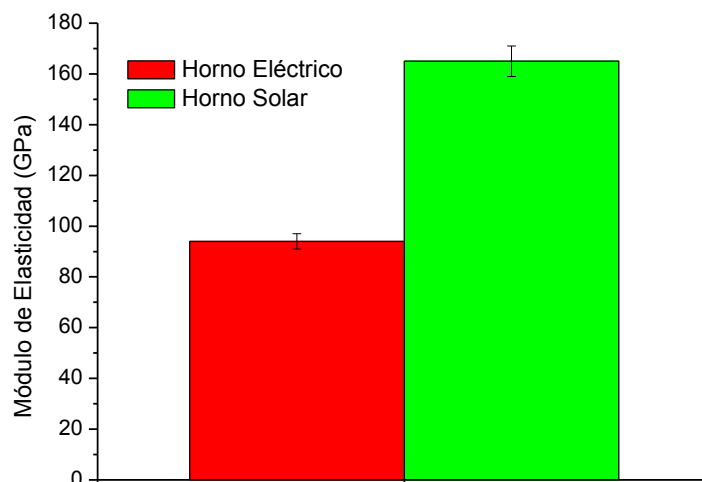


Fig. 23. Valores de módulo de elasticidad sinterizadas en horno eléctrico y solar a una temperatura de 1250°C

A continuación se realizó el estudio de la resistencia a flexión cuyos valores se muestran en la Fig. 24. En las medidas realizadas se puede observar un aumento en las muestras sinterizadas en el horno solar, sin embargo, este incremento es relativamente menor que el mostrado para el módulo de elasticidad. Las muestras compactadas sinterizadas en un horno eléctrico poseen un valor de resistencia a flexión de 69 MPa, mientras que al sinterizar las mismas muestras en un horno solar este valor se incrementa hasta 80 MPa. Este comportamiento se puede explicar debido a dos hechos que influyen sobre esta propiedad. Por una parte, debido a la mayor densidad de las muestras sinterizadas en horno solar (96% de densidad teórica frente al 87%) estas poseen una mayor resistencia a flexión, sin embargo, debido a que también presentan un tamaño de grano mayor esto impide un aumento mayor en el valor obtenido durante el ensayo de flexión.

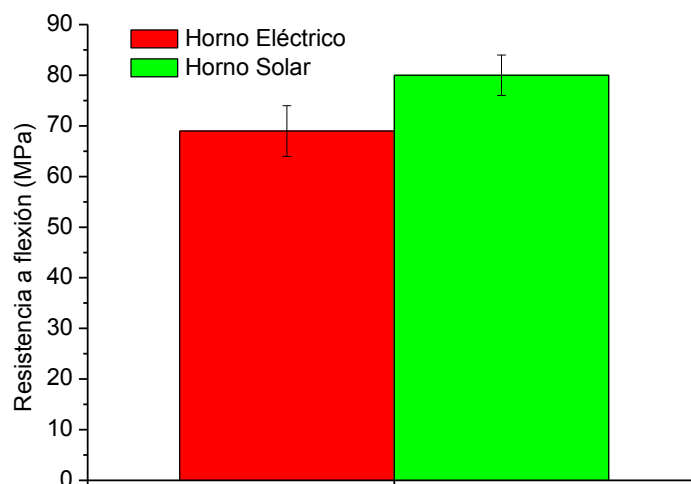


Fig. 24. Valores de resistencia a flexión de muestras sinterizadas en horno eléctrico y solar.

Por último, se realizaron medidas de tenacidad a fractura cuyos valores se muestran en la Fig. 25. Al igual que sucedía en las anteriores propiedades mecánicas medidas, las muestras sinterizadas en el horno solar poseen un mayor valor de la tenacidad a fractura frente a las muestras fabricadas tradicionalmente. Las muestras sinterizadas de manera tradicional tienen un valor medio de $0,85 \text{ MPa.m}^{1/2}$, mientras que cuando se utiliza la sinterización solar el valor aumenta hasta $1,24 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Debido a la relación entre la resistencia a fractura y la tenacidad, la explicación de los resultados obtenidos en este último caso son análogos a los comentados para la resistencia a flexión, es decir, un aumento de la densidad provoca una mayor tenacidad pero el aumento del tamaño de grano limita esta mejora de manera análoga a como sucedía con la resistencia a flexión.

Existen algunos trabajos en la bibliografía donde se aborda el estudio de las propiedades mecánicas (resistencia a flexión y tenacidad a fractura) de diversos materiales sinterizados en horno solar como son la alúmina³⁰, WC-Co²⁷, Si_3N_4 ²⁵, entre otros. Los valores de tenacidad comparados con muestras obtenidas mediante técnicas convencionales para el caso de WC-Co son superiores a los obtenidos mediante

sinterización solar, sin embargo, la densidad de las muestras sinterizadas en el horno solar es ligeramente menor a las obtenidas por vía convencional²⁷. Por otra parte en la bibliografía encontrada, la medida de la tenacidad de fractura se realizó a partir de la indentación realizada en un ensayo de dureza Vickers. En el caso de la resistencia a flexión los valores obtenidos mediante sinterización solar (tipo Cordierita) son mayores que los obtenidos mediante sinterización convencional^{22,31}, por lo que no es posible intuir un solo comportamiento mecánico con las muestras obtenidas mediante sinterización solar. En el caso de la resistencia a flexión, solo existen datos comparativos entre ambos tipos de sinterizado para Cordierita, obteniendo una mejora de la resistencia con el uso de la sinterización solar^{22,31}.

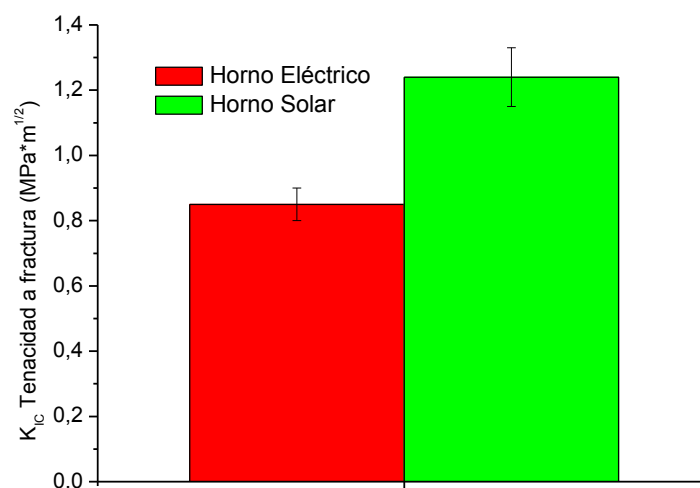


Fig. 25. Valores de tenacidad a fractura de muestras sinterizadas en horno eléctrico y solar.

En general, se puede afirmar que la sinterización solar permite una mejora, en mayor o menor medida, de las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad a fractura) de las ferritas Ni-Zn frente a las obtenidas mediante la misma técnica de conformado y sinterización tradicional en un horno eléctrico. Esto permite la utilización de esta tecnología ecológica e ilimitada para la obtención de ferritas con mejores propiedades desde el punto de vista mecánico con un menor tiempo del proceso de sinterización.

4.2.4 Estudio fractográfico

De manera análoga a como se realizó para las muestras inyectadas y compactadas sinterizadas en horno eléctrico, una vez concluido el estudio de las propiedades mecánicas se procedió al análisis de la fractografía de las muestras sinterizadas en horno solar.

En la Fig. 26 se muestra la superficie de fractura de una muestra sinterizada en horno solar a 1250°C. En primer lugar se puede observar una microestructura homogénea con un tamaño de grano pequeño y con cavidades de entre 15 y 20 micras. Estas cavidades se forman debido a la unión de los aglomerados iniciales de los que se parte, pues durante el proceso de compactación, como se había comentado anteriormente, estos aglomerados no se disgregan formando zonas de concentración de tensiones que pueden provocar la aparición de fisura y grietas.

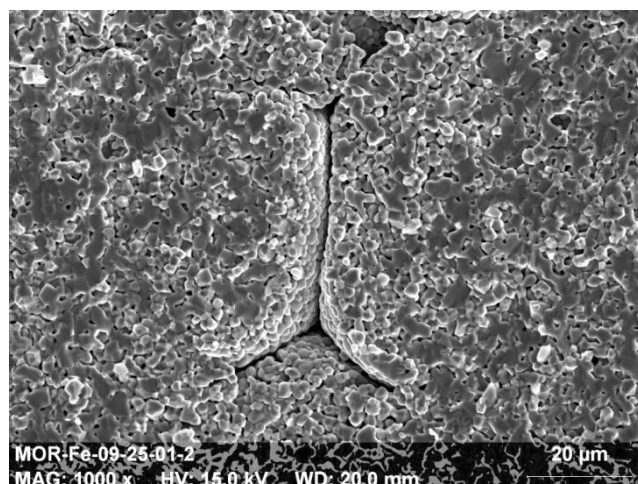


Fig. 26. Superficie de fractura de una muestra de ferrita Ni-Zn sinterizada en horno solar a 1250°C

A pesar de la presencia de estas cavidades, la cohesión de los granos es buena, lo que permite obtener unas buenas propiedades mecánicas. Por último, cabe reseñar que en la superficie de fractura mostrada se puede observar una fractura intergranular.

Debido a las particularidades de la sinterización solar, no se puede descartar la volatilización de elementos como el cinc³², por ello se realizó un análisis de energía dispersiva sobre la muestra. Por una parte se tomaron medidas en diferentes puntos de la muestra para conocer el contenido de cada uno de los constituyentes de la ferrita con el objetivo de conocer posibles concentraciones de un elemento en zonas clave para las propiedades mecánicas, como son el borde de grano.

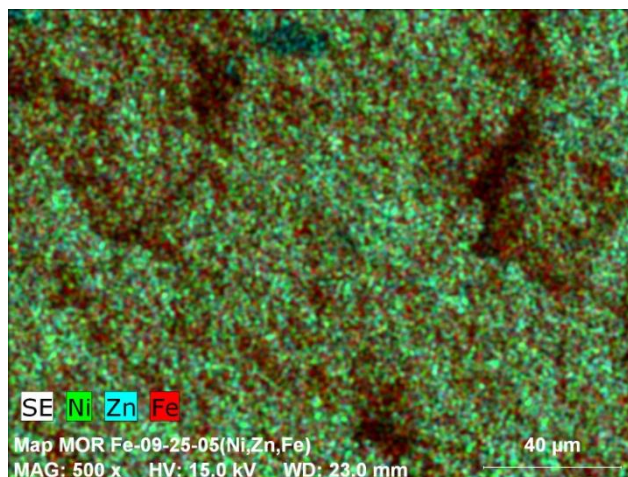


Fig. 27. *Mapping* de la microestructura de una muestra de ferritas Ni-Zn sinterizada en horno solar a 1250°C

Por otra parte se realizó un mapeado de la zona de fractura del material, cuya imagen se muestra en la Fig. 27. En esta se observa una distribución homogénea de los diferentes elementos constitutivos, es decir, no existen concentraciones en zonas determinadas de la muestra que pueda provocar defectos. Por los análisis mostrados se puede concluir que no se han producido cambios composicionales en las muestras durante su sinterización en el horno solar.

4.2.5 Estudio de las propiedades magnéticas

Finalmente, para concluir el estudio de la caracterización de las ferritas Ni-Zn obtenidas mediante sinterización solar, se realizaron medidas de las propiedades magnéticas de dichos materiales. Para ello se estudió la evolución de la permeabilidad magnética y el factor de pérdidas magnéticas con la frecuencia, según lo indicado en el apartado 3.3.5 de la parte experimental.

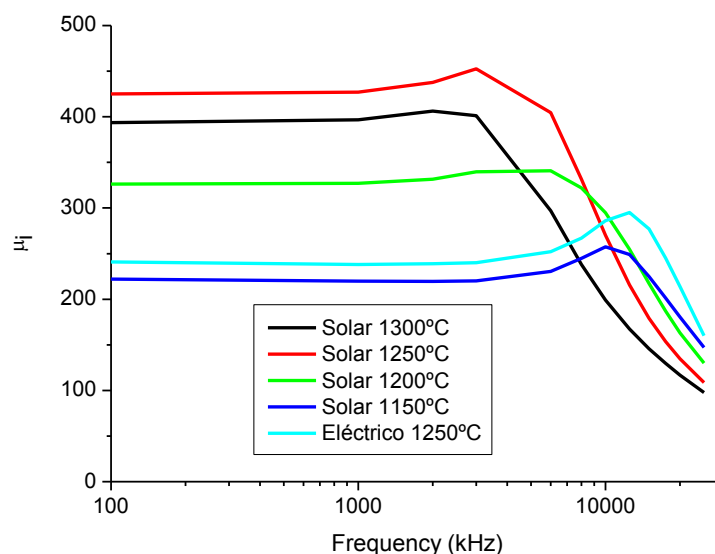


Fig. 28. Permeabilidad inicial de muestras compactadas y sinterizadas en horno eléctrico y solar, este último a diferentes temperaturas con respecto a la frecuencia.

En la Fig. 28 se muestra la variación de la permeabilidad inicial con la frecuencia de las muestras sinterizadas en horno solar a diferentes temperaturas. Estos valores se comparan con los de una muestra sinterizada en un horno convencional a 1250°C. En todos los casos los valores de permeabilidad presentan dos zonas claramente diferenciadas. Por una parte, a bajas frecuencias, la permeabilidad inicial permanece constante durante un amplio intervalo de frecuencias. A partir de una frecuencia determinada se produce un incremento en el valor de la permeabilidad hasta alcanzar un máximo, a partir del cual se produce una brusca caída.

Comparando los valores obtenidos en muestras sinterizadas en horno solar en función de la temperatura de sinterización se observa como a medida que aumenta esta, el valor de la permeabilidad aumenta alcanzando un valor máximo para 1250°C y a partir de esta temperatura disminuye. El aumento de la permeabilidad está íntimamente relacionado con el valor de la densidad, pues una menor presencia de porosidad significa una menor cantidad obstáculos¹⁶. Por otra parte, un aumento del valor de permeabilidad provoca una disminución de la frecuencia de resonancia, que es el punto a partir del cual la permeabilidad decrece de manera drástica. Es decir, a medida que aumenta la permeabilidad disminuye el intervalo de trabajo en el cual las ferritas se comportan de manera lineal siendo esto debido a la limitación de Snoek³³ que incompatibiliza una alta permeabilidad con una alta frecuencia de resonancia.

Resultados similares han sido obtenidos por Jahanbin *et al*³⁴ y Mahmud *et al*³⁵ con ferritas Ni-Zn de diferente composición. En dichos artículos se observa como la permeabilidad inicial aumenta a medida que aumenta la temperatura de sinterización lo que provoca a su vez una disminución de la frecuencia de resonancia. Sin embargo, a partir de una cierta temperatura de sinterización (en el caso de esta tesis a 1300°C) la permeabilidad inicial de las ferritas disminuye debido a que el incremento de la temperatura no provoca un aumento de la densidad o incluso una disminución. El incremento de la permeabilidad puede ser atribuido a una mayor densidad y tamaño de grano de las muestras sinterizadas con una mayor temperatura de sinterización³⁶. Por el contrario, la disminución de la permeabilidad a partir de una cierta temperatura de sinterización se puede explicar por la presencia de porosidad intragranular en las muestras lo que provoca esta disminución a pesar del crecimiento del tamaño de grano³⁷.

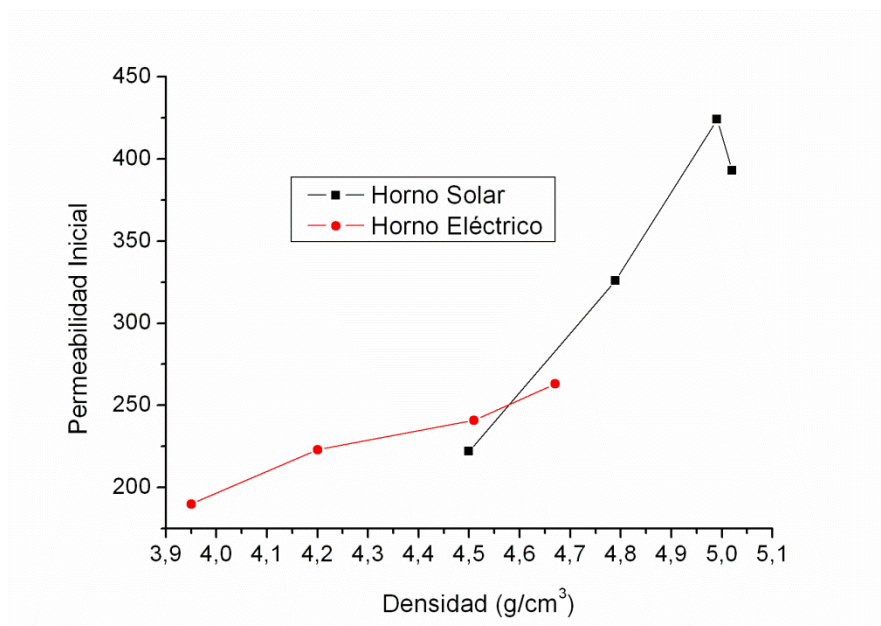


Fig. 29. Permeabilidad inicial en función de la densidad de muestras de ferrita sinterizadas en horno eléctrico y horno solar.

Debido a que la permeabilidad y la densidad de las muestras sinterizadas en horno eléctrico a 1250°C y las obtenidas mediante sinterización solar a 1150°C presentan valores similares se realizó una representación de ambos valores en los dos tipos de sinterización realizada (Fig. 29). A pesar que las muestras indicadas presentan valores similares, relación entre ambas propiedades difiere de manera importante, siendo la progresión de la permeabilidad inicial con la densidad mayor en el caso de las muestras sinterizadas en horno solar. Las diferencias pueden ser debidas al tamaño de grano de las muestras estudiadas, pues como se observaba en la Fig. 22, las muestras sinterizadas en horno solar a 1250°C presentaban un tamaño de grano mayor a las ferritas sinterizadas en horno eléctrico³⁶.

También cabe destacar mientras que en las ferritas sinterizadas en horno solar parece alcanzarse un máximo en la permeabilidad al aumentar la temperatura de sinterización por encima de 1250°C, en las muestras sinterizadas en horno eléctrico este máximo no se alcanza por lo podría indicar que un aumento de la temperatura de sinterización a partir de 1300°C se obtendrían ferritas con una permeabilidad mayor.

Por otra parte para alcanzar la permeabilidad inicial de las ferritas Ni-Zn obtenidas mediante sinterización convencional y con las condiciones propias de la industria, es únicamente necesario realizar un proceso de sinterización solar 100°C por debajo de la temperatura utilizada en el horno eléctrico. Es decir, con una temperatura de 1150°C , con una velocidad de calentamiento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 30 minutos de tiempo se alcanzan valores de permeabilidad inicial cercanos a 250. Comparando las muestras sinterizadas en horno solar a 1150°C y las sinterizadas a 1250°C en horno eléctrico, con valores de densidad similares, las obtenidas por vía convencional tienen una permeabilidad ligeramente mayor debido al mayor tamaño de grano. Utilizando para ambas muestras las mismas temperaturas, con la utilización del horno solar prácticamente se duplica el valor de la permeabilidad inicial, sin embargo, el intervalo de trabajo se disminuye.

Tomando como temperatura de sinterización 1200°C , se realizaron medidas de permeabilidad en muestras sinterizadas a diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento y con diferentes tiempos a la temperatura máxima. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos con un tiempo de sinterización de 30 minutos y 3 velocidades de calentamiento/enfriamiento diferentes (15, 30 y $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$). En la Fig. 30 se observa como a medida que aumenta la velocidad de calentamiento/enfriamiento, la permeabilidad inicial de las muestras disminuye. En la misma figura se observa los valores de densidad teórica de las muestras cuyo comportamiento es similar al mostrado por la permeabilidad. Es decir, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento/enfriamiento se produce una disminución de la densidad y de la permeabilidad magnética.

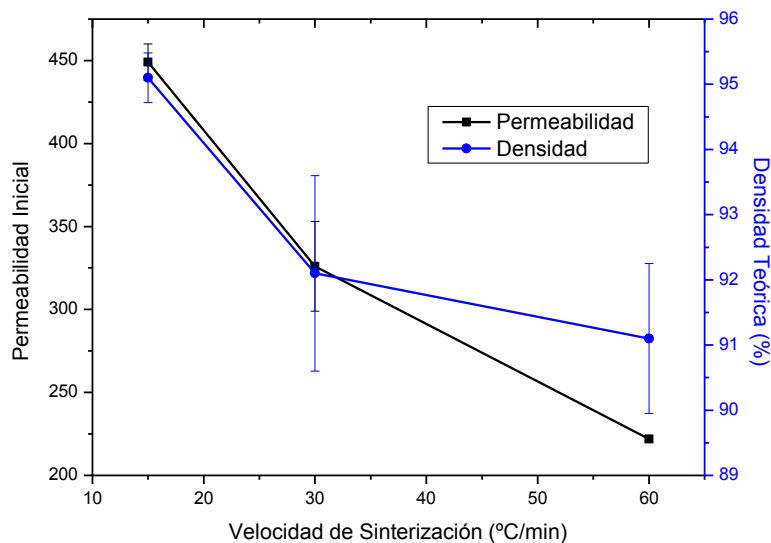


Fig. 30. Permeabilidad inicial y densidad teórica de ferritas sinterizadas en horno solar a 1200°C a diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento.

Tomando una velocidad de calentamiento/enfriamiento constante de 30°C/min se varió el tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C. Los valores de permeabilidad obtenidos en las ferritas se muestran en la Fig. 31. Como era de esperar, las muestras con menor tiempo de sinterización, poseen una menor permeabilidad inicial. Sin embargo, no se muestra un aumento de la permeabilidad con el aumento del tiempo de sinterización, permaneciendo prácticamente iguales los valores con tiempos de 30 y 60 minutos. Sin embargo, la densidad de las muestras aumenta de manera continua teniendo un comportamiento diferente al de la permeabilidad. Esto conlleva que la permeabilidad inicial no solo está influida por la densidad, sino también con otros parámetros como podría ser la porosidad intragranular.

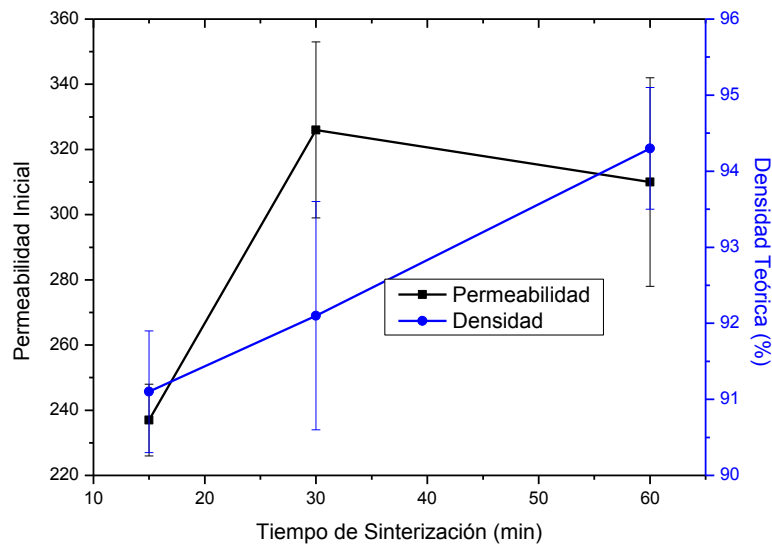


Fig. 31. Permeabilidad inicial y densidad teórica de ferritas sinterizadas en horno solar a 1200°C con diferentes tiempos a máxima temperatura.

A continuación se muestran los datos obtenidos del factor de pérdidas de las muestras sinterizadas en el horno solar en función de la temperatura de sinterización y de muestras sinterizadas en horno eléctrico entre 100 kHz y 20 MHz (Fig. 32). Este intervalo ha sido escogido teniendo en cuenta los valores de permeabilidad anteriormente representados con el objetivo de poder comparar el comportamiento de ambas propiedades en función de la frecuencia de utilización. Las muestras sinterizadas en horno solar se realizaron con una velocidad de 30°C/min y un tiempo de sinterización de 30 minutos.

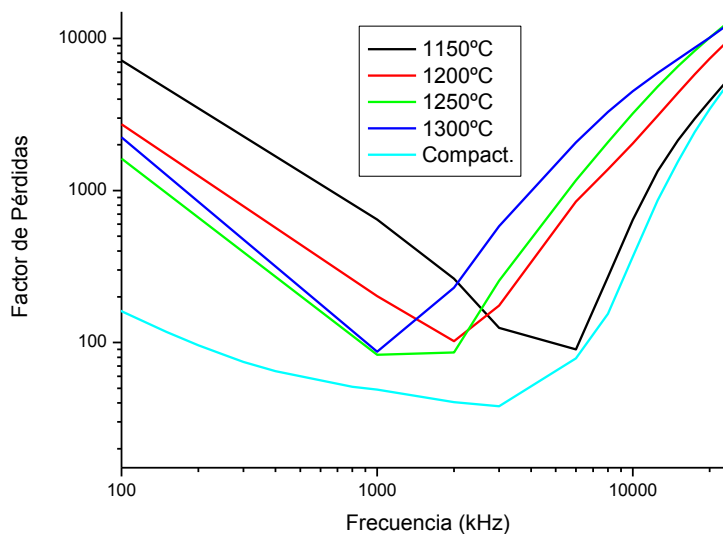


Fig. 32. Factor de pérdidas de muestras sinterizadas en horno solar en función de la temperatura de sinterizado y muestras sinterizadas en horno eléctrico.

En primer lugar cabe destacar, como sucedía con las muestras inyectadas, que el comportamiento del factor de pérdidas se puede dividir en dos partes. A bajas frecuencias posee un factor de pérdidas alto que disminuye mientras se aumenta la frecuencia y posteriormente a frecuencia de entre 1 MHz y 6 MHz (dependiendo de la muestra) se alcanza un mínimo a partir del cual el factor de pérdidas crece de manera importante. Este comportamiento ya había sido descrito anteriormente en ferritas, siendo el alto factor de pérdidas a bajas frecuencias debido a imperfecciones residuales y tensiones internas y alcanzándose un mínimo a una frecuencia conocida como frecuencia umbral¹⁷. Comparando los valores de permeabilidad inicial y el factor de pérdidas se observa como la frecuencia a la que ambas propiedades cambian su comportamiento es similar, siendo esto razonable pues el factor de pérdidas no es más que la tangente de pérdidas dividido entre la permeabilidad inicial.

Comparando las muestras sinterizadas en horno solar frente a las obtenidas mediante la sinterización convencional, se puede observar como independientemente de la temperatura alcanzada en el horno solar el factor de pérdidas es mayor en todo el

intervalo de frecuencia estudiado. Como se había comentado anteriormente, muestras con mayor densidad y mayor tamaño de grano como son las ferritas sinterizadas en horno solar deberían poseer un menor factor de pérdidas, sin embargo también existen otros factores que pueden influir¹⁸. Otro de los factores que influyen sobre el factor de pérdidas es la resistividad de las muestras, pues cuanto mayor sea esta más dificultad habrá para la formación de las corrientes de Eddy³⁸. Las propiedades eléctricas de las ferritas se estudiarán más adelante.

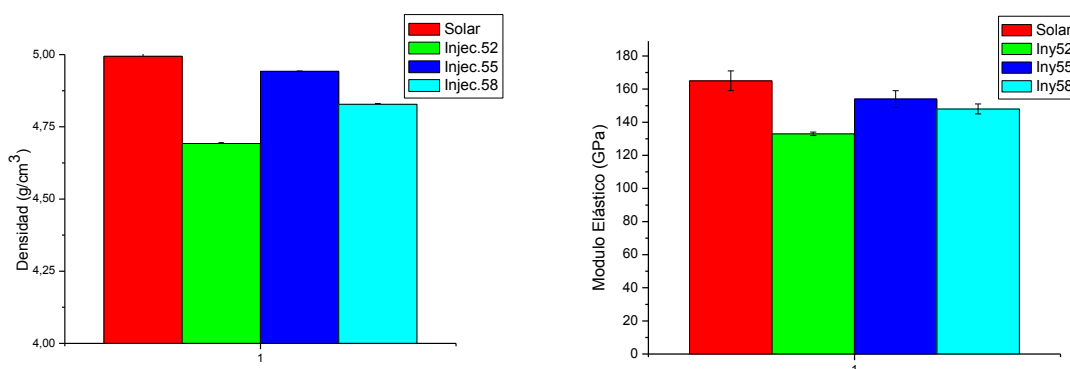
Tomando únicamente las muestras sinterizadas en el horno solar se puede ver como a medida que aumenta la temperatura de sinterización el factor de pérdidas disminuye hasta 1250°C, temperatura a partir de la cual se produce un ligero aumento. Este comportamiento está descrito en la literatura con ferritas Ni-Zn en el mismo intervalo de temperaturas, de manera que a medida que aumenta la temperatura de sinterización el factor de pérdidas disminuye, aumentando únicamente cuando se alcanza una temperatura de 1300°C³⁹. Como se ha comentado anteriormente, un tamaño de grano mayor provoca un aumento de las pérdidas magnéticas del material, sin embargo, una distribución ancha del tamaño de grano disminuye la influencia¹⁹. Por otra parte, una alta porosidad también provoca un aumento en las pérdidas⁴⁰ por lo que al aumentar la temperatura de sinterización la disminución de la porosidad toma un rol más importante en el factor de pérdidas que el tamaño de grano. Esta importancia de roles cambia una vez superada la temperatura de 1300°C. A esta temperatura también es posible que aparezcan otros efectos que provoquen el aumento de las pérdidas en el material ampliamente comentados en la literatura como es la volatilización del cinc durante la sinterización³².

Los altos valores del factor de pérdidas mostrados por las muestras sinterizadas en horno solar son un inconveniente, especialmente en aplicaciones de altas frecuencias. Es decir, las muestras sinterizadas en horno solar mejoran el valor de permeabilidad inicial incluso a temperaturas de sinterización más bajas que las convencionales, sin

embargo esto no conlleva una mejora del factor de pérdidas magnéticas lo que limita el uso de estas muestras en aplicaciones de altas frecuencias.

4.3 Comparación de ferritas inyectadas y sinterizadas en horno solar

Finalmente, una vez completado el estudio de las propiedades mecánicas y magnéticas de las ferritas Ni-Zn obtenidas mediante inyección y sinterización solar se procede a realizar un estudio comparativo entre ambos tipos de muestras. Para este estudio se tomaron únicamente muestras sinterizadas a 1250°C, es decir, se escogieron muestras inyectadas con diferentes cargas (52, 55 y 58%) y muestras sinterizadas en horno solar a la citada temperatura. En la Fig. 33 se muestran los datos obtenidos de densidad, módulo de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad a fractura de las muestras indicadas.



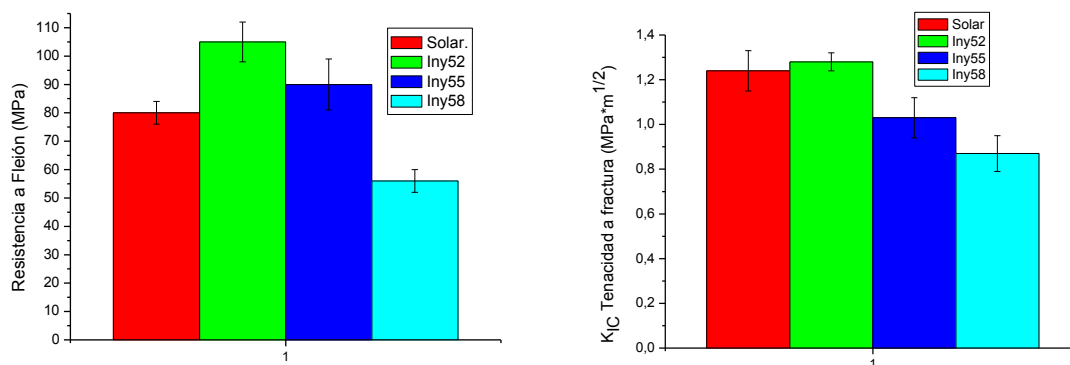


Fig. 33. Resultados de densidad, módulo de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad a fractura de ferritas Ni-Zn inyectadas con diferentes cargas de polvo y compactadas

En primer lugar cabe destacar que independientemente de la carga en polvo utilizada para las ferritas inyectadas estas poseen una menor densidad y módulo de elasticidad en comparación con las muestras obtenidas mediante sinterización solar. Como se explicó anteriormente, la densidad de las muestras y el módulo de elasticidad están íntimamente relacionados, de ahí que ambas representaciones de los datos sigan el mismo patrón. En el caso de la densidad, las muestras sinterizadas en horno solar poseen un 1% más que las ferritas inyectadas con una carga del 55% (96% frente a 95%). A pesar de la alta densidad mostrada por las muestras sinterizadas en horno solar, la resistencia a flexión mostrada es inferior a las ferritas inyectadas con una carga de polvo del 52 y 55%. Únicamente las muestras inyectadas con mayor carga de polvo presentan una menor resistencia a flexión que las ferritas sinterizadas en horno solar. El mayor tamaño de grano presente en la microestructura de las ferritas sinterizadas en horno solar provoca la caída de la resistencia a flexión de dichas muestras a pesar de la alta densidad mostrada. Por último, se ha obtenido un comportamiento diferente en el caso de la tenacidad a fractura, pues las muestras con un mayor valor son las sinterizadas en horno solar y las inyectadas con menor carga de polvo. La similitud de los valores de ambas muestras a pesar de las diferencias existentes (mayor densidad y tamaño de grano en las ferritas sinterizadas en horno solar) es debida a que las ferritas inyectadas poseen un tamaño de grano pequeño y las sinterizadas en horno solar un módulo de elasticidad alto.

En resumen, se puede considerar que las muestras sinterizadas en horno solar permiten obtener materiales con un mayor valor de densidad y de módulo de elasticidad frente a las ferritas inyectadas independientemente de la carga de polvo utilizada. Esta mejora no se ve reflejada en los valores de resistencia a flexión debido al tamaño de grano. Finalmente, la tenacidad de fractura de las ferritas sinterizadas en horno solar poseen valores similares a las inyectadas con menor carga en polvo (52%) siendo esta última la muestra inyectada con mejor resistencia a flexión y tenacidad a fractura.

Por último, se compararon los datos obtenidos de las propiedades magnéticas (permeabilidad inicial y factor de pérdidas) en un intervalo de frecuencias de los materiales obtenidos por ambas vías. Los resultados obtenidos de las ferritas sinterizadas a 1250°C se muestran en la Fig. 34 para su análisis comparativo.

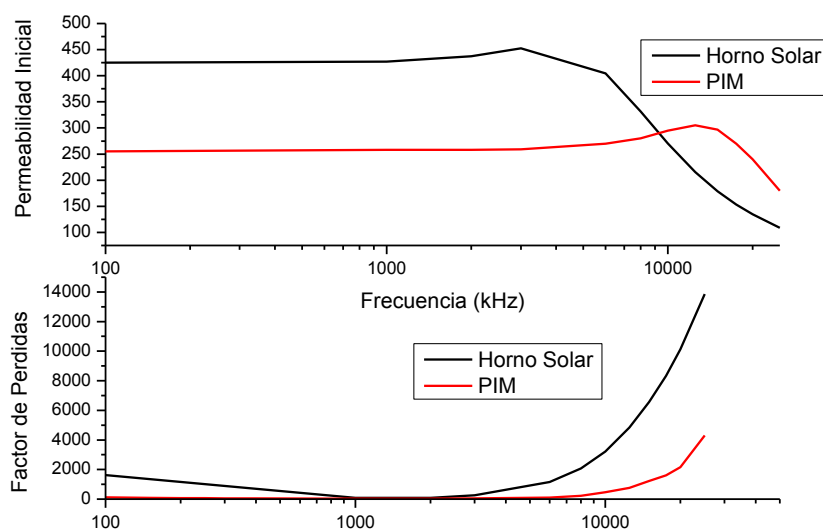


Fig. 34. Permeabilidad inicial y factor de pérdidas de muestras sinterizadas en horno solar e inyectadas.

En primer lugar cabe destacar el importante crecimiento de la permeabilidad inicial cuando se utiliza la sinterización solar para las muestras compactadas frente a las obtenidas mediante moldeo por inyección de polvos. La permeabilidad pasa de unos

valores de 260 en ferritas inyectadas a 430 cuando se utiliza la sinterización solar, siendo la temperatura máxima de 1250°C en ambos casos. Esta diferencia se explica por la mayor densidad de las muestras sinterizadas en horno solar así como un tamaño de grano mayor que permite una mejor movilidad de las paredes de dominio, lo que conlleva una mejora de la permeabilidad inicial. A pesar de la ventaja que supone una alta permeabilidad en las muestras sinterizadas en horno solar, estas presentan dos desventajas importantes. Por una parte la alta permeabilidad disminuye el valor de la frecuencia de resonancia lo que limita a su vez en intervalo de frecuencias de uso. Por otra parte se observa un factor de pérdidas magnéticas mucho mayor con el uso de la sinterización solar frente a las muestras inyectadas, lo que limita el uso de estos materiales en las aplicaciones industriales. Como se ha comentado anteriormente, el alto factor de pérdidas magnéticas en las ferritas Ni-Zn sinterizadas en horno solar podría ser debido a un cambio en las propiedades eléctricas del material cuyo estudio se realizará a continuación.

4.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE MUESTRAS COMPACTADAS

Una vez realizado el estudio de las diversas propiedades mecánicas y magnéticas en función del método de obtención, así como la caracterización cristalográfica y microestructural de las ferritas Ni-Zn se procedió a la caracterización eléctrica. Para dicho estudio se utilizaron tanto muestras sinterizadas en horno eléctrico como las obtenidas mediante sinterización solar a una temperatura de 1250°C. Como principal factor de modificación de las propiedades eléctricas se estudio la velocidad de enfriamiento, así como la atmósfera. El estudio de dichas propiedades eléctricas tiene dos objetivos principales. El primero es completar la caracterización con una de las propiedades de las ferritas menos estudiadas en profundidad y el segundo buscar una posible relación entre las propiedades eléctricas y las propiedades magnéticas anteriormente estudiadas.

4.4.1 Ferritas sinterizadas en horno eléctrico

En primer lugar se realizó el estudio de las propiedades eléctricas en las ferritas de Ni-Zn compactadas uniaxialmente y sinterizadas en un horno convencional a 1250°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 3,5°C/min. Se utilizó un electrodo de oro depositado sobre las caras de la muestra mediante la técnica de *sputtering* pues como se comentó en el capítulo 3 (Procedimiento Experimental) los demás electrodos utilizados no fueron válidos. La atmósfera utilizada para todos los experimentos fue aire.

4.4.1.1 Impedancia de ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente

Se realizó un barrido entre 5 Hz y 10 MHz desde temperatura ambiente hasta 250°C pues a partir de esta temperatura el valor de impedancia se encontraba por debajo del umbral de detección del aparato de medida. Las muestras fueron aislantes a temperatura ambiente con valores de conductividad inferiores a 10^{-7} Scm^{-1} , aunque aumentó ligeramente a temperaturas superiores.

En la Fig. 35 se muestran, como datos más representativos de la muestra ensayada, los valores de impedancia obtenidos a las temperaturas de 141°C y 164°C. En el plano complejo (Fig. 35a) se observan dos semicírculos a partir de los cuales se obtuvieron valores de resistencia (R_1 y R_2) a partir del punto de corte de los datos en el eje Z' , siendo el punto de corte del semicírculo de altas frecuencias el origen. Los valores de la resistencia a bajas frecuencias son 4 veces mayores que los de altas frecuencias. En el plano complejo a bajas frecuencias se puede observar como los valores de impedancia tienden a cero lo que indica que no existen barreras que impidan el movimiento de carga entre el metal utilizado como electrodo y la propia ferrita, así como que la especie conductora son electrones⁴¹. Los mismos datos representados en forma de gráfica espectroscópica de Z''/M'' (Fig. 35b y c) muestran dos picos en el caso de Z'' , asociados a los semicírculos observados en el plano complejo, y un único pico en M''

correspondiente a la región de la muestra con menor valor de capacidad, normalmente asociada con el *bulk*.

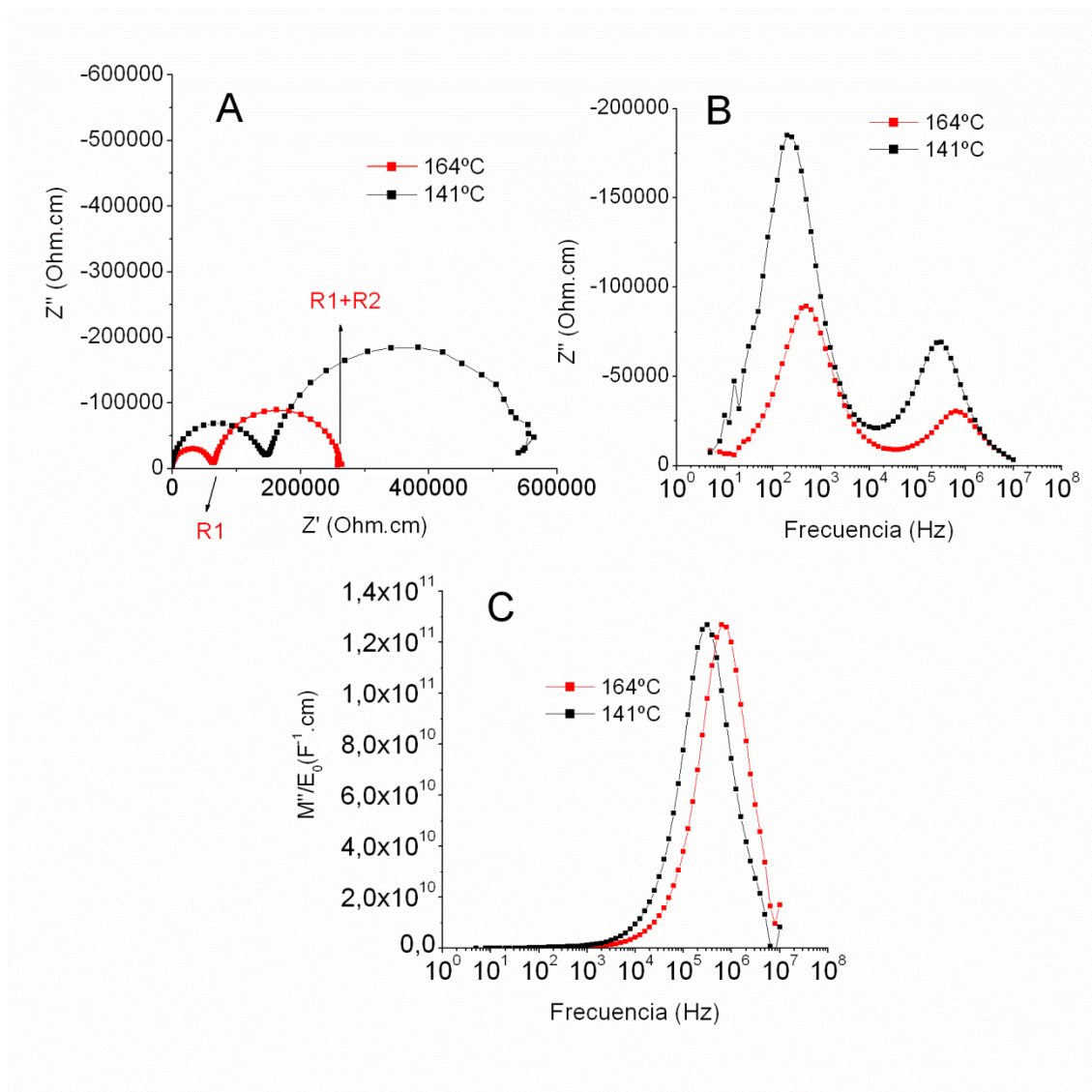


Fig. 35. (a) Plano complejo y gráficas espectroscópicas de Z'' (b) y M'' (c) a 141 y 164 °C de una muestra enfriada lentamente.

En la Fig. 36 se muestra la gráfica espectroscópica de la capacidad de muestras enfriadas lentamente en un intervalo de temperaturas desde 26°C hasta 164°C. A bajas temperaturas se observa un único “*plateau*” a altas frecuencias y con una capacidad asociada de 3 pFcm⁻¹, mientras que a medida que disminuye la frecuencia, el valor de la capacidad aumenta. A partir de 92°C se puede distinguir un segundo “*plateau*” a bajas

frecuencias que se observa más claramente a altas temperaturas. Dicho “plateau”, posee una capacidad asociada de 1 nFcm^{-1} .

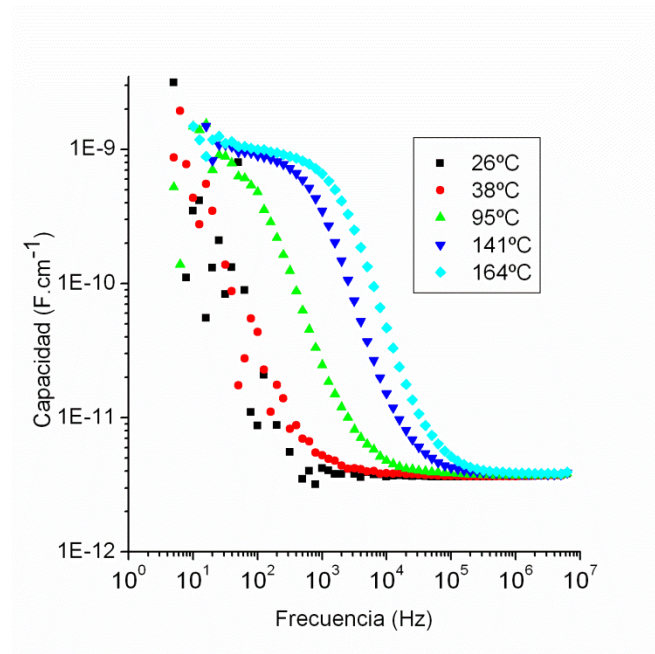


Fig. 36. Representación de la capacidad de la muestra en función de la frecuencia a diferentes temperaturas de ensayo.

De acuerdo con los valores de capacidad de las diferentes regiones, el semicírculo presente a altas frecuencias se asocia con la respuesta del interior de los granos (*bulk*), mientras que el semicírculo de baja frecuencia se asocia, en principio, a una respuesta de las fronteras de grano (*grain boundary*) o capas superficiales (*surface layer*)⁴². Por lo tanto, la respuesta eléctrica del material puede simularse en una primera aproximación mediante un circuito eléctrico que contiene dos elementos RC en paralelos conectados entre sí en serie, como se muestra en la Fig. 37, siendo RC_b el componente asociado al bulk y RC_{gb} el asociado a la respuesta con mayor capacidad.

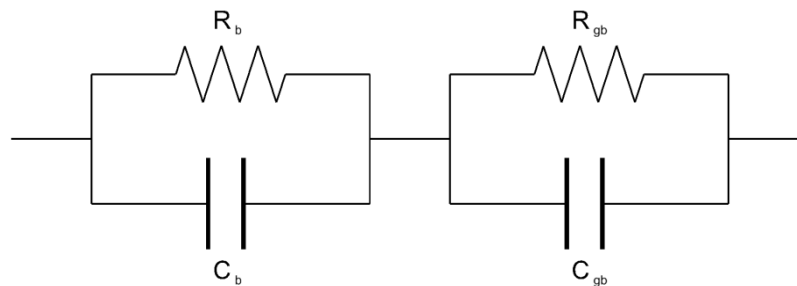


Fig. 37. Circuito equivalente de la muestra de ferrita Ni-Zn enfriada lentamente.

Por último, se muestran los valores de admitancia obtenidos en función de la frecuencia a diferentes temperaturas en la Fig. 38. En esta representación se observan dos “plateau” (conductividad independiente de la frecuencia) asociados al borde de grano y al *bulk*. El *plateau* mostrado a altas frecuencias corresponde con la conductividad del propio material (intragranular), mientras que a bajas frecuencias la conductividad es debido al borde grano.

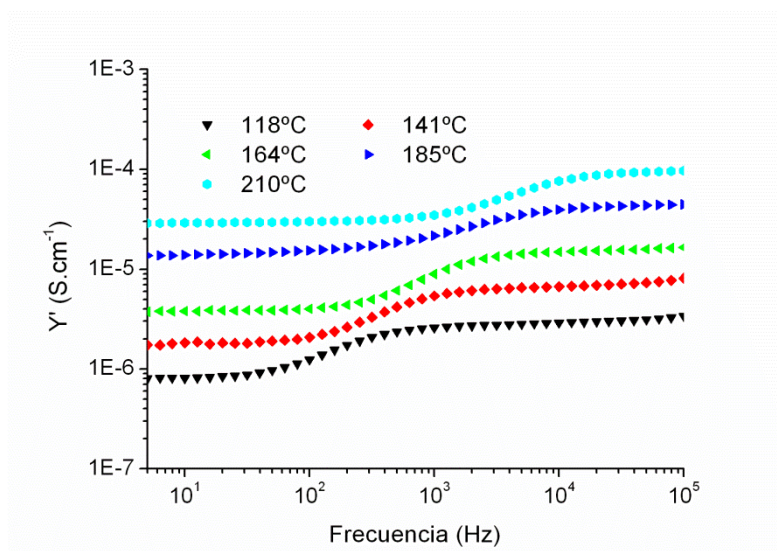


Fig. 38. Admitancia de las muestras enfriadas lentamente en función de la frecuencia a diferentes temperaturas

A pesar de esto, durante las medidas de impedancia se observó que el comportamiento de la muestra evolucionaba con el tiempo. En concreto, la resistencia

del elemento de bajas frecuencias disminuyó con el tiempo hasta desaparecer por completo, Fig. 39b, mientras que la resistencia asociada al *bulk* permaneció aproximadamente constante a alta temperatura. Por lo tanto, después de un determinado tiempo, la muestra pasa a ser eléctricamente homogénea, es decir, únicamente se observaba un semicírculo en el plano complejo. Este mismo comportamiento se observa en la representación espectroscópica de Z'' , pues el pico que se observaba a bajas frecuencias en la Fig. 35b, desaparece con el tiempo. En el caso de la representación de M'' , este cambio no se observa (Fig. 39c) pues únicamente se mostraba el pico asociado al *bulk*. Por último, en la gráfica de C' vs frecuencia se observó un único *plateau* con una capacidad asociada de aproximadamente 1 pFcm^{-1} después de mantener durante 16 horas la muestra a alta temperatura. Así pues, después del calentamiento de la muestra de ferrita Ni-Zn a alta temperatura, en este caso se muestra a una temperatura de 237°C claramente, las fronteras de grano o capas superficiales poseen una impedancia asociada similar a la del interior del grano por lo que desaparecen en las representaciones del plano complejo y de Z'' y C' frente a la frecuencia. Posteriores ciclos térmicos en las muestras dentro del intervalo de temperaturas estudiadas no provocan ningún tipo de modificación en los semicírculos mostrados en el plano complejo. Esto puede ser debido a un cambio en el estado de oxidación del borde de grano⁴¹.

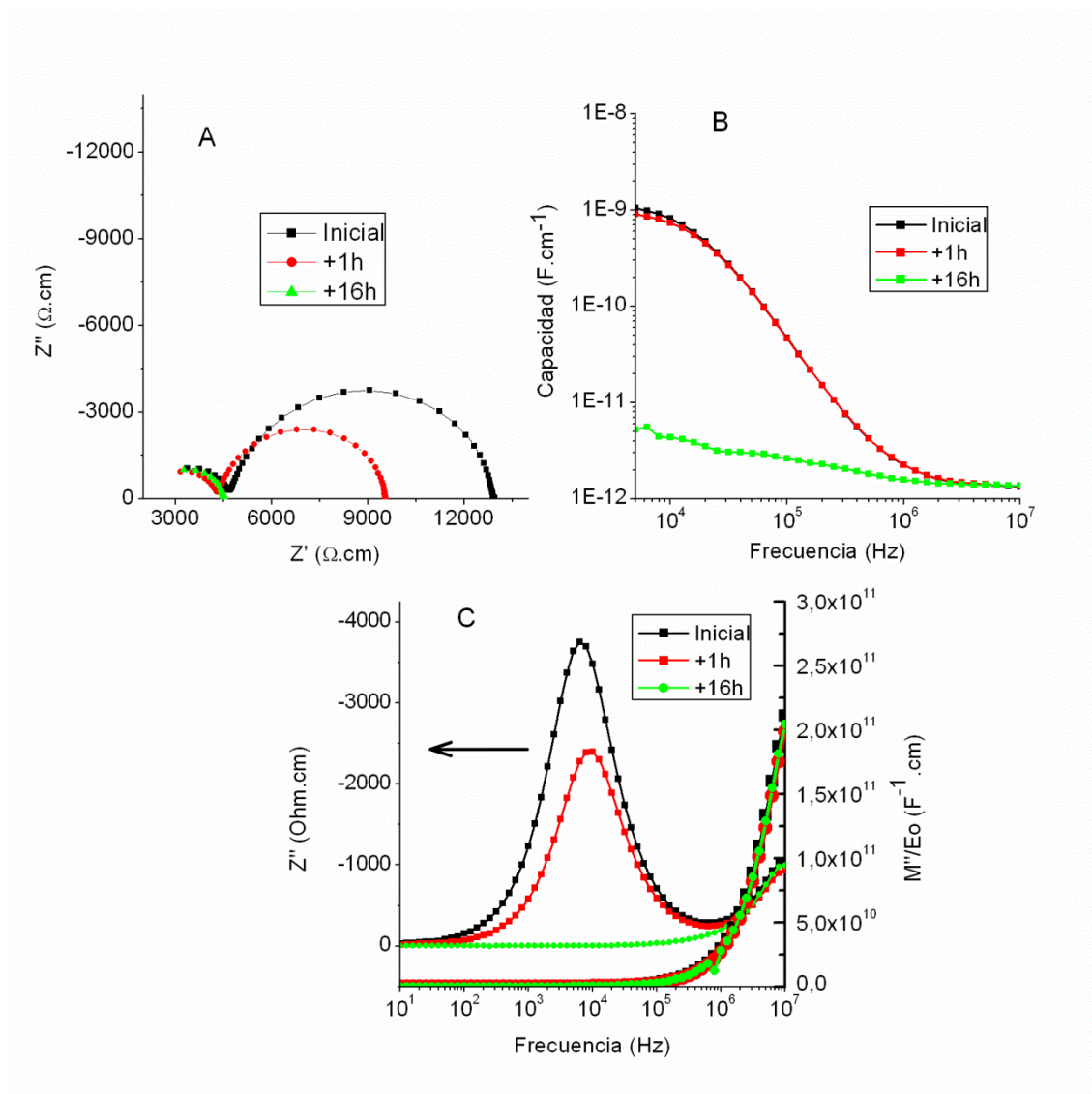


Fig. 39. (a) Plano complejo y gráficas espectroscópicas de Z'' , M'' (c) y de capacidad (b) de una muestra enfriada lentamente medidas a 237°C en 3 tiempos diferentes (inicial y después de 1 y 18 horas).

En la Fig. 40 se muestran los valores de conductividad del *bulk* en forma de gráfica de Arrhenius de la muestra eléctricamente homogénea, es decir, con un solo semicírculo mostrado en el plano complejo después de haber permanecido a alta temperatura el tiempo suficiente para que el comportamiento eléctrico permanezca constante con el tiempo. En la curva se muestra como a medida que aumenta la temperatura de la ferrita la resistividad de esta cae de manera gradual. Esta variación se puede ajustar linealmente a una recta, a partir de la cual es posible calcular la energía de

activación de la misma. Esta energía tiene un valor de 0,437 eV para la muestra analizada. Este valor es alto si se compara con el obtenido por Irvine *et al*⁴¹ en el *bulk* de una ferrita similar a la estudiada en esta tesis. La energía de activación de dicho autor con una composición similar (con exceso de hierro) es de únicamente 0,08 eV por 0,437 eV obtenido en esta tesis.

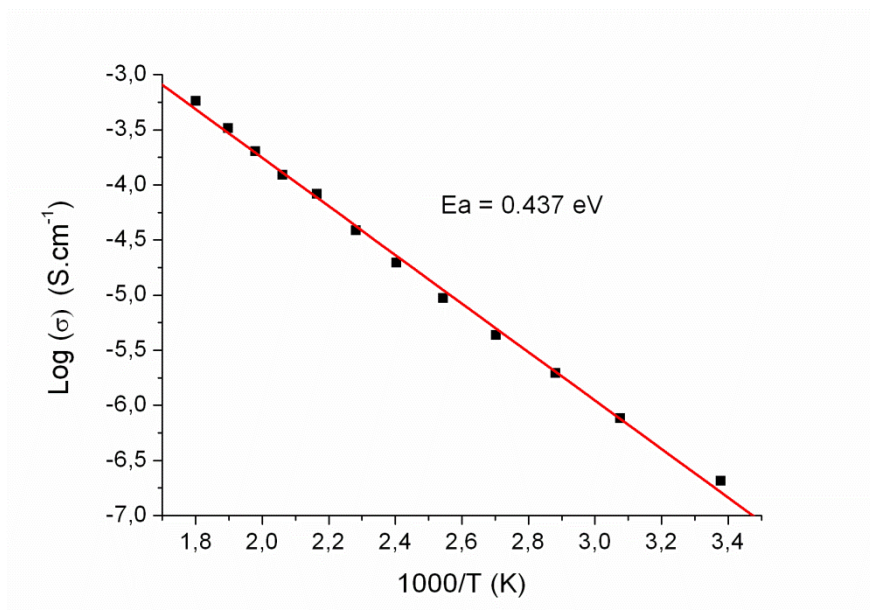


Fig. 40. Variación de la conductividad del *bulk* con la temperatura después de un ciclo térmico.

4.4.1.2 Impedancia de Ferritas Ni-Zn enfriadas rápidamente

Para conocer la sensibilidad de la impedancia de las muestras a la velocidad de enfriamiento se procedió al estudio de muestras enfriadas rápidamente. Para ello se calentaron las muestras a temperaturas variables entre 1250°C y 400°C durante 30 minutos enfriándolas a continuación rápidamente sobre nitrógeno líquido (*quenching*). La resistividad a temperatura ambiente de la muestra enfriada rápidamente desde 1250°C resultó ser muy baja, apenas unos pocos ohmios (Fig. 41). Si se compara con el valor obtenido para la muestra enfriada lentamente, el valor de la resistividad cae más de 7 órdenes de magnitud. Debido al valor tan bajo en la resistividad, las muestras se caracterizaron a baja temperatura (de 10 a 273K).

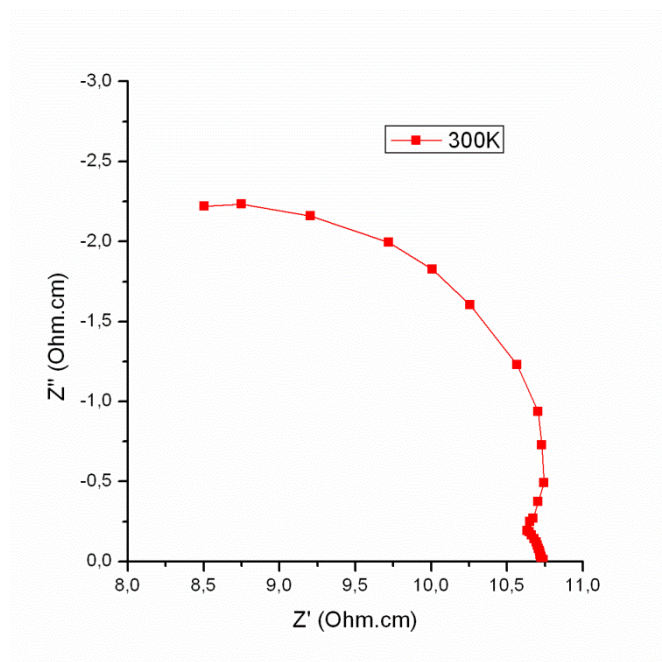


Fig. 41. Plano complejo de la ferrita Ni-Zn enfriada rápidamente desde 1250°C y medida a temperatura ambiente.

En la Fig. 42, se muestran datos representativos a 10K y 20K para la ferrita enfriada rápidamente desde 1250°C. En el plano complejo, Fig. 42(a), se observan 3 semicírculos a partir de los cuales se obtuvieron los valores de resistencia R_1 , R_2 y R_3 . En la grafica de C' vs frecuencia (Fig. 42b) se observan 2 *plateau* bien definidos, uno a alta frecuencia con valores de capacidad asociados de 4 pFcm^{-1} y otro a baja frecuencia con capacidad asociada de 8 nFcm^{-1} . A frecuencia media se intuye la presencia de otro *plateau* en forma de hombro con una capacidad asociada de $\sim 1 \text{ nFcm}^{-1}$. Según los datos de capacidad asociados, el semicírculo observado a alta frecuencia se asocia con la respuesta eléctrica del *bulk*, el de frecuencia intermedia es debido a los bordes de grano o capas superficiales, mientras que el de baja frecuencia muestra valores de capacidad similares a una respuesta entre el electrodo y la muestra⁴².

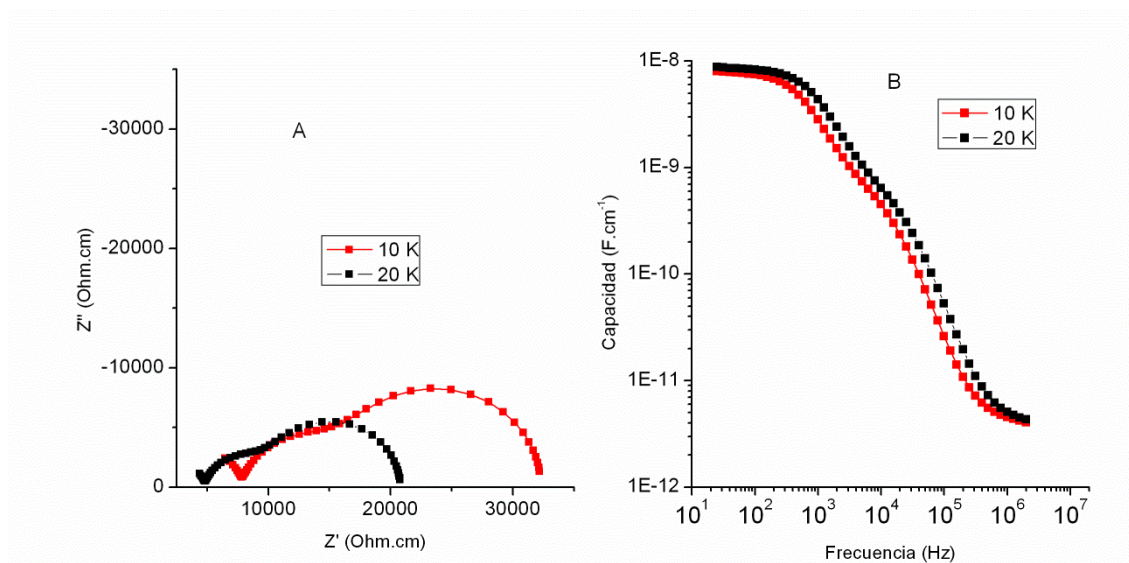


Fig. 42. (a) Plano complejo y (b) capacidad vs frecuencia a 10K y 20K de una muestra enfriada rápidamente desde 1250 °C.

La respuesta electrodo-muestra puede estar asociada, entre otros fenómenos, a barreras de Schottky, la resistencia de las cuales depende de un voltaje DC aplicado⁴³. El efecto del voltaje DC sobre las propiedades eléctricas se muestra en la Fig. 43. La resistencia del elemento R_3 depende del voltaje aplicado mientras que la resistencia asociada al grano (*bulk*) y al borde de grano (R_1 y R_2 respectivamente) es constante dentro del error experimental. Estos resultados sugieren que el componente R_3 , es decir el semicírculo presente a frecuencias menores, está asociado a una barrera de Schottky debida a la respuesta entre el electrodo y la muestra.

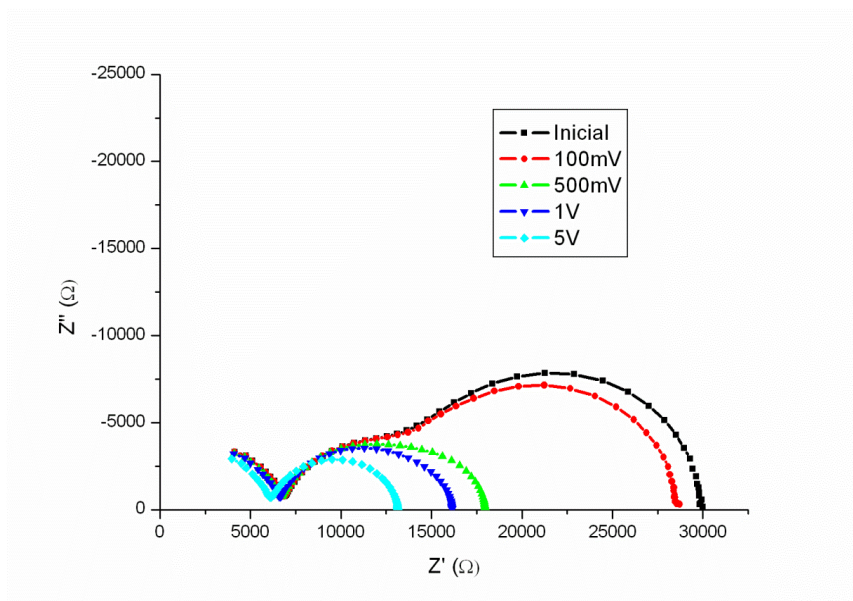


Fig. 43. Plano complejo de muestras *quenched* aplicando diferentes DC BIAS medidas a 10K.

Por lo tanto, el comportamiento eléctrico del material puede ser simulado, en una primera aproximación, mediante un circuito eléctrico compuesto de 3 elementos RC en paralelo, conectados entre sí en serie, como se muestra en la Fig. 44. En dicha figura el par RC_b corresponde con el comportamiento del interior del grano, el par RC_{gb} es la respuesta del borde de grano y finalmente el subíndice “sl” corresponde con las barreras de Schottky.

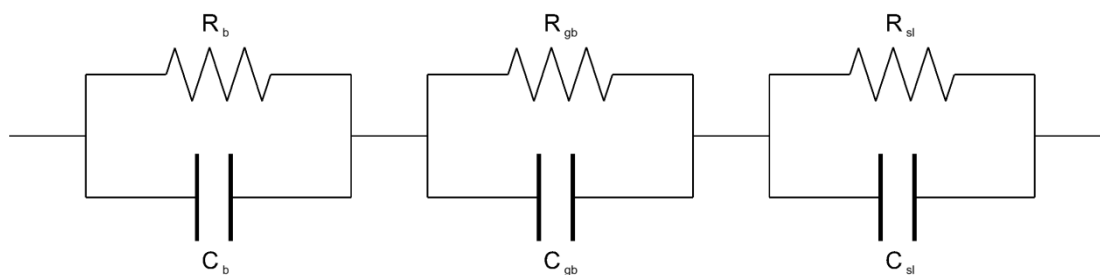


Fig. 44. Circuito eléctrico equivalente de ferritas Ni-Zn enfriadas rápidamente.

En la Fig. 45 se muestra la gráfica de tipo Arrhenius para los valores R_1^{-1} , R_2^{-1} y R_3^{-1} . Los datos muestran un comportamiento semejante para todos los componentes, sin

embargo, al contrario de lo mostrado en las ferritas enfriadas lentamente, cuando se realiza un enfriamiento rápido la representación de los datos presenta una importante curvatura alejándose de un comportamiento de tipo Arrhenius. Por este motivo se realizó el cálculo de la energía de activación de todos los componentes a alta temperatura. Dichas energías poseen, para todos los casos, un valor similar de 0,005 eV, siendo dicho valor 2 órdenes de magnitud inferior al obtenido en muestras enfriadas lentamente.

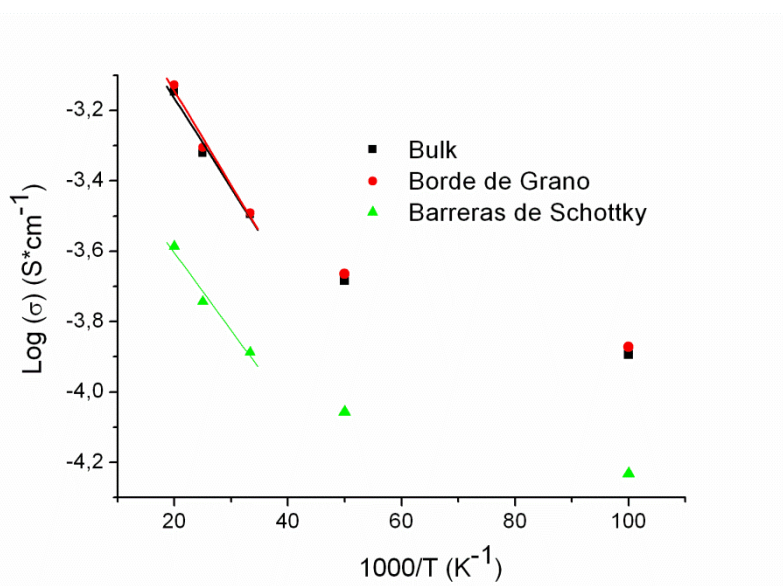


Fig. 45 Variación de la conductividad con la temperatura de las diferentes contribuciones aparecidas en ferritas Ni-Zn enfriadas rápidamente

En la Fig. 46 se muestran los valores de impedancia a temperatura ambiente de muestras enfriadas rápidamente desde diferentes temperaturas. Las muestras pasan de tener valores de resistividad bajos, e.g. $0,1 \text{ Scm}^{-1}$, para temperaturas de enfriado superiores a 1000°C hasta ser perfectamente aislantes a temperaturas inferiores a 600°C . En este intervalo de temperaturas se produce un cambio en la resistividad de la muestra de 7 órdenes de magnitud.

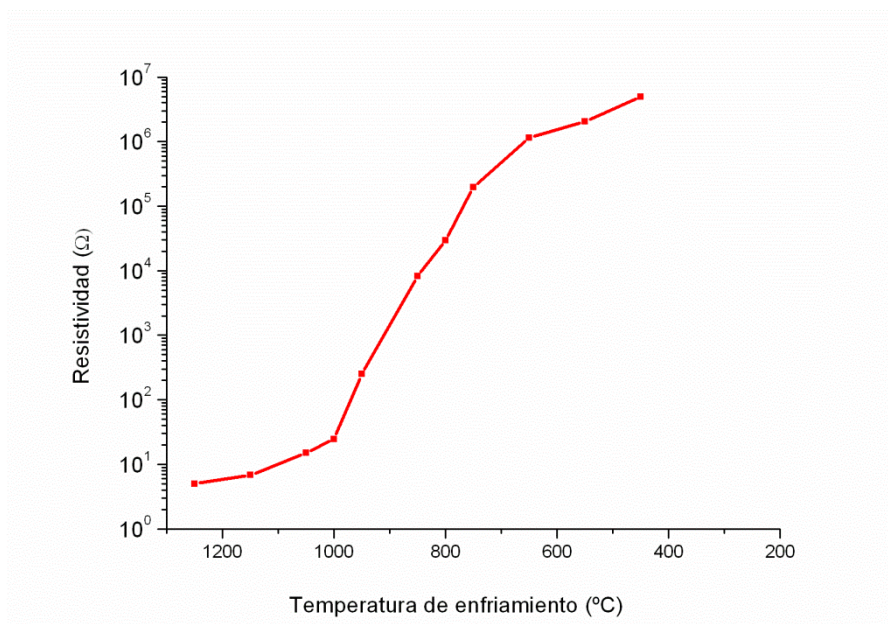


Fig. 46. Representación de la resistividad total de las ferritas Ni-Zn en función de la temperatura de enfriamiento rápido.

Con el objeto de encontrar la naturaleza de este salto en la resistividad, se estudió mediante difracción de rayos X posibles cambios en la estructura del material. Se empleó radiación de Molibdeno monocromático para evitar efectos de fluorescencia al utilizar radiación de cobre. Los difractogramas obtenidos para muestras enfriadas lentamente en el horno y rápidamente desde 1250 °C se muestran en la Fig. 47. En ambos casos los máximos de difracción aparecen en los mismos valores de 2θ , correspondiendo estos con la estructura cristalina espinela presente en la ferrita Ni-Zn. Los parámetros de red calculados fueron 8.3909(5) y 8.4054(2) Å para la muestra enfriada lenta y rápidamente, respectivamente. Este ligero cambio en el parámetro de red puede ser debido a una reorganización de los cationes⁴⁴, a la pérdida de cinc por la volatilización o a la pérdida de oxígeno⁴⁵.

Con el objetivo de cuantificar la posible pérdida de oxígeno se realizaron medidas en una balanza Cahn. En esta se observó una pequeña pérdida de oxígeno de un 0,09% entre las muestras enfriadas rápida y lentamente. Finalmente se realizó una medida del tamaño de grano en ambas muestras por el método de intersecciones, siendo

los valores obtenidos medios de 1,9 μm para el caso de las muestras enfriadas lentamente y de 2,2 μm con un enfriamiento rápido.

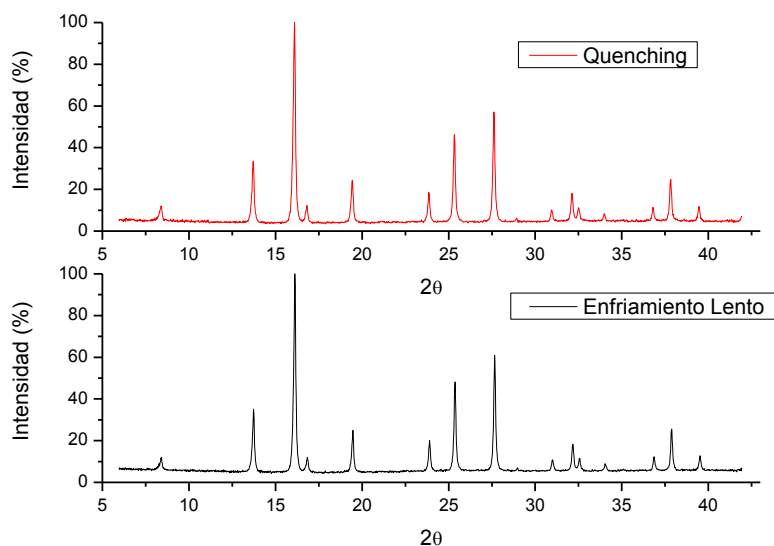


Fig. 47. Difractogramas con radiación $K_{M\alpha}$ de ferritas Ni-Zn enfriadas rápida y lentamente desde 1250°C.

4.4.1.3 Impedancia de ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente en atmósfera de nitrógeno.

Con el objetivo de ver si el incremento en la conductividad estaba asociado a la pérdida de oxígeno, se caracterizaron eléctricamente muestras enfriadas lentamente desde una temperatura de 1250°C utilizando durante el enfriamiento una atmósfera inerte de nitrógeno. De igual manera que sucedía en las muestras enfriadas rápidamente a temperatura ambiente, con el uso de una atmósfera de nitrógeno se obtenían muestras con una resistividad de unos pocos ohmios, por lo que fue necesario realizar nuevamente medidas a temperaturas desde 10K hasta 320K. En la Fig. 48 se muestran datos representativos obtenidos a dos temperaturas diferentes 10K y 20K.

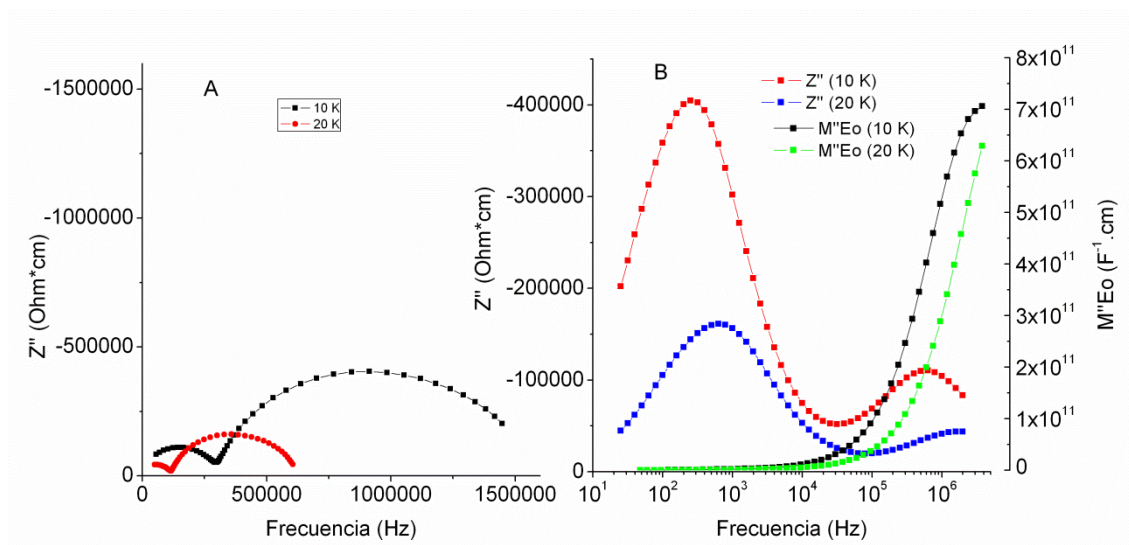


Fig. 48. (a) Plano complejo y planos espectroscópicos de Z'' , M'' (b) a 10K y 20K de una muestra enfriada lentamente en atmósfera de nitrógeno.

En el plano complejo (Fig. 48a) se observan dos semicírculos bien resueltos, a partir del punto de corte de los datos en el eje Z' de los cuales se obtuvieron valores de resistencia (R_1 y R_2), tal y como se muestra en la figura. En el propio plano se puede ver como la resistencia del semicírculo de bajas frecuencias posee un mayor valor que el mostrado a altas frecuencias. Los mismos datos representados en forma de gráfica espectroscópica de Z''/M'' (Fig. 48b) muestran dos picos en Z'' , asociados a los semicírculos observados en el plano complejo, y un único pico en M'' correspondiente a la región de la muestra con menor valor de capacidad. Este último pico, el correspondiente a la representación de M'' desaparece por completo si se miden a mayores temperaturas.

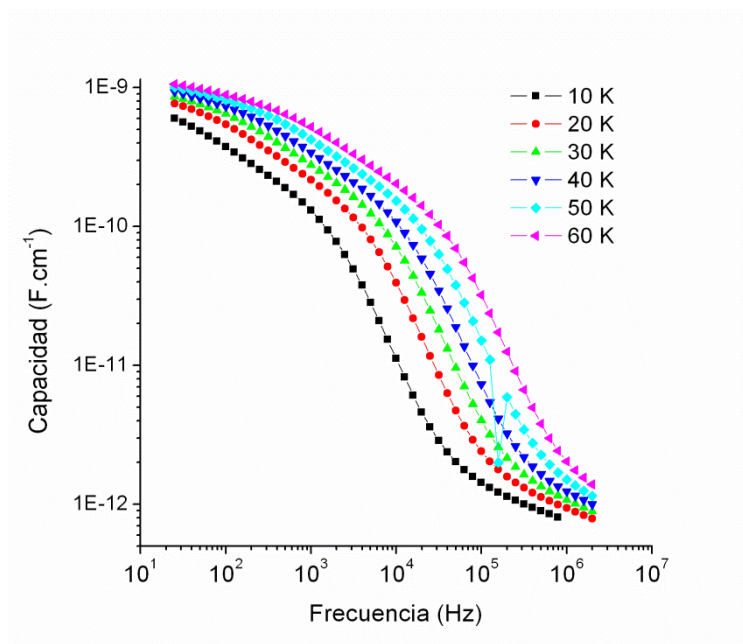


Fig. 49. Plano espectroscópico de la capacidad de una muestra enfriada lentamente en atmósfera de nitrógeno desde 10 K hasta 60 K.

Por otra parte, en la gráfica de C' vs frecuencia (Fig. 49) se distinguen 2 *plateaus*, el de alta frecuencia con valores de capacidad asociados de 1 pFcm^{-1} y el de baja frecuencia con una capacidad asociada de 1 nFcm^{-1} . A medida que se aumenta la temperatura del ensayo, el *plateau* de altas frecuencias desaparece mientras que el mostrado a bajas frecuencias aparece de una manera más definida. Según los valores de capacidad, la contribución presente a altas frecuencias puede ser asignada al fenómeno de conducción a través del grano (*bulk*), mientras que a frecuencia baja el fenómeno presente puede ser debido al borde de grano o capas superficiales como se ha comentado anteriormente en otros casos. De esta forma, el comportamiento del material puede ser simulado en una primera aproximación mediante el mismo circuito eléctrico de la Fig. 44, es decir, mediante dos pares RC conectados entre sí en serie cada uno debido a las contribuciones señaladas anteriormente.

En la Fig. 50 se muestra la variación de la conductividad con la temperatura en representación tipo Arrhenius de la contribución *bulk* y de borde de grano. Ambos componentes presentan un comportamiento similar (líneas *casi* paralelas) en la gráfica, con una importante curvatura lo que indica que tanto el borde de grano como el propio

grano poseen un comportamiento de tipo No-Arrhenius. El paralelismo mostrado por ambas curvas puede ser debido a que el componente inicialmente asignado al borde de grano en realidad sea debido a cuellos de botella formados durante el proceso de sinterización⁴⁶. Sin embargo, esta contribución debería tener una capacidad asociada en torno a 10 pF.cm^{-1} , valor muy lejano del mostrado en la Fig. 49 a bajas frecuencias que era de 1 nF.cm^{-1} . Por lo tanto, se puede decir que el semicírculo mostrado con un mayor valor de resistividad es debido al comportamiento del borde de grano de la ferrita, siendo este químicamente similar al del propio grano.

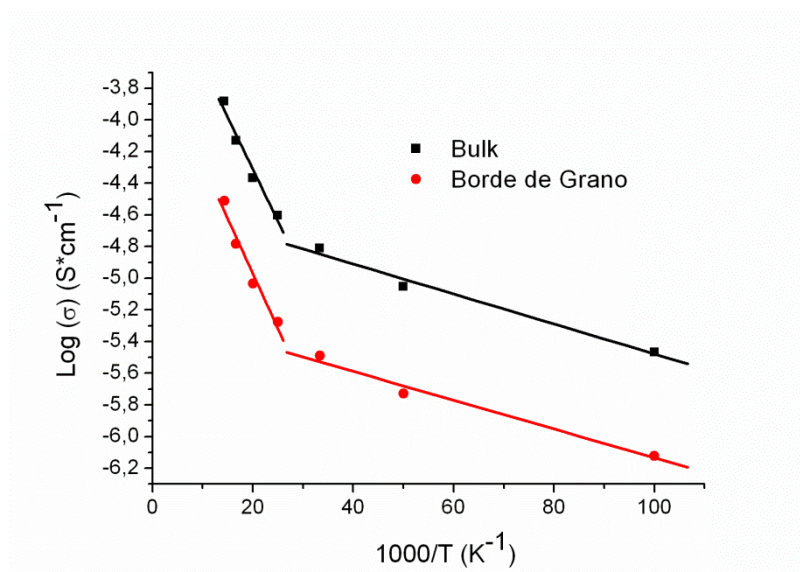


Fig. 50. Representación de Arrhenius del propio material y del borde de grano de ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente en atmósfera de nitrógeno.

A pesar de la curvatura de las representaciones es posible dividir la curva en dos zonas con pendientes diferentes con el objetivo de realizar un cálculo de la energía de activación. Para las temperaturas menores, la energía de activación es para ambos casos de $0,009 \text{ eV}$, mientras que a mayores temperaturas esta energía es ligeramente mayor, alcanzando valores de $0,013 \text{ eV}$. Este último valor es un orden de magnitud inferior al obtenido en muestras enfriadas lentamente pero un orden mayor si se comparan con las ferritas enfriadas rápidamente. Si se comparan con los valores obtenidos de la energía de activación en las ferritas enfriadas lentamente, estos últimos son un orden de magnitud mayor que los mostrados para temperaturas entre 40 K y 80 K y dos órdenes cuando se disminuye aun más la temperatura (desde 30 K a 10 K).

4.4.2 Impedancia de ferritas sinterizadas en horno solar.

Por último, se realizó la caracterización eléctrica del mismo material sinterizado en un horno solar. La temperatura de sinterizado fue de 1250°C durante un tiempo de 30 minutos. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 30°C/min y la atmósfera utilizada fue aire.

A temperatura ambiente, estas muestras presentaban valores muy bajos de resistividad, mientras que a bajas temperaturas, las ferritas Ni-Zn estudiadas tienen una resistividad por encima de 1 MΩ. En la Fig. 51 se muestran los valores de impedancia y capacidad más representativos medidos a 10K y 20K. En el plano complejo (Fig. 51a) se pueden observar dos semicírculos a partir de los cuales se obtienen los valores de resistencia R_1 y R_2 . Por otra parte, en la representación espectroscópica de la capacidad se observan dos *plateau* a altas y bajas frecuencias. Uno de ellos a bajas frecuencias con una capacidad asociada de 3 nFcm⁻¹ y otro a altas frecuencias con una capacidad de 2 pFcm⁻¹. La ferrita Ni-Zn sinterizada en un horno solar bajo las condiciones comentadas se puede simular mediante el circuito eléctrico mostrado en la Fig. 37.

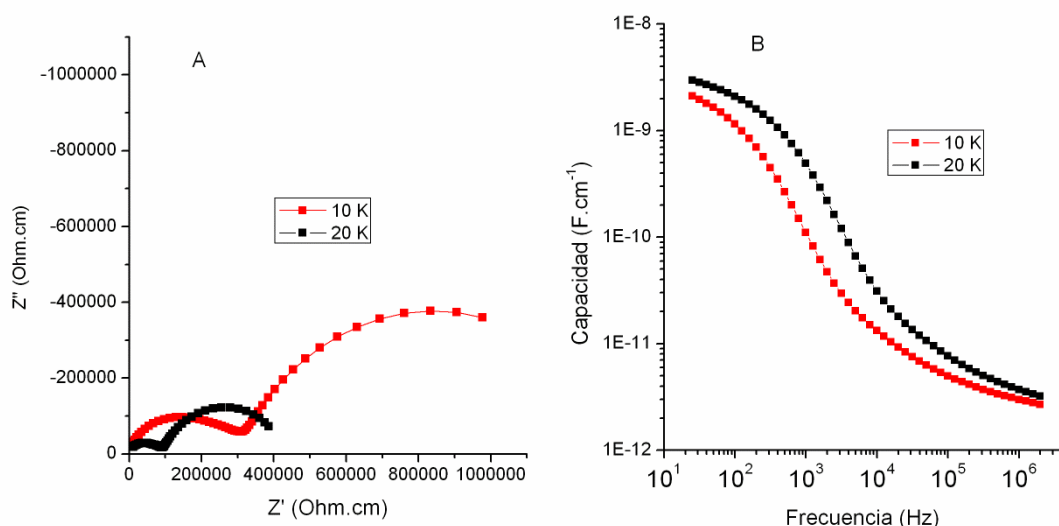


Fig. 51. Plano complejo y representación de la capacidad frente a la frecuencia de ferritas Ni-Zn sinterizadas en horno solar y medidas a 10K y 20K.

De acuerdo con los valores de capacidad obtenidos, el semicírculo presente a altas frecuencias puede corresponder con la respuesta del propio material, mientras que el semicírculo presente a bajas frecuencias puede ser debido a la repuesta eléctrica del borde de grano o capas superficiales.

En la Fig. 52 se muestra la variación de la conductividad de las contribuciones observadas en las muestras sinterizadas en horno solar frente a la temperatura. Se puede observar que tanto el comportamiento del grano como del borde de grano se alejan de manera importante de un comportamiento de tipo Arrhenius. Por este motivo se realizó el cálculo de la energía de activación tomando los valores de la curva a altas y bajas temperaturas. En ambos casos, a temperaturas superiores a 40K, la energía de activación es de 0,023 eV mientras que a temperaturas inferiores el valor disminuye hasta 0,0023 eV. De igual manera que sucedía en las muestras enfriadas en atmósfera de nitrógeno, las energías de activación son entre 1 y 2 órdenes de magnitud inferior al calculado inicialmente para una ferrita enfriada lentamente en aire.

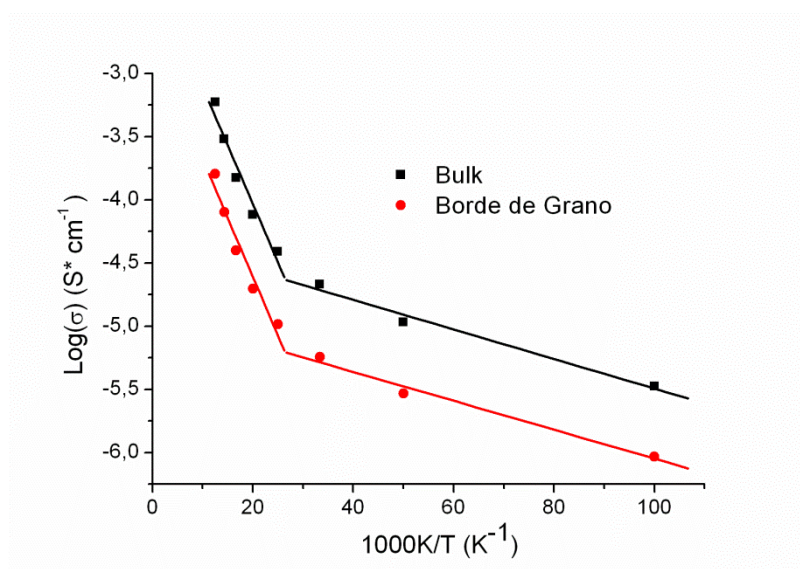


Fig. 52. Representación de Arrhenius del propio material y del borde de grano de ferritas Ni-Zn sinterizadas en horno solar.

Una vez caracterizada la ferrita Ni-Zn sinterizada en horno solar, se procedió a realizar un enfriamiento lento en dichas muestras con el objetivo de caracterizar su

comportamiento eléctrico. Una vez realizado este, la impedancia de la muestra alcanza valores similares a los obtenidos en muestras sinterizadas en horno convencional con enfriamiento lento (no se muestran los resultados).

4.4.3 Propiedades magnéticas en ferritas Ni-Zn en función de la velocidad de enfriamiento

Una vez caracterizadas las muestras eléctricamente mediante espectroscopía de impedancia compleja, se procedió a la caracterización magnética de las muestras enfriadas a diferente velocidad de enfriamiento. Para ello se evaluó la variación de la permeabilidad magnética, la permeabilidad imaginaria y el factor de pérdidas con la frecuencia, tal y como se describe en el apartado 3.3.6 de la parte experimental.

En primer lugar, se realizaron medidas de permeabilidad a temperatura ambiente entre 100 kHz y 30 MHz. Los resultados de las muestras enfriadas lenta y rápidamente, así como las sinterizadas en horno solar se muestran en la Fig. 53. Como se observa en la figura, la parte real de la permeabilidad inicial es independiente de la frecuencia en un intervalo relativamente amplio, lo que permite su uso en dispositivos electrónicos de alta frecuencia. Posteriormente, a una frecuencia conocida como frecuencia de resonancia se produce un máximo en la permeabilidad y un brusco descenso. Así mismo se observa que las muestras enfriadas rápidamente presentan un valor de permeabilidad inferior al obtenido en las muestras procesadas industrialmente. Por el contrario, como se comentó en el capítulo anterior, las muestras sinterizadas en un horno solar presentan un valor de permeabilidad muy superior al de las muestras enfriadas lentamente debido, principalmente, a la alta densidad de las ferritas sinterizadas en el horno solar. También cabe destacar que al contrario de lo esperado por Snoek⁴⁷, las muestras enfriadas rápidamente presentan una frecuencia de resonancia menor a las enfriadas lentamente a pesar de poseer una permeabilidad inicial mayor.

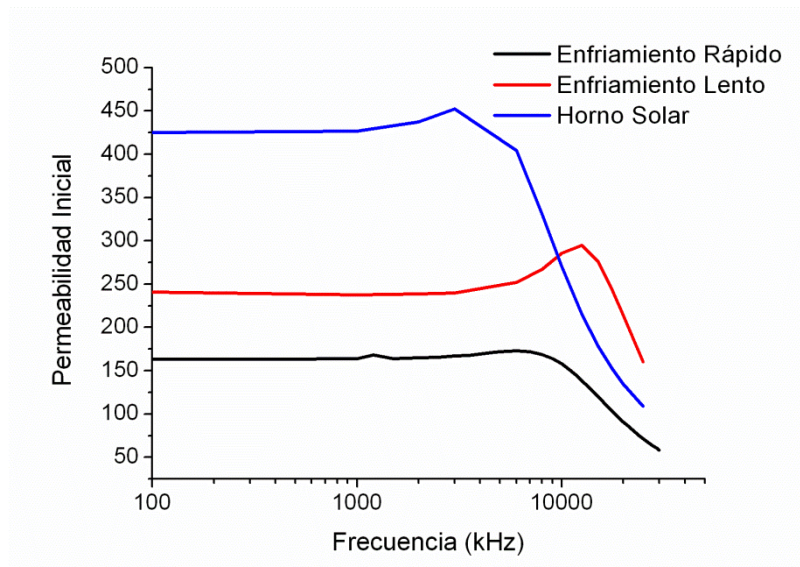


Fig. 53. Permeabilidad inicial de ferritas Ni-Zn enfriadas lenta y rápidamente y sinterizadas en horno solar en función de la frecuencia.

En la Fig. 54 se muestra la representación de la permeabilidad imaginaria de las muestras estudiadas en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 30 MHz (Fig. 54). Las muestras enfriadas lentamente poseen el menor valor de permeabilidad imaginaria de las ferritas ensayadas, mientras que las muestras enfriadas rápidamente poseen el valor más alto. Por otra parte, tanto la permeabilidad imaginaria de las muestras enfriadas lentamente como de las sinterizadas en horno solar disminuyen su valor a medida que aumenta la frecuencia hasta un cierto a partir del cual se produce un incremento de la permeabilidad. Este incremento se produce en un intervalo estrecho de frecuencias (menos de una década) a partir del cual se produce una nueva disminución de la permeabilidad. La frecuencia a la que se produce este último cambio en la permeabilidad imaginaria es conocido como frecuencia de resonancia. Por el contrario, en las muestras enfriadas rápidamente la permeabilidad imaginaria disminuye en todo el intervalo de frecuencias estudiadas llegando a alcanzar valores inferiores a los obtenidos en las otras muestras a altas frecuencias.

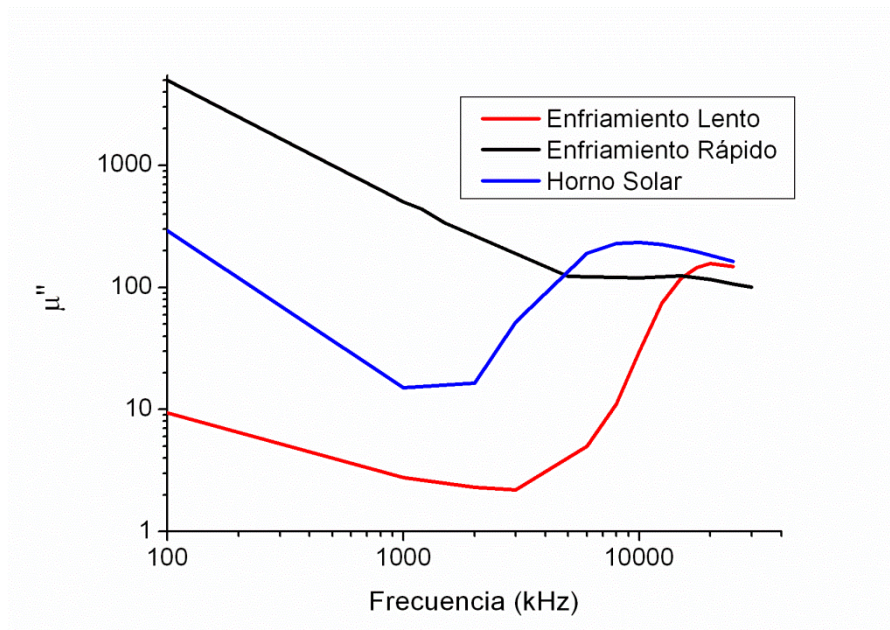


Fig. 54. Permeabilidad imaginaria de ferritas Ni-Zn enfriadas lenta y rápidamente y sinterizadas en horno solar en función de la frecuencia.

Por último, en la Fig. 55 se muestran los valores obtenidos del factor de pérdidas en las muestras ensayadas en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 30 MHz. Este factor representa la relación entre la permeabilidad imaginaria y la permeabilidad real normalizada por unidades de permeabilidad. Este valor mide la eficacia del sistema magnético, de tal forma que cuanto más pequeño sea el valor más eficaz es el sistema. El comportamiento de las ferritas es similar en los 3 casos, disminuyendo el factor de pérdidas a medida que aumenta la frecuencia de medida hasta un punto a partir del cual, todas las muestras aumentan el factor de pérdidas al aumentar la frecuencia de medida. Las muestras enfriadas rápidamente muestran un factor de pérdidas extremadamente alto, 2 órdenes de magnitud mayor al obtenido en las ferritas sinterizadas en un horno solar. Este último es superior en todo el intervalo de frecuencias medidas a las muestras enfriadas lentamente.

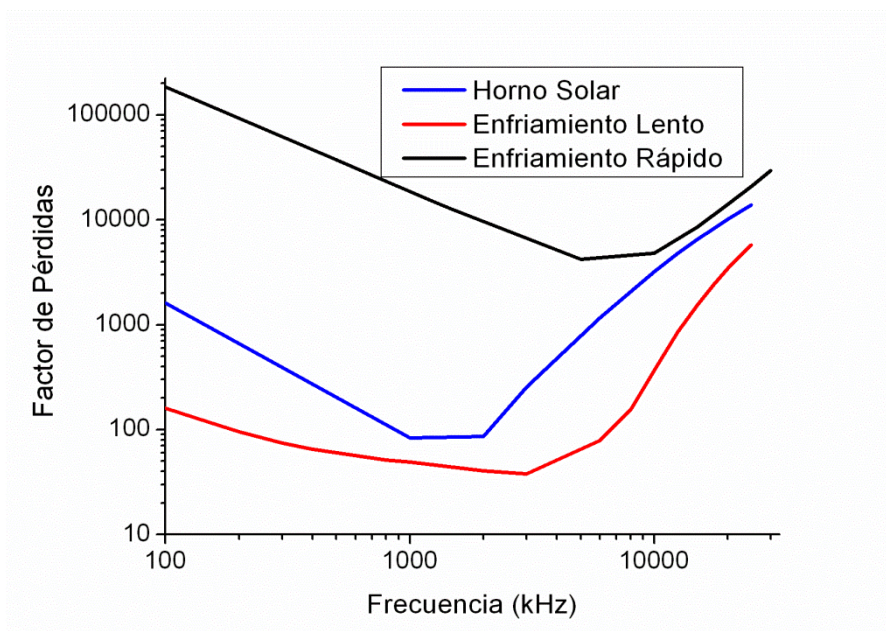


Fig. 55. Factor de pérdidas de ferritas Ni-Zn enfriadas rápida y lentamente y sinterizadas en horno solar frente a la frecuencia.

4.4.4 Discusión de resultados

La obtención de ferritas eléctricamente aislantes a temperatura ambiente es de gran interés industrial para su posterior uso en dispositivos electrónicos^{41,48,49} debido a que una alta conductividad eléctrica disminuye la permeabilidad magnética, aumenta el factor de pérdidas y, por lo tanto, disminuye el rendimiento del dispositivo.

A lo largo de esta tesis doctoral se ha observado que las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas industriales ensayadas dependen de las condiciones de sintetizado, es decir, atmósfera y velocidad de enfriamiento utilizadas. Muestras enfriadas lentamente (a una velocidad de 3,5 °C/min) en aire presentan una muy alta resistividad a temperatura ambiente mientras que velocidades de enfriamiento superiores a 30 °C/min provocan una importante disminución de la resistividad de las muestras llegando a alcanzarse valores inferiores a unos pocos Ohmios. Por el contrario, un enfriamiento lento en una atmósfera inerte, en este caso N₂, también causa que las

muestras presenten altos valores de conductividad. Además, cabe destacar que mediante un calentamiento post-sinterizado a temperaturas en torno a 250°C se consigue homogeneizar eléctricamente a la ferrita. En muestras enfriadas rápidamente o lentamente en atmósfera inerte, se observa como la conductividad no sigue un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura, al contrario de lo que sucedía en las muestras enfriadas lentamente como se puede observar en la Fig. 56.

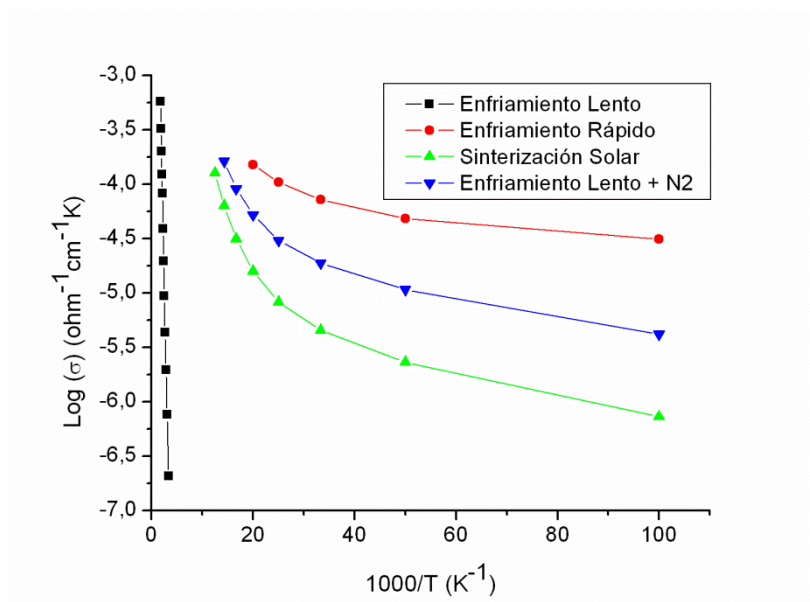


Fig. 56. Representación del logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura en ferritas Ni-Zn enfriadas lentamente en aire y nitrógeno, rápidamente y sinterizadas en horno solar.

En resumen, en esta figura se observa el importante cambio en el comportamiento eléctrico de las ferritas Ni-Zn con la velocidad de enfriamiento y la atmósfera. En esta no solo existe una importante disminución de la resistividad cuando se utilizan velocidades de enfriamiento mayores o atmósferas protectoras sino que la relación del logaritmo de la conductividad frente al inverso del tiempo deja de ser lineal en el tramo de conductividades medido.

En el estudio realizado por Irvine *et al*⁴¹, ferritas de Ni-Zn con exceso de hierro mostraron un comportamiento aislante a temperatura ambiente, siendo la resistencia asociada al borde de grano dependiente del ciclo térmico realizado. Sin embargo, la

impedancia del interior de los granos (“*bulk*”) permaneció constante independientemente de los ciclos térmicos llevados a cabo durante las medidas de impedancia. Irvine *et al.* propusieron que el cambio de resistencia en el borde de grano era probablemente debido a cambios en el estado de oxidación del Fe y Ni. En este sentido, las ferritas estudiadas en esta tesis presentan un comportamiento similar al observado por Irvine *et al.*; la respuesta del interior de los granos es independiente del ciclo térmico pero es posible eliminar completamente la respuesta de la frontera de grano tras un tratamiento térmico a ~ 250 °C durante ~ 18 h, Fig. 39.

A modo de resumen se muestra en la Tabla 2 los valores de energía de activación calculada en las representaciones de Arrhenius de los diversos casos estudiados. En las muestras enfriadas rápidamente o en las enfriadas en atmósfera de nitrógeno se muestran las energías de activación obtenidas a mayores temperaturas. Como se puede observar, de igual manera que sucedía en la resistividad, la energía de activación de las muestras varía en función de la velocidad de enfriamiento, siendo esta energía mayor cuando la velocidad de enfriamiento es más lenta. También se observa cómo, independientemente de la velocidad de enfriamiento, los valores de energía de activación calculados para el borde de grano y su interior, así como para las barreras de Schottky en el caso de las muestras enfriadas rápidamente, son idénticos y menores que 1.

Tabla 2. Valores de la energía de activación de ferrita Ni-Zn con diferentes enfriamientos y atmósferas

	Interior de Grano	Borde de Grano	Barreras de Schottky
Enfriamiento Lento en Aire	$0,437 \pm 0,005$ eV	-	-
Enfriamiento Rápido en Aire	$0,005 \pm 0,0008$ eV	$0,005 \pm 0,0008$ eV	$0,005 \pm 0,0008$ eV
Enfriamiento Lento en Nitrógeno	$0,013 \pm 0,002$ eV	$0,013 \pm 0,002$ eV	-
Sinterización Solar en Aire	$0,023 \pm 0,002$ eV	$0,023 \pm 0,002$ eV	-

Como se ha comentado anteriormente, la conductividad de las muestras enfriadas rápidamente o lentamente en atmósfera inerte se alejan del comportamiento tipo Arrhenius. Existen numerosos casos en la literatura en los que se observa un cambio similar en la pendiente de la presentación, siendo necesario realizar el cálculo de la energía de activación en dos partes (a bajas y altas temperaturas) como Irvine *et al*⁴¹, Sivakumar *et al*⁵⁰, Parvatheeswara *et al*⁵¹, Bhise *et al*⁵² y Patil *et al*⁵³ entre otros. En todos los casos indicados la energía de activación aumentó con la temperatura de manera análoga a como sucede en las ferritas enfriadas rápidamente desde alta temperatura o, alternativamente, lentamente en una atmósfera inerte Fig. 45 y Fig. 50. Parvatheeswara *et al* explican este cambio en la pendiente de la representación, basándose en la explicación de Rosenberg y Velicescu⁵⁴, por el cambio del mecanismo de conducción. Es decir, a bajas temperaturas el mecanismo de conducción dominante se produce por una transferencia de carga (intercambio de electrones) entre iones vecinos Fe^{2+} y Fe^{3+} . Sin embargo, a altas temperaturas la migración será vía Ni^{2+} y Fe^{3+} , es decir, $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{3+}$. Este mecanismo tendrá una energía de activación mayor que en el caso indicado a bajas temperaturas lo cual se ve reflejado en una mayor pendiente en la representación de Arrhenius a altas temperaturas.

Se ha descrito en la literatura diversos factores capaces de modificar el comportamiento eléctrico de las ferritas. En primer lugar, Van Uiter⁵⁵ obtuvo ferritas ($\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm}$ con “x” desde 1.6 hasta 2.5) con diferencias de resistividad de 9 órdenes de magnitud con la variación de la cantidad de hierro en las muestras, pasándose de muestras muy resistivas con deficiencia de hierro a muestras con valores modestos de resistividad con exceso de hierro sobre la mezcla estequiométrica. Segundo, es también conocido que la volatilización del cinc durante el proceso de sinterizando, especialmente a altas temperaturas o tiempos de sinterizado prolongados, que origina la formación de Fe^{2+} y la consiguiente disminución de la resistividad de la muestra^{56,57}. La pérdida de cinc suele ocurrir en la superficie de la muestra de manera que la eliminación de esta superficie mediante su pulido permite aumentar la resistividad de la muestra⁵⁵. Tercero, la pérdida/ganancia de oxígeno durante el

sinterizado induce también variaciones en los valores de resistividad de la muestra^{55,58}. El último de los factores que tiene una importante influencia en la resistividad es el tamaño de grano así como la distribución del tamaño de estos. Un tamaño de grano mayor provoca un aumento de la conductividad^{59,60}.

Estudios preliminares de reducción de las muestras parecen indicar que la pérdida de oxígeno explicaría, de manera adecuada, los resultados observados en esta tesis. En este sentido, las ferritas sinterizadas en atmósfera inerte, (Fig. 48), a pesar de haberse enfriado lentamente, poseen una resistividad muy baja comparada con la misma muestra enfriada lentamente en aire. Este hecho, junto con la capacidad de recuperar la resistividad inicial de una muestra enfriada rápidamente si se le somete a un enfriamiento lento, indican que la pérdida de oxígeno es la causante del cambio drástico en la resistividad de la muestra. Esta pérdida provocaría la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} durante el ciclo de sinterizado lo que conllevaría una disminución de la resistividad de la muestra⁵⁵. Esta pérdida de oxígeno, demostrada en los experimentos de reducción en la balanza Cahn también conllevaría un ligero aumento del parámetro de red⁴⁵, lo que se ve reflejado en los resultados anteriormente mostrados donde el parámetro de red en las muestras enfriadas rápidamente son 0,0145 Å mayor que en el caso del enfriamiento lento. Por el contrario, los otros factores mencionados no parecen ser responsables de los cambios de conductividad con las condiciones de procesado. La pérdida de oxígeno se produce igualmente en las ferritas Ni-Zn sinterizadas en horno solar como en las *quenchedas*, siendo en este último caso más pronunciado su efecto por una mayor velocidad de enfriamiento.

Desde el punto de vista de la composición química del material se ha comentado que variaciones de Fe y Zn pueden provocar variaciones importantes en los valores de impedancia de la muestra. Se puede asegurar que la composición en hierro de la ferrita no varía a lo largo del proceso de obtención de dicho material. Esto, junto con la reversibilidad del cambio en la impedancia mostrado descarta este factor.

Por otra parte, la volatilización del cinc durante el sinterizado de ferritas Ni-Zn es un proceso ampliamente descrito en la bibliografía. Dicha volatilización provoca la mayor disminución del parámetro de red en las ferritas⁴⁵. En la Fig. 47 se observa como las muestras obtenidas con enfriamiento lento y rápido presentan la misma fase cristalográfica y similares valores de parámetro de red. Si se hubiera producido una pérdida de cinc esta hubiera provocado la formación de Fe^{2+} , de vacantes aniónicas e iones oxígeno insaturado^{61,62} provocando un cambio en el parámetro de red de la muestra. En el capítulo de resultados de ferritas sinterizadas en horno solar también se realizó un estudio sobre las posibles pérdidas de cinc, sin embargo no se observaron dichas pérdidas probablemente debido a los bajos tiempos de sinterización utilizados. Lo comentado hasta ahora junto con la reversibilidad del proceso, es decir, la capacidad de recuperar el valor inicial de impedancia a una muestra enfriada rápidamente si se le somete a un nuevo enfriamiento lento descarta la volatilización del cinc como causa del cambio de la resistividad de la ferrita.

En la literatura se explica como la diferencia en la velocidad de enfriamiento de las muestras provoca una diferencia en la cantidad de iones Fe^{2+} , de manera que las muestras enfriadas a mayor velocidad poseen una mayor concentración de estos iones⁵⁹. Sin embargo, Sutka *et al*⁵⁹ muestra como ferritas enfriadas a diferentes velocidades con diferentes concentraciones de Fe^{2+} que el factor más importante en la resistividad del material es el tamaño de grano, es decir, un menor tamaño de grano permite alcanzar muestras con una mayor resistividad. Sin embargo, en el caso estudiado, el tamaño de grano es similar en las muestras enfriadas rápida y lentamente como se indicó anteriormente, por lo que se puede descartar que este factor influya de manera importante en el cambio brusco en la resistividad de la muestra.

Comparando los resultados obtenidos en las ferritas Ni-Zn sinterizadas en horno eléctrico y enfriadas lenta (Fig. 39) y rápidamente (Fig. 42) y las sinterizadas en horno solar (Fig. 51) se observan importantes diferencias. En el caso de estas últimas, la resistividad posee un valor intermedio a los otros dos casos estudiados. Como dato más

importante en las propiedades físicas de estos materiales cabe destacar que las muestras sinterizadas en un horno solar presentan una mayor densidad (97% frente a 87% de las ferritas sinterizadas en horno eléctrico) y un tamaño de grano ligeramente mayor así como una amplia distribución granulométrica.

Los resultados obtenidos en las propiedades eléctricas de las ferritas Ni-Zn permiten explicar de una manera clara el comportamiento magnético de estas. En primer lugar cabe destacar el importante cambio que se produce tanto en el factor de pérdidas como en la permeabilidad imaginaria cuando se aumenta la velocidad de enfriamiento. Como se comentó en el apartado de propiedades magnéticas de ferritas sinterizadas en horno solar, estas poseían una mayor permeabilidad frente a muestras sinterizadas en un horno convencional, pero el factor de pérdidas era considerablemente mayor. Este incremento en el factor de pérdidas también se observaba en las muestras enfriadas rápidamente (Fig. 55). Como se ha visto en este capítulo, un incremento en la velocidad de enfriamiento provocaba una drástica caída de la resistividad de las ferritas, lo que provocaría un aumento en las corrientes Eddy con el consiguiente aumento de las pérdidas magnéticas y la permeabilidad imaginaria debido a dichas corrientes^{45,63}. Por este motivo, los valores del factor de pérdidas se encuentran en consonancia con los valores de resistividad obtenidos en las mediciones de las ferritas. La pérdida de oxígeno y la consiguiente reducción de Fe^{3+} de las muestras también provoca una disminución de la permeabilidad magnética⁶⁴, pues como se ha visto anteriormente el tamaño de grano de ambas muestras era muy similar por lo que este factor no influía de manera tan importante en el comportamiento de la permeabilidad. En el caso de las muestras sinterizadas en horno solar, este efecto es menor por una menor velocidad de enfriamiento y una densidad más alta⁶⁵. Finalmente, también cabe destacar que las ferritas Ni-Zn enfriadas rápidamente no cumplen la relación de Snoek⁴⁷.

Por último, desde el punto de vista industrial es de vital importancia la obtención de ferritas Ni-Zn con una alta resistividad que disminuya las pérdidas magnéticas. Una forma sencilla de controlar la resistividad de las ferritas es un enfriamiento rápido desde

altas temperaturas (Fig. 46) Dentro del intervalo de temperaturas entre 600 y 1.000°C se produce un importante cambio en la resistividad de la muestra por lo que entre estas temperaturas es posible varía las propiedades eléctricas del material con solo cambiar la temperatura de enfriamiento rápido. En el caso de las muestras sinterizadas en horno solar, a pesar de poseer una mayor densidad y permeabilidad magnética inicial, el factor de pérdidas es superior a las muestras sinterizadas en horno eléctrico debido a la velocidad de calentamiento, por lo que para obtener unas muestras de alta densidad y con propiedades magnéticas adecuadas es necesario realizar un recocido de la muestras dentro del intervalo de temperaturas indicado.

En conclusión, la caracterización eléctrica de las ferritas no solo permite un mejor conocimiento del comportamiento de estos materiales sino que ayuda a entender las propiedades magnéticas, siendo estas de vital importancia en las aplicaciones industriales de las ferritas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ N. H. Loh, S. B. Tor, K. A. Khor. "Production of metal matrix composite part by powder injection molding" *Journal of Material Processing Technology*, 108 (2001) 398-407.
- ² A. J. Pigram, R. Freer, "The production of Mn-Zn ferrite ceramic by injection moulding" *Journal of Material Science*, 29 (1994) 6420-6426.
- ³ M. Davies, H. A. Davies, P. F. Messer, B. Ellis, "The influence of PMMA content on the properties of 316L stainless steel MIM compact" *Journal of Materials Processing Technology*. 113 (2001) 477-481.
- ⁴ M. Sorescu, L. Diamandescu, R. Peelamedu, R. Roy, P. Yadoji, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. 279 (2004) 195.
- ⁵ A. Gonchar, V. Andreev, L. Letyuk, A. Shishkanov, V. Maiorov. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. 254-255 (2003) 544.
- ⁶ 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).
- ⁷ R. M. German. "Powder Injection Molding" Metal Powder Industries Federation, Princenton, NJ. USA (1990).
- ⁸ W. Ostwald. "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I" *Kolloid Zeitschrift*, 36 (2) (1925) 99-117
- ⁹ A. De Waele. "The manifestation of interfacial force in dispersed systems" *Journal of American Chemical Society*, 48 (1926) 2760-2765
- ¹⁰ I. Agote, A. Odriozola, M. Gutierrez, A. Santamaria. "Rheological study of waste porcelain feedstock for injection moulding" *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2843-2853
- ¹¹ G. Herranz. "Desarrollo de nuevas formulaciones de ligantes basada en polietileno de alta densidad para el procesamiento de aceros rápidos de tipo M2 mediante moldeo por inyección de metales" Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, 2004
- ¹² K. A. Khalil, S. W. Kim "Relationship between binder contents and mechanical properties of 17-4 Ph Stainless steel fabricated by PIM process and sintering" *Metals and Materials International*, Vol 12, No 2 (2006) 101-106
- ¹³ P. N. 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 III de Madrid (2008).
- ¹⁴ F. M. Barreiros, M. T. Vieira. "PIM of non-conventional particles" *Ceramics International*. Vol 32. 3 (2006) 297-302
- ¹⁵ S. R. Murthy. "Low temperature sintering of NiCuZn ferrite and its electrical, magnetic and elastic properties" *Journal of Materials Science Letters*. 21 (2002) 657-660
- ¹⁶ A. Goldman. "Modern Ferrite Technology" Springer, Pittsburgh, PA, USA (2006)

- ¹⁷ A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan. "Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 208 (2000) 13-19.
- ¹⁸ A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta. "Frequency variation of initial permeability of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 210 (2000) 274-278
- ¹⁹ A. Barba, C. Clausell, C. Feliú, M. Monzo, L. Nuño, D. Heras, J. V. Balbastre. "Study of NiZn ferrite complex permeability: Effect of Relative density and Microstructure" *Journal of American Ceramic Society*. 87 [7] (2004) 1314-1318.
- ²⁰ Y. Yang, A. A. Torrance, J. Rodriguez. "The Solar hardening of steel: Experiments and predictions" *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 50 (1996) 103-121.
- ²¹ F. A. C. Oliveira, B. Granier, J-M. Badie, J. C. Fernandes, L. G. Rosa, N. Shohoji. "Synthesis of tungsten sub-carbide W_2C from graphite/tungsten powder mixtures by eruptive heating in a solar furnace" *International Journal of Refractory Metals and Hard Metals*. 25 (2007) 351-357
- ²² F. A. C. Oliveira, N. Shohoji, J. C. Fernandes, L. G. Rosa. "Solar sintering of cordierite-based ceramics at low temperatures" *Solar Energy*. 78 (2005) 351-361
- ²³ J. Gutierrez-Lopez, E. Rodriguez-Senin, J. Y. Pastor, M. A. Paris, A. Martín, B. Levenfeld, A. Várez. "Microstructure, magnetic and mechanical properties of Ni-Zn ferrites prepared by powder injection moulding" *Powder Technology*. 210 (2011) 29-35.
- ²⁴ R. . Román, I. Cañadas, J. Rodriguez, M. T. Hernandez, M. Gonzalez. "Solar sintering of alumina ceramics: Microstructural development" *Solar Energy* 82 (2008) 893-902.
- ²⁵ N. Zhilinska, I. Zalite, J. Rodriguez, D. Martinez, I. Cañadas. "Sintering of Nanodisperse Powders in a Solar Furnace". *Proceeding Euro PM2003*
- ²⁶ I. Ismail, M. Hashim. "Structural and Magnetic Properties Evolution of Fin-Grained $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Series Synthesized via Mechanical Alloying" *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(11) (2011) 1865-1877
- ²⁷ L. Guerra-Rosa, P. M. Amaral, C. Anjinho, K. Cruz-Fernandes, N. Shohoji. "Fracture toughness of solar-sintered WC with Co additive", *Ceramics International*, 28 (2002) 345-348.
- ²⁸ G. T. Adylov, B. E. Bibershtein, G. V. Voronov, E. M. Urazaeva. "Alumina-magnesia spinel based ceramic produced in a solar furnace" *Refractories and Industries Ceramic*. 31 (9-10) (1990) 499-502
- ²⁹ I. Cañadas, D. Martinez, D. Rodriguez, J. M. Gallardo "Viabilidad del uso de la radiación solar concentrada al proceso de sinterización de cobre" *Rev. Metal Madrid*. Vol 165-169. ISSN 0034-8570.
- ³⁰ J. C. Fernandes, P. M. Amaral, L. G. Rosa, N. Shohoji. "Weibull statistical analysis of flexure breaking performance for alumina ceramic disks sintered by solar radiation heating" *Ceramics International*, 26 (2000) 203-206
- ³¹ F. A. C. Oliveira, L. G. Rosa, J. C. Fernandes, J. Rodríguez, I. Cañadas, D. Martínez. N. Shohoji. "Mechanical Properties of Dense Cordierite Discs Sintered by Solar Radiation Heating" *Materials Transactions*. 50 (9) (2009) 2221-2228
- ³² L. G. Van Uitert. "DC resistivity in the Nickel and Nickel Zinc ferrite system" *The journal of chemical physics* Volume 23. Number 10 (1955) 1883-1887
- ³³ J. L. Snoek. "Dispersion and Absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s" *Physica XIV*, 4 (1948) 207

- ³⁴ T. Jahanbin, M. Hashim, K. A. Matori, S. B. Waje. "Influence of sintering temperature on the structural, magnetic and dielectric properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation route" *Journal of Alloys and Compounds*. 503 (2010) 111-117
- ³⁵ S. T. Mahmud, A. K. M. Akther Hossain, A. K. M. Abdul Hakim, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata. "Influence of microstructure on the complex permeability of spinel type Ni-Zn ferrite" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 305 (2006) 269-274
- ³⁶ T. Nakamura, Y. Okaro. "Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite sintered ceramics" *Journal of Applied Physics*. 79 (1996) 7129
- ³⁷ C. Guillaud. "The properties of manganese-zinc ferrites and the physical processes governing them" *Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering*. 104 (5) (1957) 165-173
- ³⁸ H. Zhong, H. Zhang. "Effects of different sintering temperature and Mn content on magnetic properties of NiZn ferrites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 283 (2004) 247-250
- ³⁹ J. Bera, P. K Roy. "Effect of grain size on electromagnetic properties of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite" *Physica B*. 363 (2005) 128-132.
- ⁴⁰ L. Neel. "Nouvelle théorie du champ coercitif" *Physica*. 15 (1949) 225-234
- ⁴¹ J. T. S. Irvine, A. Huanosta, R. Valenzuela, A. R. West. "Electrical Properties of Polycrystalline Nickel Zinc Ferrites" *Journal of American Ceramic Society*. 73 [3] (1990) 729-732
- ⁴² J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy" *Advanced Materials*. 2. No3 (1990) 132-138
- ⁴³ J. Jacas Biendicho, A. R. West. "Impedance characteristion of LiFePO_4 ceramics" *Solid State Ionics*. 226 (2012) 41-52
- ⁴⁴ D. Makovec, M. Drofenik. "Non-stoichiometric zinc-ferrite spinel nanoparticles" *Journal of Nanoparticle Research*. 10 (2008) 131-141
- ⁴⁵ A. Verma, R. Chatterjee. "Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 306 [2] (2006) 313-320
- ⁴⁶ E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West. "A Strategy for Anlysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate" *Journal of Electroceramics*. 10 (2003) 165-177
- ⁴⁷ J. L. Snoek. "Dispersion and Absoprtion in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s" *Physica XIV*, 4 (1948) 207
- ⁴⁸ H. F. Cheng. "Modeling of electrical response for semiconducting ferrite" *Journal of Applied Physics*. 56 (1984) 1831-1837
- ⁴⁹ E. C. Snelling. "Soft Ferrites; Properties and Applications" Buttheworhs and Company. Boston, MA. 1988
- ⁵⁰ N. Sivakumar, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, J-M. Greneche, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji. "Effect of mechanical milling on the electrical and magnetic properties of nanostructured $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ " *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39 (2006) 4688-4694.
- ⁵¹ B. Parvatheeswara, K. H. Rao. "Effect of sintering conditions on resistivity and dielectric properties of Ni-Zn ferrites" *Journal of Materials Science*. 32 (1997) 6049-6054

- ⁵² B. V. Bhise, M. G. Patil, M. B. Dongare, S. R. Sawant, S. A. Patil. "Anomalous dc resistivity and dielectric behavior in Mn substituted Ni-Zn Ferrites" *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 30 [8] (1992) 385-388
- ⁵³ S. A. Patil, B. L. Patil, S. R. Sawant, A. S. Jambhale, R. N. Patil. "Electrical properties of Zr^{4+} substituted Cu-ferrite" *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 31 [12] (1993) 904-907
- ⁵⁴ M. Roserberg, M. Velicescu. "Relaxation Processes in Cobalt Substituted Ni-Zn Ferrites" *Journal of the Physical Society of Japan*. 28 (1970) 264-265
- ⁵⁵ L. G. Van Uitert. "Dc Resistivity in the Nickel and Nickel Zinc Ferrite System" *The journal of Chemical Physics*. 23 [10] (1955) 1883-1887
- ⁵⁶ T. Jahanbin, M. Hashim, K. A. Matori, S. B. Waje. "Influence of sintering temperature on the structural, magnetic and dielectric properties of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ synthesized by co-precipitation route" *Journal of Alloys and Compounds*. 503 (2010) 111-117
- ⁵⁷ J. Azadmanjiri. "Structural and electromagnetic properties of Ni-Zn ferrite prepared by sol-gel combustion method" *Material Chemistry and Physics*. 109 [1] (2008) 109-112
- ⁵⁸ F. G. Brockman, K. E. Matteson. "Nickel-Zinc Ferrites: II, Preparation and Properties of Stoichiometric $32NiO/68ZnO$ Ferrite" *Journal of the American Ceramic Society*. 54 [4] (1971) 180-183
- ⁵⁹ A. Sutka, K. A. Gross, G. Mezinskis, G. Bebris, M. Knite. "The effect of heating conditions on the properties of nano- and microstructured Ni-Zn ferrite" *Physica Scripta*. 83 (2011) 025601 (6pp).
- ⁶⁰ R. Valenzuela. "Caracterización de materiales por espectroscopía de impedancias" *Revista cubana de física*. 19 [2] (2002) 81-84
- ⁶¹ I. H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood. "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320 (2008) 270-275
- ⁶² A. Verma, O. P. Thakur, C. Prakash, T. C. Goel, R. G. Mendiratta. "Temperature dependence of electrical properties of nickel-zinc ferrites processed by citrate precursor technique" *Materials Science and Engineering B*. 116 (2005) 1-6
- ⁶³ A. Goldman. "Modern Ferrite Technology" Springer. Pittsburgh, PA, USA (2006)
- ⁶⁴ C. Guillaud, C. Villers, A. Marais, M. Paulus. "Propriétés des ferrites mixtes de nickel-zinc" *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*. Vol. 3 (1960) 71-90
- ⁶⁵ A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta. "Frequency variation of initial permeability of NiZn ferrites prepared by citrate precursor method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 210 (2000) 274-278

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se han obtenido ferritas NiZn de elevada densidad mediante dos técnicas diferentes: moldeo por inyección de polvos y sinterización convencional por una parte y compactación uniaxial y posterior sinterización solar por otra. Tanto la sinterización solar con diferentes temperaturas, tiempos y velocidades de sinterización, como el moldeo por inyección de polvos con diferentes cargas en polvo han sido optimizados y se han conseguido propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas mejoradas respecto a las de ferritas obtenidas mediante técnicas convencionales (compactación uniaxial y sinterización en horno eléctrico).

Las principales conclusiones que se obtienen del proceso de moldeo por inyección de polvos de ferritas Ni-Zn son las siguientes:

- Todas las mezclas estudiadas presentan un comportamiento pseudoplástico, así como valores de viscosidad dentro de los intervalos adecuados para el proceso de inyección.

- Las muestras inyectadas, independientemente de su carga en polvo, presentan una mayor densidad y módulo de elasticidad frente a las ferritas obtenidas mediante compactación uniaxial. Las ferritas Ni-Zn con una carga de polvo del 55% presentan los mayores valores de densidad y de módulo de elasticidad.
- Los valores de la resistencia a flexión y la tenacidad a fractura, disminuyen con la carga en polvo de las muestras inyectadas, es decir, con una carga de polvo del 52% se obtienen las mejores propiedades. Esto parece ser debido a la presencia de importantes aglomerados en las muestras con mayor carga en polvo tal y como se deduce del estudio fractográfico.
- Por último, las ferritas inyectadas con una carga del 58% presentan una mayor permeabilidad inicial que las muestras compactadas así como un menor factor de pérdidas, lo que permite su utilización a altas frecuencias.

En el caso de las ferritas compactada y posteriormente sinterizadas en un horno solar, las principales conclusiones son:

- El proceso de densificación es más efectivo en las muestras sinterizadas en horno solar, alcanzando densidades de hasta un 12% mayor respecto a las sinterizadas en horno industrial eléctrico. Esto redundará en unas propiedades mecánicas mejoradas.
- La permeabilidad inicial de las muestras sinterizadas en un horno solar aumenta con la temperatura de sinterización hasta 1250°C, a partir de la cual se produce una disminución. Por otra parte, las muestras sinterizadas a una temperatura superior a 1150°C poseen valores de permeabilidad mayores que los obtenidos en muestras sinterizadas en horno eléctrico a 1250°C.
- A pesar de la importante diferencia de los valores obtenidos de permeabilidad, las muestras sinterizadas en horno solar poseen un factor de pérdidas mayor que la muestra de referencia. Un incremento de la temperatura de sinterización provoca una disminución del factor de pérdidas hasta 1250°C, alcanzándose un mínimo a esta temperatura.

De los resultados obtenidos por ambas vías se observa que se obtienen ferritas con mayor densidad, módulo de elasticidad y permeabilidad inicial magnética con el uso de la sinterización solar, mientras que el uso de la tecnología PIM permite alcanzar ferritas con mayor resistencia a flexión, tenacidad a fractura y menor factor de pérdidas para una temperatura de sinterización de 1250°C.

Finalmente, del estudio de las propiedades eléctricas se desprenden las siguientes conclusiones:

- Se ha puesto de manifiesto la importancia de la velocidad de enfriamiento en el comportamiento eléctrico de las ferritas pudiendo producirse cambios en la resistividad de hasta 7 órdenes de magnitud lo que explica el alto factor de pérdidas presente en las muestras sinterizadas en un horno solar. También se ha observado la importancia que tiene la atmósfera empleada durante la síntesis de los materiales con un importante cambio en las propiedades.
- Desde el punto de vista industrial, el intervalo de 600°C a 1000°C posee una gran importancia debido al drástico cambio mostrado en la resistividad de las muestras. Esto implica que entre esas temperaturas, un incremento o disminución de la velocidad de enfriamiento tiene un importante efecto en las propiedades eléctricas finales de las ferritas.
- Se ha observado que la variación de la conductividad con la temperatura se aleja de un comportamiento lineal o de tipo Arrhenius. Esto se ha atribuido a un cambio en el mecanismo de conducción dominante. Las representaciones de Arrhenius de las muestras estudiadas tienen una relación no lineal en todos los casos excepto en las muestras enfriadas lentamente, siendo estas las que poseen un mayor valor de la energía de activación.
- El enfriamiento rápido de las muestras provoca una menor permeabilidad inicial magnética así como un mayor factor de pérdidas que las muestras enfriadas lentamente o sinterizadas en horno solar. Este comportamiento junto con el importante cambio de la resistividad de las muestras ha sido atribuido a una disminución del oxígeno presente en las muestras.

ANEXO I

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

I. Introducción Espectroscopia de Impedancia Compleja

La Espectroscopia de Impedancia Compleja (EIS) es una técnica muy importante para desenmascarar las complejidades de muy diversos materiales, desde electrocerámicos a cerámicas ferrimagnéticas. Esta técnica consiste en la medición de la impedancia en corriente alterna en un amplio rango de frecuencias de manera que, es posible caracterizar diferentes regiones del material debido a sus tiempos de relajación eléctrica o constantes de tiempo^{1,2}. Para ello es necesaria la utilización de electrodos de metales conductores que no provoquen interferencias en la señal, siendo habitualmente utilizados electrodos de oro, plata, platino, indio-galio,... La elección del electrodo

vendrá dada principalmente por sus temperaturas de utilización, pues para el caso del In-Ga la temperatura no puede exceder de 200°C, siendo útil (debido a su bajo precio) para ensayos a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente al no ser necesario ningún tipo de tratamiento térmico para su deposición. Sin embargo, para alcanzar temperaturas muy altas será necesaria la utilización de otros electrodos como el oro o el platino, a pesar de su alto coste.

II. Definición de Impedancia: concepto de impedancia compleja.

La ley de Ohm establece que en un conductor metálico a temperatura constante, la diferencia entre el potencial V entre dos puntos y la intensidad de la corriente eléctrica I es constante. Esta constante se define como resistencia eléctrica R entre los dos puntos del conductor considerados. Matemáticamente la ley de Ohm se escribe como:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1)$$

Esta ley, formulada por el físico alemán Georg Simon Ohm (1780-1854), la cumplen con sorprendente precisión, muchos conductores en un amplio intervalo de valores de potencial V , de intensidad I y de temperatura. En la ecuación anterior, R se expresa en volt/amperio o $\text{m}^2 \text{ kgs}^{-1} \text{ C}^{-2}$ definiendo esta unidad como ohmio (símbolo, Ω). Así pues, un ohmio es la resistencia de un material por el cual pasa una corriente de un amperio cuando se establece entre sus extremos una diferencia de potencial igual a un voltio. En todo circuito eléctrico hay un máximo de tres parámetros que caracterizan el flujo de electricidad que circula por él, siendo estos el condensador C , la resistencia R y la inductancia L . En estado estacionario, los condensadores puros actúan como resistencias infinitas que impiden el paso de la corriente, mientras que los inductores puros (bobinas) se consideran únicamente como hilos de conexión que no ofrecen ninguna resistencia a las mismas.

Una resistencia ideal presenta las siguientes propiedades:

- Cumple la ley de Ohm a todos los niveles de corriente y voltaje.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente alterna y voltaje a través de una resistencia están en fase una con otra.

Sin embargo, los materiales no presentan un comportamiento ideal, siendo este mucho más complejo, por lo cual no es posible aplicar este concepto de resistencia, siendo necesario utilizar para ello el concepto de impedancia. Dicho concepto fue introducido por primera vez por Oliver Heaviside en la década de 1880. La impedancia es un concepto más general que la resistencia debido a que tiene en cuenta no solo el comportamiento resistivo sino también el capacitivo e inductivo del material.

En la espectroscopia de impedancia compleja, la impedancia de la muestra se mide en un intervalo amplio de frecuencias, por ejemplo de 10^{-2} a 10^7 Hz. Esto puede llevarse a cabo de diferentes formas, la más común consiste en aplicar un voltaje alterno (E) a través de la muestra y medir la corriente (I). La corriente medida puede analizarse como una suma de funciones sinusoidales, asumiendo que la respuesta es lineal o pseudo-lineal. En un sistema lineal (o pseudo-lineal), la corriente producida por un voltaje sinusoidal es igualmente sinusoidal a la misma frecuencia pero desfasado.

La señal de excitación, expresada en función del tiempo, tiene la forma:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

donde E_t es el voltaje a un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia angular ω (expresada en radianes/segundo) y la frecuencia f (expresada en Hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

En un sistema lineal, la señal respuesta I_t está fuera de fase (Φ) y tiene una magnitud diferente I_0 .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

Utilizando una expresión análoga a la ley de Ohm es posible calcular el valor de impedancia del sistema como se indica en la ecuación 5.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

Por lo tanto, la impedancia se puede expresar en términos de una magnitud, Z_0 , y un desfase, Φ . Mediante la relación de Euler mostrada en la ecuación 6, donde $j = \sqrt{-1}$, es posible expresar la impedancia como una función compleja.

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi \quad (6)$$

De acuerdo con esta notación, el voltaje y la corriente se describen como se muestran a continuación.

$$E_t = E_0 e^{j\omega t} \quad (7)$$

$$I_t = I_0 e^{(j\omega t + \phi)} \quad (8)$$

Así pues, la impedancia se representa como un número complejo de la siguiente forma.

$$Z(\omega) = E/I = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) = Z' + jZ'' \quad (9)$$

III. Representación de datos.

La expresión de la impedancia ($Z(\omega)$) está compuesta de una parte real Z' (resistiva) y una parte imaginaria Z'' (capacitiva/inductiva). Representando la parte imaginaria en el eje de coordenadas frente a la parte real en el eje de abscisas, se obtiene la representación de Nyquist o del plano complejo de la impedancia. Hay que destacar que en este tipo de representación el eje de ordenadas es negativo y cada punto mostrado corresponde a una frecuencia determinada. En la representación de Nyquist, la impedancia se puede representar por un vector (flecha en la Fig. 1) cuya es longitud $|Z|$ y el ángulo formado por este vector y el eje de las abscisas es ϕ .

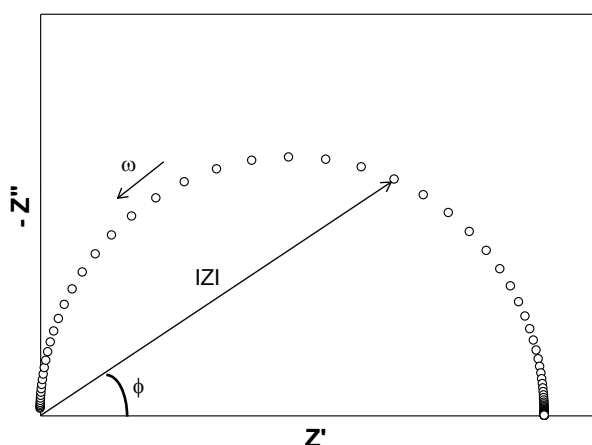


Fig. 1 Representación de Nyquist o del plano complejo de la impedancia

Las diferentes regiones de la muestra son caracterizadas de acuerdo a sus tiempos de relajación o constantes de tiempo. Cuando un sistema se encuentra en el estado estacionario y es perturbado, por ejemplo, con una señal de corriente alterna, este tenderá a relajarse de nuevo al estado estacionario. Sin embargo, este proceso no sucederá de manera instantánea sino que tardará un determinado tiempo, denominándose este *constante de tiempo* (τ). Analizando los procesos de relajación del material se puede obtener una valiosa información para la caracterización de dicho material. Los procesos rápidos, es decir, aquellos que tienen constantes de tiempo bajas,

ocurren a frecuencias elevadas, mientras que por el contrario, los procesos más lentos, τ altas, ocurrirán a frecuencias más bajas. Por lo tanto, cada proceso del material se relaciona con una frecuencia característica (Ecuación 10):

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (10)$$

Las diferentes regiones de una muestra cerámica se pueden caracterizar mediante una resistencia (R) y una capacidad (C), normalmente ubicadas en paralelo. El tiempo de relajación o constante de tiempo (τ) de cada elemento RC en paralelo está determinado por el producto de R y C

$$\tau = RC \quad (11)$$

Los datos obtenidos de ensayos de espectroscopía de impedancia se pueden analizar usando cuatro formalismos complejos diferentes: Impedancia, Z^* ; admitancia, Y^* o A^* ; permitividad, ε^* ; y módulo eléctrico, M^* , estando cada uno compuesto de una parte real y otra imaginaria. Los cuatro formalismos están relacionados mediante la ecuación 18³:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (1/Y^*) \quad (12)$$

A partir de la representación del plano complejo de la impedancia (Z^*), es posible identificar diferentes elementos RC y asignarlos a las diferentes regiones de la muestra. Cada elemento paralelo RC da lugar a un semicírculo (idealmente) a partir del cual se pueden obtener los valores de R y C. En el dominio de frecuencias, los elementos RC están separados debido a que en el máximo del semicírculo se cumple la siguiente relación:

$$RC\omega_{max} = 1 \quad (13)$$

Los valores de R se obtienen a partir del punto de corte sobre el eje Z' , como se muestra en la Fig. 2, mientras que los valores de C se obtienen aplicando la ecuación anterior a la frecuencia en el máximo de cada semicírculo.

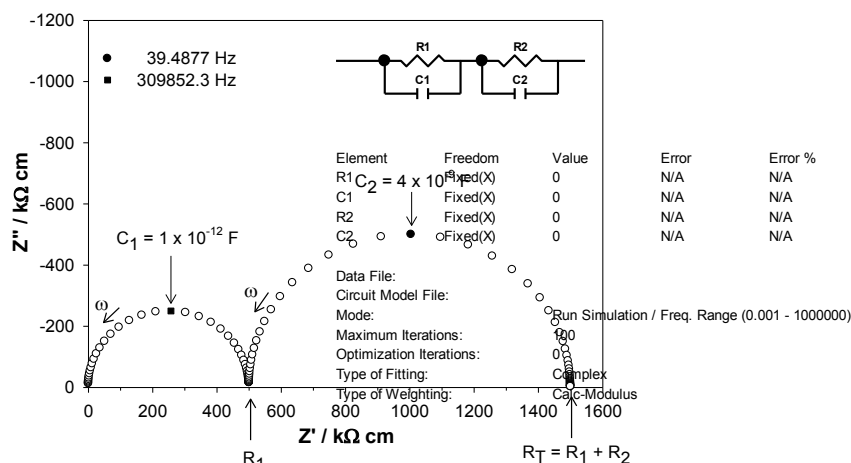


Fig. 2 Datos de impedancia representados en formato de plano complejo de la impedancia, Z'' frente a Z' . El circuito equivalente utilizado para interpretar los datos se muestra en el margen superior derecho.

Una vez obtenidos los valores de los componentes R y C, el próximo paso es asignarlos a las diferentes regiones de la muestra. La asignación más inmediata se basa en la magnitud de los valores de capacidad como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de capacidad y su posible interpretación¹

Capacidad / F	Fenómenos Responsable
10^{-12}	Interior de grano (bulk)
10^{-11}	Segundas fases minoritarias
$10^{-11} - 10^{-8}$	Límite de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Interior de grano ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial (<i>surface layer</i>)
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Tomando un condensador de láminas paralelas con un área A , una separación entre las placas “ l ” y un medio de permitividad ε' entre las placas, la capacidad viene dada por la siguiente ecuación:

$$C = \varepsilon' e_0 \frac{A}{l} \quad (14)$$

Donde e_0 es la permitividad del vacío, $8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$. Para un material con una constante de celda de valor unidad ($l/A = 1 \text{ cm}^{-1}$) y una permitividad de ~ 10 , se obtiene un valor de capacidad de $\sim 1 \times 10^{-12} \text{ F}$. Este es un valor típico de capacidad del interior de grano (*bulk*) de la muestra¹. El semicírculo de altas frecuencias en la Fig. 2 tiene una capacidad de este orden de magnitud, por lo que este semicírculo y su resistencia se atribuyen a las propiedades del interior del grano de la muestra.

Para asignar el segundo semicírculo a una región de la muestra, es preciso tener una imagen de una cerámica ideal, con granos separados por fronteras de grano, y considerar los factores que controlan la magnitud de la impedancia de la frontera de grano. El modelo de ladrillos (*brickwork model*) mostrado en la Fig. 3, representa una cerámica compuesta de granos cúbicos de dimensiones l_1 , separados unos de otros mediante límites de espesor l_2 .

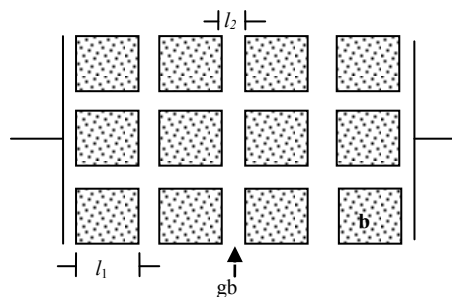


Fig. 3 Modelo de ladrillos (*brickwork model*). Interior de grano (b) y límite de grano (gb).

Para este caso idealizado, se cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{C_b}{C_{gb}} = \frac{l_2}{l_1} \quad (15)$$

Esta se obtiene a partir de la relación inversa entre el espesor y la capacidad dada por la ecuación 14. En la práctica existe una gran variedad de microestructuras cerámicas, observándose que la capacidad del límite de grano se extiende en el intervalo de capacidades de $10^{-11} - 10^{-8}$ F; las capacidades más elevadas aparecen en materiales que están bien sinterizados, es decir, con regiones intergranulares estrechas. Las capacidades más pequeñas se obtienen a menudo en muestras poco sinterizadas que contienen “*constriction resistances*” o cuellos de botella (*necks*), entre granos.

IV. Procesado de datos.

A pesar que la representación del plano complejo de la impedancia, Z'' frente a Z' , es un método muy útil y sencillo para la interpretación de los resultados, existen formalismos alternativos (Y^* , ε^* y M^*) de procesado de datos que pueden proporcionar información adicional, la cual no es fácilmente accesible a partir del plano complejo, debido a la complejidad de las muestras.

La representación espectroscópica de los componentes imaginarios Z'' y M'' se compone de dos gráficas individuales, Z'' frente a la frecuencia y M'' frente a la frecuencia. Debido a que tienen en común el eje de abscisas se suele representar ambas conjuntamente en una misma gráfica común. Debido a que

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (16)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ (frecuencia angular), $C_0 = \varepsilon_0$ (permitividad del vacío, $8,854 \times 10^{-14}$ Fcm⁻¹), $M' = \omega C_0 Z''$ y $M'' = \omega C_0 Z'$, la representación espectroscópica de Z'' y M'' se puede considerar en realidad la representación de la parte real e imaginaria de la impedancia, Z^* , frente a la frecuencia.

El interés en representar los datos en forma espectroscópica de Z'' y M'' es debido a que ponen en relieve diferentes características de la muestra. La representación de la impedancia (Z'') destaca los elementos más resistivos en la muestra, es decir, aquellos que se muestran a frecuencias más bajas, mientras que la del módulo (M'') muestra aquellos elementos con una menor capacidad.

Los valores de C y R de cada componente a partir de la gráfica espectroscópica de Z''/M'' se obtienen teniendo en cuenta las siguientes consideraciones. En un circuito RC en paralelo la impedancia total es la suma de los inversos de la impedancia de la resistencia ($Z_R = R$) y de la impedancia del condensador ($Z_C = 1/j\omega C$).

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (17)$$

Donde la parte real y la imaginaria de Z^* ($Z^* = Z' + jZ''$) son:

$$Z'' = -R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (18)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (19)$$

Teniendo en cuenta la ecuación 16, se obtiene que la parte real e imaginaria de M^* son:

$$M' = \frac{C_0}{C} \left[\frac{(\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (20)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C} \left[\frac{(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (21)$$

El término entre corchetes describe un pico de Debye. Ese se caracteriza por que la anchura a la mitad de la altura de pico es igual a 1.14 décadas y en el máximo del

pico de Z'' ($Z''_{\max}$) y de M'' ($M''_{\max}$) se cumple la relación $RC\omega_{\max} = 1$. Sustituyendo esta relación en la ecuación 18 y 21 se obtiene la relación entre los valores de $Z''_{\max}$ y la resistencia, y los valores de $M''_{\max}$ y de capacidad.

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad (22)$$

$$M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} \quad (23)$$

Siendo $C_0 = \epsilon_0$ (permitividad del vacío, $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$).

V. Gráfica dependiente de la temperatura

Como se ha comentado anteriormente, las medidas de espectroscopía de impedancia se puede realizar a diversas temperaturas, pudiendo con ello observar el comportamiento eléctrico de dicho material con la temperatura. Una vez obtenidos los valores a diferentes temperaturas de la resistencia, pues la capacidad es constante con la temperatura excepto en materiales ferroeléctricos, de cada elemento se puede analizar la dependencia del material (y sus componentes) con la temperatura. La representación típica de estos datos es la gráfica de Arrhenius, en la cual se cumple la siguiente ecuación.

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \quad (24)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, Ea es la energía de activación, T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}^{\circ}\text{K}^{-1}$). En las gráficas de Arrhenius se suele representar el $\log \sigma$ frente a T^{-1} . Si los datos obtenidos se

ajustan a la ecuación 24, se obtendrá una recta cuya pendiente corresponde con la energía de activación como se muestra en la Fig. 4⁴.

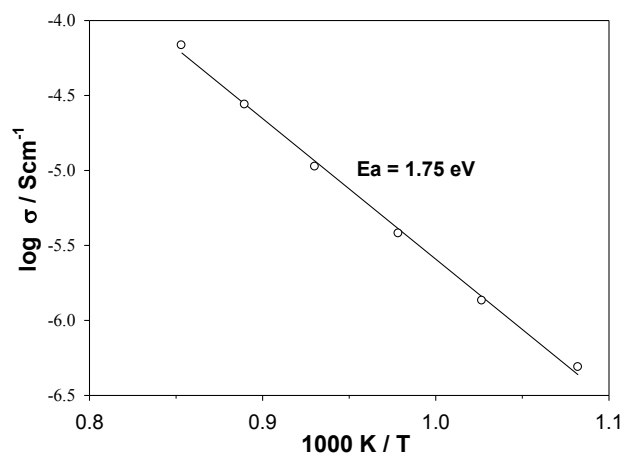


Fig. 4. Representación de Arrhenius.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ¹ J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West. "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy" *Advanced Materials*. 2 (1990) 132-138
- ² J. Ross Macdonald, E. Barsoukov "Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications", Wiley, Chichester 2005.
- ³ D. C. Sinclair, F. D. Morrison, A. R. West. "Applications of combined impedance and electric modulus spectroscopy to characterize electroceramic" *International Ceramic* 2 (2000) 33-38
- ⁴ Anthony R. West. "Solid State Chemistry and its applications" John Wiley & Sons. Aberdeen. 1984