

## **ESTABILIDAD DE LOS POLIMEROS DE TEMPLE. FLUIDOS DE LARGA DURACIÓN**

Sr. Lluís Avila (Fuchs Lubricantes S.A.)

Sr. Josep Manuel Merlo (Fuchs Lubricantes, S. A.)

### **RESUMEN**

Uno de los principales problemas asociados al uso de polímeros para el temple másico o de inducción es la degradación que sufren con la temperatura y el tiempo de servicio.

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de diferentes tipos de compuestos frente a la temperatura y su efecto sobre la velocidad de temple y el envejecimiento de los baños.

Se describen también los ensayos realizados con aditivos que permiten minimizar la degradación térmica de dichos fluidos y se exponen algunos ejemplos prácticos que corroboran los resultados obtenidos en laboratorio.

### **ABSTRACT**

One of the main problems when using polymers either in tank quenching or induction hardening is their degradation by temperature and service time.

In the present paper the behaviour of several types of compounds versus temperature and the effect on quenching rate and aging of baths is shown.

Tests on different additives for minimizing thermal degradation of those fluids are as well carried on and some industrial examples that corroborate laboratory results are given.

### **INTRODUCCION**

Actualmente el uso de los polímeros en base acuosa se ha introducido como una de las técnicas más innovadoras para el tratamiento térmico del acero y del aluminio, tanto en el temple másico como en el tratamiento por inducción.

A parte de las importantes ventajas que aporta su utilización, también se presentan algunos inconvenientes, bien conocidos por la mayoría de los especialistas.

Entre ellos destaca la necesidad de realizar constantes controles para asegurar un correcto tratamiento e incluso así no siempre es posible garantizar una continuidad en las propiedades del temple en polímero, con el aumento del riesgo de fisuras o grietas.

Este hecho, comúnmente denominado degradación o envejecimiento, se debe a una serie de causas bien diferenciadas, entre las que se pueden citar:

a) Contaminación con aceites extraños.

Producen problemas en las lecturas de concentración y por tanto en las curvas de temple.

Este efecto se puede solucionar fácilmente si se utilizan aditivos que ayuden a separar con rapidez dichos aceites contaminantes.

De esta forma se pueden extraer fácilmente del líquido acuoso mediante sistemas físicos (skimmers, centrifugas, flujo laminar, coalescencia o en general separadores de aceite).

b) Contaminación microbiológica.

Se produce por la proliferación de bacterias, hongos y microorganismos en general, que se alimentan de los compuestos orgánicos contenidos en los fluidos de temple.

Su acción puede romper las cadenas del polímero y generar subproductos de tipo ácido, que modifican las condiciones iniciales del baño y producen lecturas de concentración erróneas y velocidades de temple inadecuadas.

Para evitar este hecho se utilizan biocidas que impiden el crecimiento microbiano y evitan la degradación posterior.

c) Salinidad del agua utilizada.

Es una de las causas de degradación más comunes, pero es de las menos valoradas y conocidas.

Cuando el contenido en sales aumenta excesivamente, se produce un aumento de la velocidad de temple en la fase de convección.

Para solucionar el problema, es necesario utilizar agua con bajo contenido en sales, de forma que las adiciones realizadas compensen rápidamente los incrementos de salinidad debidos a la evaporación

d) Contaminación por sólidos.

La contaminación por sólidos (generalmente cascarilla de acero y restos carbonosos), presenta un efecto doble sobre la degradación:

- Modifican las lecturas de concentración, ya sean por refractómetro o viscosidad, afectando el correcto control de los baños.

- Son catalizadores de la oxidación de los compuestos orgánicos, interviniendo en los procesos de rotura de las cadenas del polímero y afectando a la drasticidad del fluido.

Para impedir sus efectos perjudiciales, se recomienda utilizar sistemas de filtrado y realizar limpiezas periódicas de los tanques y depósitos.

e) Rotura térmica de la cadena del polímero.

Se produce por la rotura de los enlaces entre átomos, debido a un efecto físico-químico.

A consecuencia de ello se forman cadenas más cortas y se producen importantes variaciones en las cualidades del polímero.

Implica varios mecanismos, entre los que se pueden citar la formación de radicales y la oxidación directa de los enlaces, potenciado por efecto de la temperatura, que siempre actúa como acelerante de los procesos citados.

## **DEGRADACION TERMICA DE LOS POLIMEROS DE TEMPLE**

### **A.- EFECTOS SOBRE EL TEMPLE**

Se trata del principal objetivo de este estudio, ya que es la causa más importante de degradación, presenta una difícil solución y origina la mayoría de los problemas del temple en polímero, como por ejemplo el incremento del riesgo de grietas y deformaciones.

La rotura de los enlaces entre átomos se encuentra potenciada por la elevada temperatura, produciendo los siguientes efectos sobre el fluido de temple:

1.- Disminución de la viscosidad al generarse cadenas más cortas de polímero.

Generalmente para compensar la pérdida de viscosidad se incrementa la concentración, utilizando una curva patrón (viscosidad vs. concentración) para calcular la cantidad de polímero necesaria.

Esto puede comportar errores respecto al valor real de producto y producir algunos problemas, como son:

a) Excesivo arrastre de polímero sobre las piezas, por cuanto la concentración real puede ser muy superior a la teóricamente calculada (se pueden alcanzar valores del 100 %, sobre todo en polímeros base PVP).

b) Problemas de "pegajosidad" sobre piezas, baños y máquinas.

c) Excesiva formación de humos y gases durante el revenido.

d) Problemas de granallado sobre piezas, por cuanto la granalla se adhiere sobre los restos del polímero.

e) Incremento de los costes debido a una mayor concentración real de trabajo y a un arrastre significativamente superior.

2.-- Incremento de la máxima velocidad de temple y de la velocidad en la fase de convección (200-400 °C), debido a que los polímeros de menor peso molecular y/o viscosidad presentan mayor velocidad.

Para solucionar este problema, se utilizan aditivos basados en productos de muy alto peso molecular que permiten reducir la velocidad en la fase de convección.

Estos aditivos se encuentran limitados por el incremento de la concentración de polímero degradado, produciéndose una mayor proporción de este último y por tanto una pérdida de las propiedades iniciales de temple.

3.- Generación de subproductos de degradación, sobre todo derivados ácidos, que pueden producir importantes problemas de corrosión sobre las piezas.

Este hecho es de especial importancia en el temple por inducción, ya que a la degradación propia del fluido se une la que se produce durante el revenido cuando este se realiza entre 150C y 200 °C.

## **B.- SISTEMAS DE CONTROL DE LA DEGRADACION**

Para conocer y evaluar el estado de un baño de temple generalmente se realizan controles que permiten conocer los siguientes parámetros:

1.- Valoración de la contaminación microbiológica mediante el uso de kits.

Se puede utilizar la medición de pH como un indicador indirecto, ya que un descenso importante indica la presencia de microorganismos.

2.- Valoración de la salinidad.

Se mide mediante la determinación de la conductividad.

Corresponde a la suma de los valores de las sales del agua, del fluido de temple, y la producida por la formación de ácidos debidos a la degradación.

3.- Valoración de la concentración

Es el factor más importante para asegurar que el temple se realiza siempre dentro de unos parámetros estables.

Existen diferentes posibilidades de medición (refractometría, viscosidad, curva de temple, extracto seco, alcalinidad, acidez, etc), entre las que por su utilización en los baños de temple destacan las cuatro primeras:

a) Refractometría.

Es el sistema más práctico y sencillo, por lo que es también el más utilizado a nivel industrial.

Mediante una curva patrón o el correspondiente factor de conversión se puede conocer con relativa facilidad y rapidez un valor aproximado de la concentración.

Cuando el polímero se degrada, el factor de conversión varía rápidamente y la lectura obtenida es errónea, siendo necesario tomar precauciones especiales para evitar la aparición de problemas.

b) Viscosidad

Es el método más utilizado a nivel de laboratorio, ya que permite obtener valores que presentan una mayor correlación con los correspondientes a la curva de temple, sobre todo en lo que se refiere a la máxima velocidad.

Los resultados obtenidos resultan más fiables que los correspondientes al refractómetro, del cual se diferencian significativamente en caso de que exista degradación del polímero o contaminación por aceites o sustancias extrañas.

c) Curva de Temple.

Es sin duda el método que mayor información puede aportar, tanto en lo que se refiere a la máxima velocidad de temple como a la velocidad en la fase de convección y la existencia de fase vapor.

Indica también la situación de degradación del polímero, tanto por la forma de la curva de temple, como por comparación con los resultados obtenidos mediante otros sistemas.

d) Extracto Seco.

Es un sistema poco utilizado, pero aporta mucha información sobre el estado de degradación de los polímeros.

En general los valores obtenidos por dicho sistema son muy parecidos a los obtenidos por refractometría, ya que en ambos casos se mide la concentración total de polímero.

Permite conocer el arrastre y el grado de envejecimiento del baño, mediante la comparación con los valores obtenidos por viscosidad o por curva de temple.

### **REALIZACION EXPERIMENTAL**

Se llevan a cabo una serie de ensayos de laboratorio con objeto de evaluar y correlacionar sucesos ocurridos en la realidad (arrastre excesivo, problemas de templabilidad, corrosión sobre piezas, variaciones del factor refractométrico, pegajosidad, etc.) con el problema de la degradación por temperatura.

Con objeto de evaluar el comportamiento de diferentes tipos de polímeros y de formulaciones, se procede a realizar un mismo tratamiento en estufa de aire forzado, a una temperatura de 200 °C.

Se valora la viscosidad antes y después de realizar dicho tratamiento y se calcula el porcentaje de pérdida de viscosidad.

Para evitar errores debidos a las pérdidas por evaporación, se pesan previamente los fluidos objeto de estudio y posteriormente se añade la cantidad de agua correspondiente.

En la FIGURA 1 se observan los resultados obtenidos correspondientes al tratamiento de varios tipos de polímeros base PAG, los cuales presentan diferentes viscosidades iniciales.

Se puede observar que las máximas variaciones se presentan para los polímeros con menor viscosidad, aunque debe tenerse en cuenta que dicho parámetro no es lineal, y por tanto las pérdidas porcentuales se encuentran influenciados por la viscosidad inicial.

En las FIGURAS 2 y 3 se presentan los resultados correspondientes a los polímeros del tipo PAG y PVP respectivamente, cuando se tratan con diferentes concentraciones de una formulación especialmente desarrollada para evitar la degradación.

En todos los casos se observa una disminución significativa del grado de envejecimiento.

Por último, en la FIGURA 4 se observa el efecto de realizar el tratamiento a diferentes temperaturas sobre la degradación de un polímero base PAG, con y sin aditivos inhibidores de la degradación.

### **EJEMPLO PRACTICO (EUSKAL FORGING)**

Entre los efectos de degradación más conocidos, se encuentra el hecho de la rápida variación en el factor refractométrico de los baños nuevos basados en polímeros de tipo PVP (POLIVINILPIRROLIDONA).

Dichos baños presentan debido al rápido envejecimiento del fluido, valores de concentración por refractómetro marcadamente diferentes en breve espacio de tiempo (días y en ocasiones incluso horas).

Con objeto de verificar la eficacia de los aditivos antidegradantes, se formuló un producto en base PVP (THERMISOL PR 420), especialmente diseñado para el temple de aceros aleados (los cuales generalmente se templean en fluidos base aceite), conteniendo dichos aditivos.

Las características generales de dicho baño de temple en donde se encuentra funcionando el producto THERMISOL PR 420 son:

VOLUMEN TOTAL:	82.500 Litros
SISTEMA DE AGITACION:	Agitadores laterales.
TEMPERATURA DE TRABAJO:	Entre 30 y 40 °C
TIPO DE PIEZA:	Aros de acero de grandes dimensiones (200 Kg.) Calidad 42 Cr Mo 4 Ejes de grandes dimensiones ( 2.000 Kgs.) Calidad 34 Cr Ni Mo 6
TEMPERATURA DE TEMPLE:	860 °C
TEMPERATURA DE REVENIDO:	600 °C
DUREZAS OBTENIDAS:	Tras revenido 275 - 295 HB
CONCENTRACION DE TRABAJO:	12,5 %
FACTOR REFRACTOMETRICO:	5

Tras 7 meses de funcionamiento el factor de refracción presenta unas mínimas variaciones, y las concentraciones obtenidas por dicho método, por viscosidad y por extracto seco se mantienen dentro de unos límites de trabajo estables.

Ello permite el mantenimiento del baño dentro de unos parámetros que garantizan el temple correcto de las piezas y la ausencia de grietas debidas al temple en aceros aleados, mediante la utilización de un sencillo refractómetro de mano.

En la siguiente TABLA se puede observar la evolución de varios de los parámetros de control en función del tiempo.

FECHA	07/09/99	14/09/99	30/09/99	06/10/99	03/11/99	15/12/99	11/01/00	15/02/00	15/03/00
CONC. REFRACTOMETRO	12,5	12,5	12	12,5	12,2	14	12,5	12,2	13
CONC. VISCOSIDAD	12,4	12,2	11,3	12,4	12	14	12,1	12,4	13
CONC. EXTRACTO SECO	11,7	12,2	11,9	12,2	12,2	14,5	11,8	12,8	14
VELOCIDAD DE TEMPLE	170	157		142	153	155	187*		173
VELOCIDAD A 200 °C	39	39		36	40	38	35		45
CONDUCTIVIDAD	1469	1539	1568	1579	1560	1791	1790	1828	1907

\*Velocidad obtenida con muy alta agitación y baja temperatura (23 °C)

## **CONCLUSIONES**

Se estudia la importancia que presenta la degradación térmica de los fluidos de temple y se demuestra, mediante ensayos de laboratorio, la influencia de la temperatura en la variación de viscosidad de los polímeros de tipo PAG y PVP.

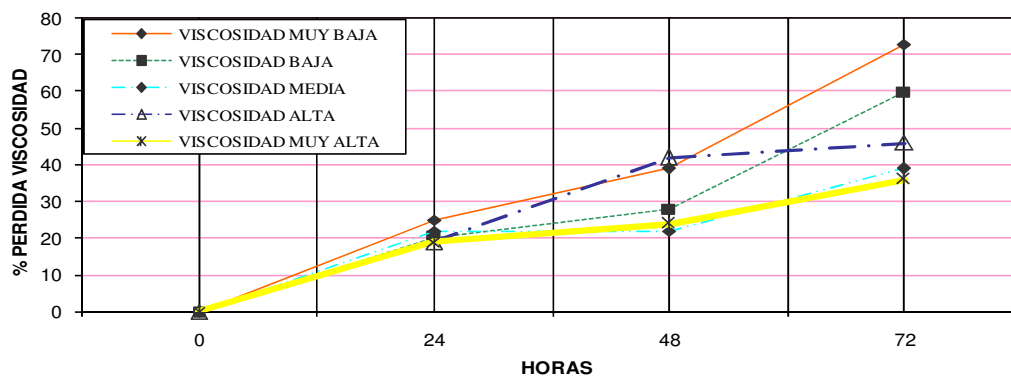
Se relaciona asimismo este efecto con las variaciones de concentración que generalmente se producen en los baños de temple y con los problemas de templabilidad asociados.

Por último se demuestra que la presencia de ciertos aditivos permite reducir considerablemente la pérdida de viscosidad y se cita un ejemplo práctico en que dichos inhibidores han permitido obtener una gran constancia en los parámetros de temple.

**FIGURA 1 ( POLIMERO PAG - EFECTO DE LA VISCOSIDAD )**

TABLA DE DATOS (TIEMPO EN HORAS VS. % PERDIDA DE VISCOSIDAD)

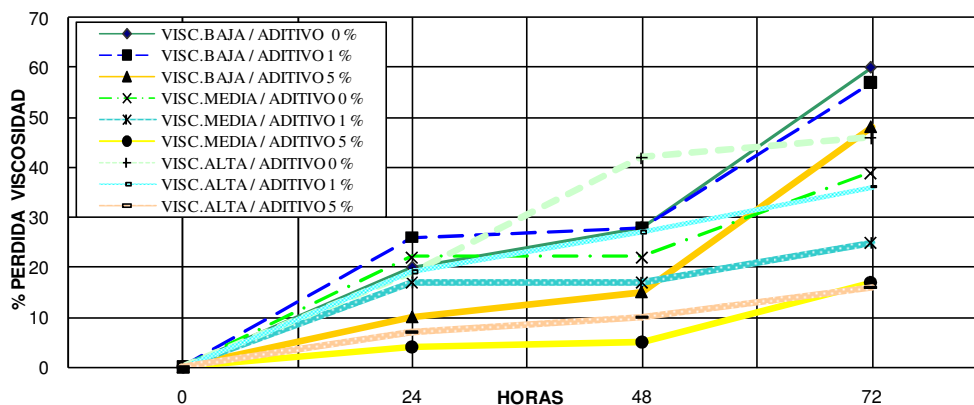
TIEMPO (HORAS)	VISCOSIDAD MUY BAJA	VISCOSIDAD BAJA	VISCOSIDAD MEDIA	VISCOSIDAD ALTA	VISCOSIDAD MUY ALTA
0	0	0	0	0	0
24	25	20	22	19	19
48	39	28	22	42	24
72	65	60	39	46	36



**FIGURA 2 ( POLIMERO PAG - EFECTO ANTIDEGRADANTE )**

TABLA DE DATOS (TIEMPO EN HORAS VS. % PERDIDA DE VISCOSIDAD)

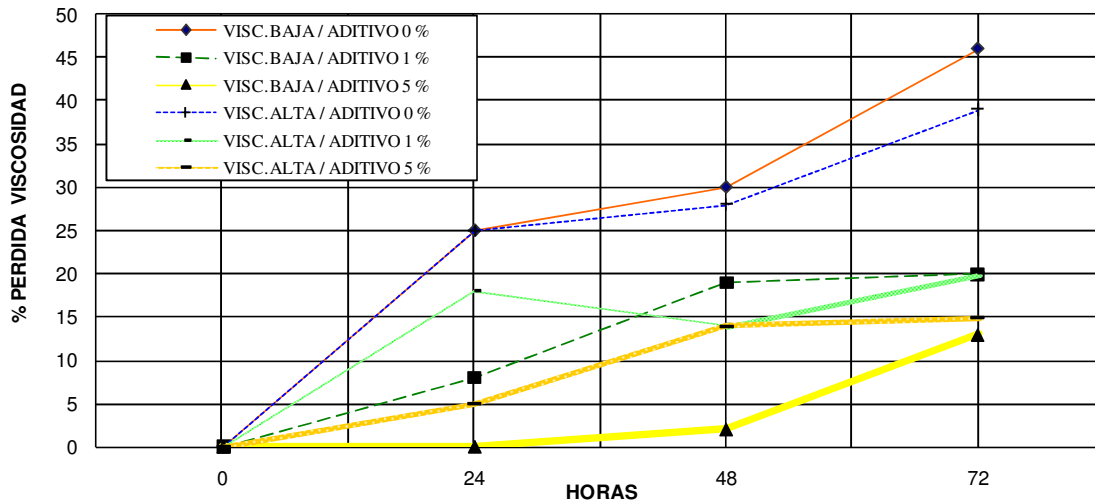
TIEMPO HORAS	VISCOSIDAD BAJA			VISCOSIDAD MEDIA			VISCOSIDAD ALTA		
	0%	1%	5%	0%	1%	5%	0%	1%	5%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	20	26	10	22	17	4	19	19	7
48	28	28	15	22	17	5	42	27	10
72	60	57	48	39	25	17	46	36	16



**FIGURA 3 ( POLIMERO BASE PVP - EFECTO ANTIDEGRADANTE )**

TABLA DE DATOS (TIEMPO EN HORAS VS. % PERDIDA DE VISCOSIDAD)

TIEMPO HORAS	VISCOSIDAD BAJA			VISCOSIDAD ALTA		
	0%	1%	5%	0%	1%	5%
0	0	0	0	0	0	0
24	25	8	0	25	18	5
48	30	19	1	28	14	14
72	46	20	13	39	20	15



**FIGURA 4 ( POLIMERO BASE PAG - EFECTO DE LA TEMPERATURA )**

TABLA DE DATOS (TIEMPO EN HORAS VS. % PERDIDA DE VISCOSIDAD)

TIEMPO HORAS	TEMPERATURA 150 °C			TEMPERATURA 200 °C		
	0%	1%	5%	0%	1%	5%
0	0	0	0	0	0	0
24	15	10	4	22	17	4
48	17	12	5	22	17	5
72	24	22	12	39	25	17

