



ESTUDIO PRELIMINAR: SINTERIZADO EN FASE LIQUIDA DE COMPOSITOS MAGNETICOS BLANDOS EN BASE Fe- P

M. Pagnola ⁽¹⁾, Gilabert U. ⁽²⁾, E. Ferrari ⁽³⁾, A. Ozols ^(1,4) y H. Sirkin ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN (UBA-CONICET),
Av. Paseo Colón 850, Argentina, mpagnola@fi.uba.ar

⁽²⁾ Intemin-Segemar, CC 327 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ DICOI, S.A. Industria Pulvimetalúrgica

⁽⁴⁾ Grupo de Biomateriales para Prótesis,
INTECIN (UBA-CONICET),

Av. Paseo Colón 850, Argentina

RESUMEN

*Se estudia la viabilidad de la mejora del comportamiento magnético del **Fe** por medio de la adición de polvo aleado de **Ferro-P** (**Cantaro S.A.**, Argentina). La idea es promover la formación de fase líquida cerca de la temperatura eutéctica del sistema binario **Fe-P**, y la comparación con polvos comerciales. Las mezclas son moldeadas con presión uniaxial (700 MPa) y sinterizadas bajo flujo de hidrógeno. Las densidades alcanzadas están cerca del 90% de la densidad teórica del **Fe**. La microestructura es analizada por **SEM**, y su distribución de fases por medio de **EDS** y **DRX**. Los estudios dilatométricos a distintas concentraciones de **Ferro-P** permiten determinar que los rangos útiles de contracciones experimentados por las muestras están entre el 1-1,5%. Los ciclos de histéresis en corriente directa, **DC** fueron obtenidos mediante un **PPMS 9T Quantum Design**.*

*Los resultados preliminares muestran la viabilidad del sinterizado en fase líquida para mejorar la performance magnética del **Fe** controlando el contenido de **Ferro-P** adicionado.*

ABSTRACT

*The feasibility for improving the magnetic performance of **Fe** by means of addition of **Ferro-P** (by **Cantaro S.A.**, Argentine) alloyed powder is studied. The idea pretends to promote the liquid phase formation close to eutectic temperature of **Fe-P** binary system. The mixtures are moulded by: uni-axial pressing (at 700 MPa) and sintered under dry hydrogen flux. The reached densities are close to 90 % of full density Fe. The microstructure characterization, the resulting grain and inter-granular phase distribution are analyzed by means of **SEM**, **EDS** and **DRX**. Dilatometric studies at different concentrations of **Ferro-P** have determined the useful ranges of contractions experienced by the samples are between 1-1.5%. Also, the **DC** hysteresis loops of all materials are analyzed with **PPMS 9T Quantum Design**.*

*The preliminary results with control of **Ferro-P** added show the viability of liquid phase sintering for improvement of **Fe** magnetic performance.*

INTRODUCCIÓN

El sinterizado en fase líquida, **LPS**, de sus siglas en inglés Liquid Phase Sintering [1], también conocido como liquid transient o solid-supersolidus sintering [2], es una técnica utilizada para proveer de densidad y propiedades mecánicas a productos metálicos, cerámicos y pulvimetalúrgicos. Está basado en la incorporación de mezclas en polvo de aditivos cerámicos o metálicos que funden a temperatura de sinterizado. La formación de la fase líquida puede idealmente llenar los espacios comprendidos entre las partículas sólidas. El resultado del sinterizado es una estructura tipo composite con partículas embebidas en una matriz solidificada. Esta práctica es habitualmente empleada para sinterizar carburos de **W**, **V**, **Mo** o metales individuales como **Co**, **Cr**, **Cu**, **Ni** en las denominadas súper-aleaciones [1-4].

El control de la densidad es también un factor clave en la producción de materiales magnéticos, siendo la performance magnética muy sensible a los cambios en la misma.

El procesado convencional de los materiales magnéticos blandos en base a **Fe** es por prensado y sinterizado en atmósferas reductoras. La experiencia con **LPS** de ferroaleaciones comprende a los sistemas **Fe-B**, **Fe-P**, **Fe-Co-B** [5, 6] y aceros para herramientas con **Fe-Mo-W-Cr** [7, 2].

Los hechos mencionados en párrafos anteriores han determinado que el presente trabajo se enfoque principalmente en:

- Estudiar la factibilidad formación de **LPS** del **Fe**, mediante la adición de aleaciones de **Ferro-P** a temperaturas cercanas a la del eutéctico (1050 °C) del sistema binario **Fe-P**.
- Analizar el rango útil de contracción en los intervalos de temperatura propuestos mediante mediciones dilatométricas.

- Determinar los ciclos de histéresis magnética y las correspondientes densidades.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

a. Obtención de los polvos

Polvos de **Fe** con bajo contenido en carbono (**MP32 de Domfer**, USA) y piedras de **Ferro-P** (**Cantaro S.A.**, Argentina) fueron utilizados para este estudio. Las piedras de **Ferro-P** se redujeron mecánicamente en su tamaño de grano en un molino de bolas a 200 r.p.m., empleando una jarra de porcelana y bolillas de 1" de diámetro (acero AISI 420). El tamaño conseguido de los polvos fue de 27 μm (ASTM 400). Luego estos fueron mezclados, en fracciones de **X** = 0, 5, 7, 10, 15 % con el polvo de **Fe** original, en el mismo molino durante una hora (Figuras 1 y 2).

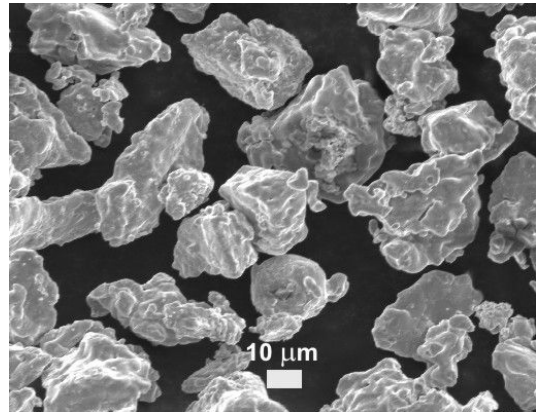


Figura 1. Micrografía **SEM** de partículas de **Fe** reducidas mecánicamente.-

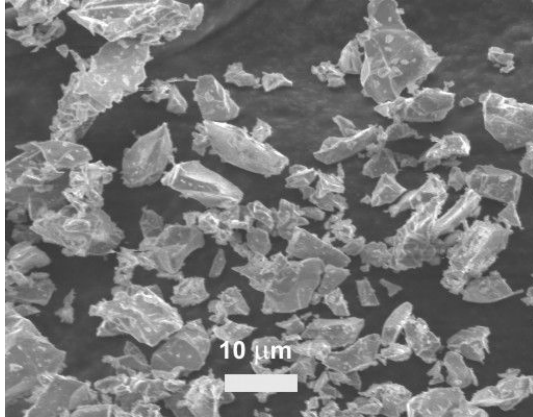


Figura 2. Micrografía **SEM** de partículas de **Ferro-P** reducidas mecánicamente.

b. Prensado de piezas crudas

Muestras de cada composición fueron preparadas desde los polvos mezclados anteriormente para conseguir paralelepípedos de tamaño $35 \times 5 \times 18 \text{ mm}$ (*piezas en verde*), prensados uniaxialmente a 700 MPa en una matriz de acero endurecido, utilizando una prensa semiautomática de 90 Tn que permite alcanzar valores de densidades para las piezas crudas cercanos al 96% del valor obtenido luego del proceso de sinterizado.

c. Proceso de sinterizado

Estas piezas en verde, fueron sujetas a un ciclo térmico con una alta tasa de calentamiento (600 C/h) hasta alcanzar la temperatura de sinterizado (1040 o 1120 °C) en un horno especialmente diseñado. Esta temperatura es mantenida durante una hora para luego finalmente enfriar a temperatura ambiente mediante un soplador.



Figura 3 Introducción de cámara bajo flujo de hidrógeno en horno de sinterizado (**DICOI S.A.**).

Todo el ciclo térmico fue concebido para ser llevado a cabo bajo flujo de hidrógeno en una cámara especialmente diseñada a este fin, en donde las piezas a sinterizar descansan sobre una canasta de acero **AISI 316L** dentro de la cámara propiamente dicha para ser luego introducida en el horno de sinterizado con calentamiento a gas que se mencionó anteriormente

d. Obtención y observación de muestras

Las muestras obtenidas fueron pulidas convencionalmente con papel de **CSi** de grano ASTM 1000 y tratadas con una solución de **NITAL** al 4%. Se utilizó espectroscopia de energía dispersiva, **EDS** (EDAX®) para el microanálisis químico superficial con un potencial de aceleración aplicado de 10-25 kV y un haz de electrones de 25 nm. Las áreas de medición escaneadas fueron de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ con el fin de minimizar los efectos de las variaciones en la rugosidad y determinar la composición media.

Las distribuciones de fases fueron analizadas también por difracción de rayos X, **DRX** (Figura 6) (*Rigaku* con configuración Θ - 2Θ y goniómetro vertical usando radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ - $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Las densidades fueron determinadas utilizando el principio de Arquímedes

(*) Fichas de gestión de datos de difracción, *Powder Diffraction File* (PDF).-

Otras muestras cilíndricas (5 mm de diámetro por 15 mm de largo) fueron preparadas para realizar determinaciones dilatométricas en un equipo Netzsch 402C, a tasas de calentamiento de 10 C/min hasta una temperatura de 1200 °C, con una sensibilidad de 1,25 µm y una precisión de 0,5 °C.

Los ciclos de histéresis magnética fueron determinados empleando un Physical Property Measurement System de 9 Tesla, **PPMS 9T Quantum Design** con un campo externo aplicado de hasta 20000 Oe, suficiente para que la magnetización en las muestras alcance la saturación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a. Análisis de muestras

La porosidad intrínseca de las muestras sinterizadas es representada por una pequeña porción de poros de tamaños menores a 10 µm (Figura 4). Esta baja porosidad permite que los especímenes puedan alcanzar valores de densidades que varían entre 7.0 - 7.1 ± 0.2 g/cm³, de acuerdo a la temperatura de sinterizado y composiciones. Estos valores son cercanos al 90% de la densidad teórica del **α-Fe** (7.88 g cm⁻³).

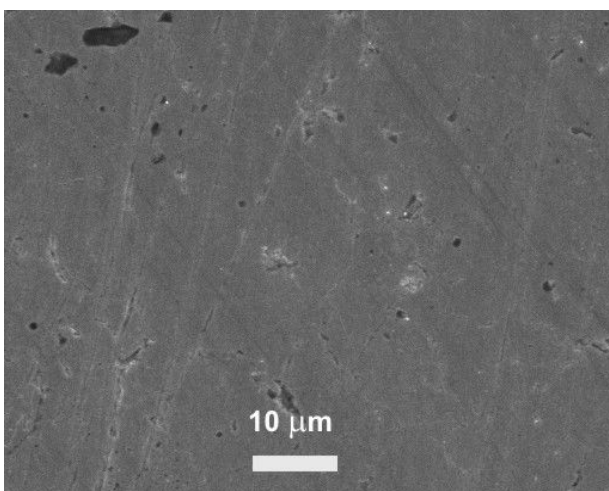


Figura 4. Micrografía SEM de muestra de Fe sinterizado.

La adición de polvo de **Ferro-P** trae aparejado la aparición de dos fenómenos opuestos:

- La formación de fase líquida durante el proceso de sinterizado, que mejora la densidad.-
- La fases **Fe₂P** (6.90 g cm⁻³) de los polvos comerciales originales, **FeP** (6.26 g cm⁻³) y **Fe₃P** (7.14 g cm⁻³) de los polvos sinterizados (Figuras 5 y 6) encontradas en los espectros **DRX** [6, 8], empobrecen la densidad final del composite.

El **Ferro-P** comercial utilizado posee un contenido medio de **P** de 24,6 % (en peso) de acuerdo a hoja de datos de su fabricante, el cual está distribuido en tres fases: el elemento **P** (fichas (*) 02-0266, 18-0963 y 44-0906) [8], la fase **Fe₂P** (ficha 27-1171), y **α-Fe** (ficha 6-0696).

El efecto de este elemento comercial adicionado sobre el **Fe** luego del sinterizado es la formación de un compuesto bifásico constituido por una solución sólida **α-Fe (P)** y **Fe₃P** (ficha 19-0517) [8] (Figura 6).

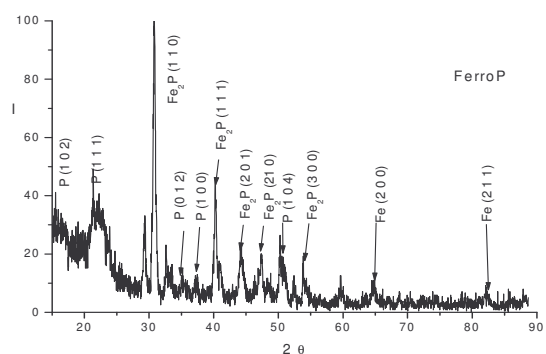


Figura 5. Difractograma de **Ferro-P** comercial (Cu K_α 15.4 nm).

Mientras que el **Fe₂P** (ficha 27-1171) encontrado es debido posiblemente a la evolución de los granos originales de **Ferro-P** con 24,6 % de **P** (en peso) hasta la temperatura

de sinterizado respectiva, lo cual además provoca la difusión de **P** en la matriz **B.C.C.** y la aparición de **FeP** (1 1 1) en la muestra **Fe-10FeP** sinterizada a 1050 °C (Figura 7).

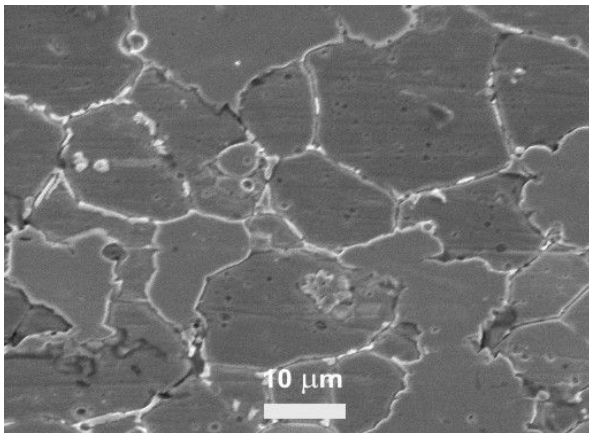


Figura 6. Micrografía **SEM** de microestructura de composite **Fe-7FeP** constituido por solución sólida de α -**Fe** (**P**) y compuesto intermetálico **Fe₃P**.

Un incremento en fracción en peso de **Ferro-P** comercial sobre el polvo de **Fe** promueve la difusión del **P** en la fase α -**Fe** como puede verse en la Tabla 1.

X (% en peso)	P (%en peso) en α -Fe	P (%en peso) en Fe ₃ P
5	^(*) 2.06 ± 0.25	^(*) 14.5 ± 0.41
7	^(*) 2.20 ± 0.31	^(*) 15.8 ± 0.46
10	^(*) 3.51 ± 0.35	^(*) 16.4 ± 0.48

Tabla 1. Distribución promedio de **P** en cada fase del composite (a 1050 °C).

^(*) Pico característico de **P** $k\alpha$ (2 KeV) [Fiori and Newbury 1978] [11]

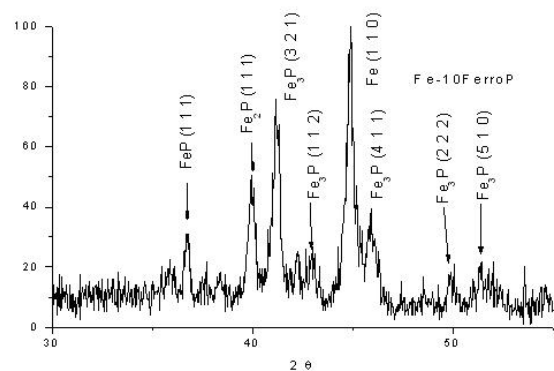


Figura 7. Difractograma de **Fe-10FeP** sinterizado a 1050 C ($Cu_{K\alpha}$ 15.4 nm).-

El incremento de la temperatura de sinterizado (1120 °C) favorece una mas intensa difusión de **P** de manera de incrementar la fracción en volumen de fase liquida (Figura 8). El resultado es una microestructura compuesta por granos de α -**Fe**(**P**) (zona gris oscura) rodeada de **Fe₃P** (zona gris clara). El contorno entre ambas posee una variación del contenido de **P** entre 2 ± 0.31 y 15.8 ± 0.46 % por aporte de la fase **Fe₂P** de los polvos originales que fue revelado por **EDS**.

Esta región se extiende desde el contorno de los granos de **Fe** hasta 10-15 μ m en profundidad.

El incremento del contenido de **Ferro-P** a esta temperatura favorece la formación del eutéctico intergranular (Figura 9).

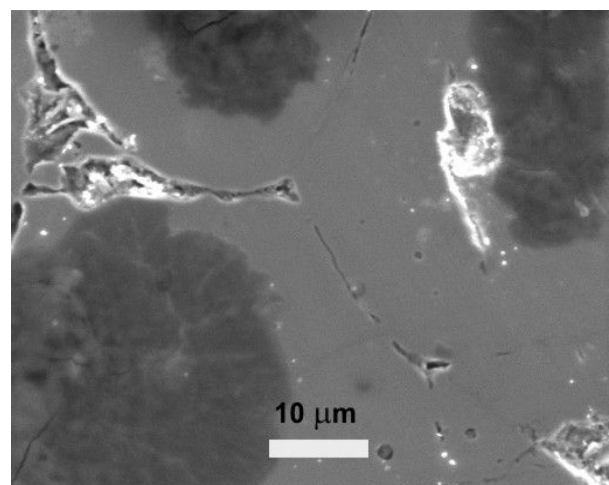


Figura 8. Micrografía **SEM** de microestructura de composite **Fe-7FeP** sinterizado a 1120 °C.

Las microestructuras conseguidas son similares a las obtenidas por **LPS** en sistemas de **Fe-P** formuladas por otros autores con adición del elemento **P** [5, 6].

El comportamiento observado es cercano al determinado por el diagrama de fase **Fe-P**, donde la temperatura del eutéctico es 1050 °C con un contenido de **P** de un 10.2% (en peso) (Figura 10).

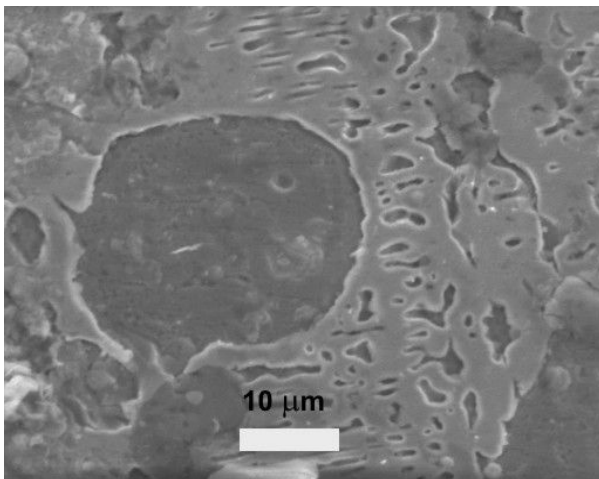


Figura 9. Micrografía **SEM** de microestructura de composite **Fe-15FeP** con eutéctico intergranular sinterizado a 1120 °C.

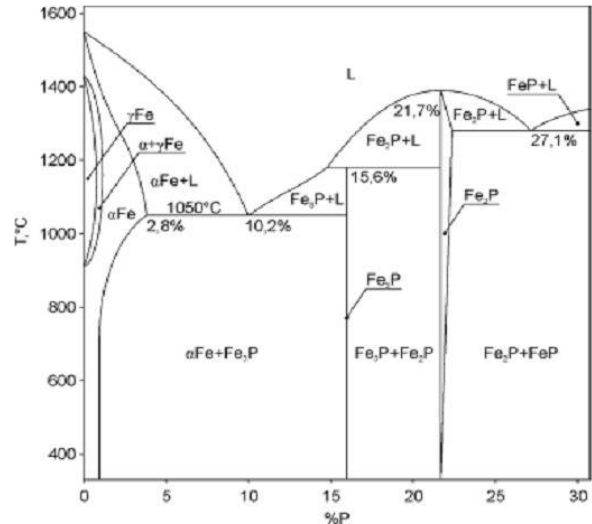


Figura 10. Diagrama de fase binario Fe-P [12].

b. Determinaciones dilatométricas

Desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 915 °C la difusión de fósforo en el hierro en estado sólido está presente en la expansión térmica (Figura 11). La etapa de contracción comienza a las temperaturas detalladas en la Tabla 2, de acuerdo a la aparición en las muestras del coeficiente de expansión térmica α , con signo negativo.

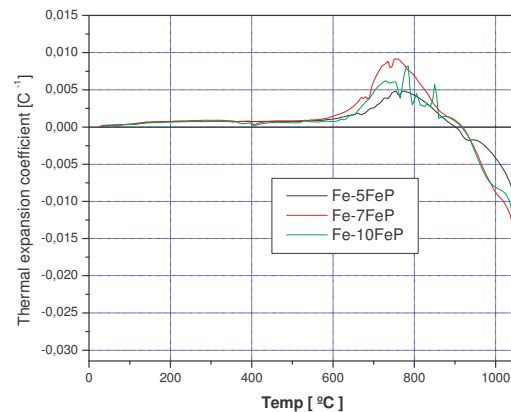


Figura 11. Coeficiente de dilatación térmica (α) en función de la temperatura para los compuestos de **Fe- x FeP**.

Los comportamientos dilatometricos en función del contenido de **FeP** (Figura12) muestran que el **LPS** podría limitarse a un rango de temperatura entre unos 1000 -1050 °C, cuando la contracción en las muestras alcanzan valores entre un 1-1,5% en las cercanías de las temperatura eutéctica (Figura 10).

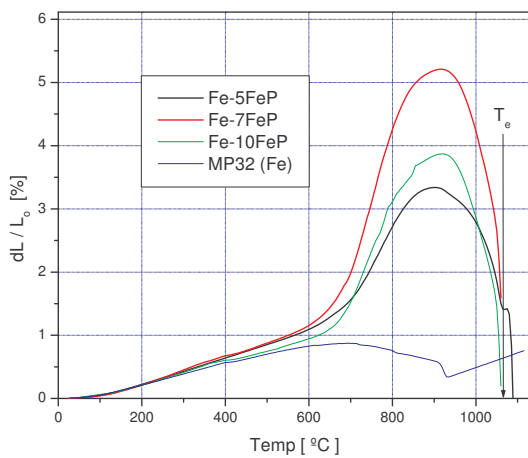


Figura 12. Conjunto de curvas de **Fe- xFeP** que muestran el rango de contracción a temperaturas cercanas a la eutéctica (1050 °C).

Muestra	T _{cc} [° C]	α [C ⁻¹] × 10 ⁻³	T _p [C]
Fe-5FeP	901	4.824	755
Fe-7FeP	915	9.173	755
Fe-10FeP	920	8.049	780

Table 2. Temperaturas de comienzo de contracción (T_{cc}), Coeficientes de dilatación térmica (α), y Temperaturas pico (T_p) para los compuestos de **Fe- xFeP**.

Los máximos coeficientes de dilatación térmica se muestran en la Tabla 2, y estos se establecen a las temperaturas de máxima pendiente positiva observada en la Figura 11.

c. Caracterización Magnética

Una respuesta magnética preliminar de estos composites es analizada hasta la saturación con un campo externo aplicado de hasta 20000 Oe (Figura 13).

Un pequeño incremento en la magnetización de saturación (con el contenido de **Ferro-P**) es apreciado en las Figuras 13 y 14, observándose además que las áreas en los ciclos de histéresis magnética son similares, lo cual manifiesta un cercano valor en pérdidas de energía para las composiciones mostradas. Este panorama podría ser consistente con la relación entre densidades y permeabilidades magnéticas máximas [9].

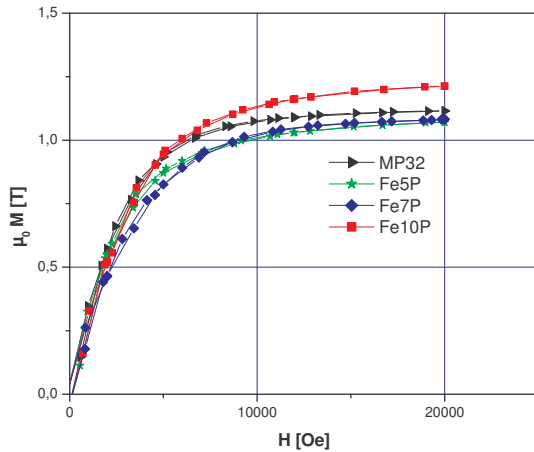


Figura 13. Ciclos de Histéresis de composites de **Fe- xFeP** sinterizados a una temperatura de 1050 °C y su comparación con **Fe** con bajo contenido en carbono (**MP32** de Domfer, USA) sinterizado a igual temperatura.

Resultados similares se verifican en la comparación con los polvos comerciales **P45** (Figura 14) (de Höganäs Corporation) elaborados con la misma metodología, los cuales se saben presentan un comportamiento magnético blando [10].

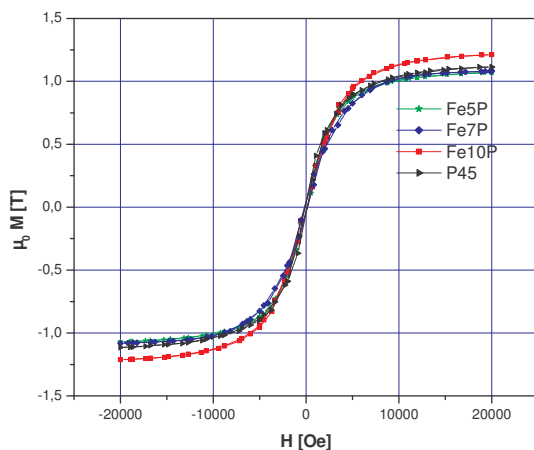


Figura 14. Ciclos de histéresis de composites sinterizados de **Fe- xFerroP y P45** cercanos a la temperatura de 1050 °C.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares obtenidos muestran la posibilidad de conseguir sinterizado en fase líquida con adiciones de **Fe-P** entre el rango de 5-10 % en peso cuando el sinterizado es llevado a temperaturas cercanas a las del eutéctico **Fe-P** (1050 °C).

El control de los procesos desarrollados en el presente trabajo puede conseguirse a bajas temperaturas de sinterizado y con tecnologías relativamente sencillas en hornos de calentamiento a gas natural, lo cual permite introducir mejoras en las densidades de los composites por este método.

Queda pendiente para trabajos posteriores la caracterización magnética sobre muestras masivas de forma toroidal según norma, que involucren factores de forma y desimadores bajos para de esta manera establecer comparación con modelos simples de paquetes magnéticos utilizados en la industria.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. M. German. "Introduction to Liquid Phase Sintering in Liquid Phase Sintering", Plenum Press (New York) ch. 1, 1985, pp. 1-10.-
- [2] J. Liu, M. L. Ryneson, "Blended Powder Solid-Super-Solidus Liquid Phase Sintering," US Patent n° 7070734-B2, Jul 4, 2006.-.
- [3] K. S. Vecchio, U. V. Deshmukh, "Process for liquid-phase sintering of a multiple-component material", US Patent n° 6277326, August 21, 2001.-
- [4] Sherman et al., "Combined Liquid Phase and Activated Sintering of refractory metals", US Patent n° 7041250- B2, May 9, 2006-
- [5] J. Nowacki, T. Pieczonka. "Dilatometric analysis of sintering of iron-boron-cobalt P/M metal matrix composites", J. Materials



- Processing Technology 157–158 ,2004, pp. 749–754.-
- [6] J. Nowacki, "*Polyphase sintering and properties of metal matrix composites*", J. Materials Processing Technology 175, 2006, pp. 316–323.-
- [7] H. Borgstrom, P. Harlin, M. Olsson, T. Paiar, Y. Wangd, L. Nyborg., "*Possibilities and constraints of implementing starch consolidated high speed steel in prototyping*", Materials Science and Engineering A 475, 2008, pp. 34–38.-
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder Diffraction File, "*Alphabetical Index. Inorganic Phases*", Philadelphia, 1992.-
- [9] M. Pagnola, E. Ferrari, A. Ozols y H. Sirkin, "*Sinterizado en Fase Líquida de Composites Magnéticos en base Fe-P*", presentado en 92ª Reunión Nacional de Física AFA 07, Salta, Argentina, 2007.-
- [10] Chaman Lall, "*Soft Magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*", Cap 3, Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1992, pp 49-87.-
- [11] Goldstein J.I., Goldstein J.I., "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*", Cap 3, Plenum Press (New York) (1992) 395-398.-
- [12] T.B. Massalky, "Binary Alloy Phase Diagram", American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1986, p 587.-