

Tesis Doctoral

Fabricación de núcleos magnéticos amorfos mediante consolidación eléctrica

Raquel Astacio López

Directores:

Juan Manuel Montes Martos

Jesús Cintas Físico

Tutor: Juan Manuel Montes Martos

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Tesis Doctoral

Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

Fabricación de núcleos magnéticos amorfos mediante consolidación eléctrica

Autor:

Raquel Astacio López

Directores:

Juan Manuel Montes Martos (Catedrático de Universidad)

Jesús Cintas Físico (Catedrático de Universidad)

Departamento de Ingeniería y Ciencias de los Materiales y el Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Tesis Doctoral: Fabricación de núcleos magnéticos amorfos mediante consolidación eléctrica

Autor: Raquel Astacio López

Directores: Juan Manuel Montes Martos

Jesús Cintas Físico

El tribunal nombrado para juzgar la Tesis arriba indicada, compuesto por los siguientes doctores:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

*“Nunca me fijo en lo que ya se ha hecho,
sino en lo que aún queda por hacer”*

Marie Curie (1867-1934)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis: Juan Manuel Montes Martos y Jesús Cintas Físico, por haber contado conmigo y darme la gran oportunidad que me han brindado con la realización de este proyecto. Por su apoyo y comprensión, y también por sus sabios consejos y todo lo que me han enseñado.

Al Ministerio de Economía y Competitividad, por los fondos recibidos para esta investigación con el proyecto DPI2015-69550-C2-1-P y financiar mi contrato predoctoral en la Universidad de Sevilla.

A mis compañeros de departamento, Javier, Laureano, Eduardo Díaz, Fátima, Petr, Fran, Isabel, Cristina Arévalo, Eva, Ana y a los que faltan por nombrar, que me habéis acompañado en este camino, incluyendo los que ya no están, Eduardo Sánchez y Cristina Domínguez, que tanto me habéis dado y seguís dando desde la distancia. A mi compañera de fatiga en este camino, Rosa, por escucharme y comprenderme, gracias por levantarme los ánimos cuando lo he necesitado. Ahora te toca a ti, así que ánimo y aquí me tienes.

Tengo la inmensa suerte de tener unos amigos, que han hecho que siempre parezca todo más fácil. Tengo que agradecer a Mari Carmen, con quien comparto vocación, todos sus valores, que sea mi gran amiga y que siempre haya confiado en mí, no puedo más que sentir lo mismo, y admirar cómo has conseguido llegar a tu camino. Estaré orgullosa e inmensamente feliz de ver tus logros. A Jessi, más que una prima, eres la hermana con la que he compartido todo, y me has apoyado y animado siempre, te quiero. A mis amigos de Alcalá, que siempre me han sacado una sonrisa, y que son la familia que he elegido, gracias Ana, Iván, Patri, Fernando, Clara, Juan, Inés, Silvia, Lea, Marta y a Jesús y Jose, a quienes os he dado la brasa especialmente, os adoro, gracias por ser como sois, y animarme siempre.

A Sara, mi mejor amiga, a pesar de los años que han pasado, aún no asimilo la suerte que tengo de tenerte en mi vida, porque me das siempre tanto, has escuchado todos y cada uno de mis problemas, has compartido mis alegrías y nunca has dudado que esto iba a ser posible. Eres todo un ejemplo a seguir, muchas gracias Sarita, porque “todo lo que me das, es mucho más”, te quiero muchísimo.

A todos los que no he nombrado, porque sino no terminaría una lista tan grande, pero habéis estado ahí, y sé que seguiréis estando, gracias.

Nunca podré expresar todo lo agradecida que estoy a mis compañeros del laboratorio, Mercedes Sánchez, Miguel Madrid y Jesús Pinto, porque no sólo sois los mejores técnicos de laboratorio, sino que sois muy buenos amigos. Gracias por tanto, sin vosotros, ninguna de estas páginas estarían escritas. Sois el motivo por el que todos los días he entrado con una sonrisa en el laboratorio, gracias y mil gracias.

Y por último, quiero agradecer sobre todo a mi familia, todo el apoyo que siempre me han mostrado desde que empecé este camino. A mi padre, Selu, por su gran ilusión y demostrarme que en la vida todo es actitud y propósito, por ser la persona con la que se puede hablar de todo, a pesar de no poseer una titulación que demuestre su gran sabiduría. A mi madre, Chari, por su fuerza, perseverancia y su positivismo en la vida, gracias por apoyarme y empujarme a seguir adelante siempre que necesitaba ánimos. Gracias a ti, sé que todo puede conseguirse. A mi hermano, Álvaro, por apoyarme y comprenderme en lo que compartimos como profesión, además de inyectarme esa felicidad por la que todo el mundo le conoce. Te admiro muchísimo y por ser como eres, me incitas a ser mejor persona cada día. No cambies nunca, te quiero. Os quiero, y gracias, a los tres, porque si no fuera por vosotros, nada habría sido igual, sois mi fuerza, y por vosotros, siempre buscaré ser una persona de la que podáis estar orgullosos.

GRACIAS POR SIEMPRE.

Índice General

Capítulo 1. Antecedentes y Objetivo de la Tesis	1
1.1. Antecedentes y estado actual de los conocimientos	5
1.2. Objetivo de la Tesis	10
1.3. Referencias	12
Capítulo 2. Bases Teóricas	17
2.1. Pulvimetalurgia.....	21
2.1.1. La ruta convencional	22
2.1.2. Prensado en caliente	23
2.1.3. Las técnicas FAST	27
2.2. Producción del polvo metálico	37
2.2.1. Métodos químicos	38
2.2.2. Métodos físicos	38
2.2.3. Métodos mecánicos	40
2.3. Cristalinidad en metales	45
2.3.1. Metales cristalinos.....	45
2.3.2. Metales amorfos.....	46
2.3.3. Requisitos para obtener aleaciones no cristalinas	48
2.3.4. Materiales nanocristalinos	50
2.4. Amorfización de materiales metálicos.....	54
2.4.1. Electrodeposición.....	55
2.4.2. Enfriamiento rápido (RSP)	56
2.4.3. Amorfización mediante AM.....	57
2.4.4. Enfriamiento rápido frente a aleado mecánico	58
2.5. Propiedades de las aleaciones amorfas. Aplicaciones	58
2.5.1. Propiedades mecánicas	58
2.5.2. Propiedades químicas	59
2.5.3. Propiedades magnéticas	59
2.5.4. Aleaciones amorfas de base hierro.....	62
2.5.5. Aplicaciones de los metales amorfos	63
2.6. Referencias	65

Capítulo 3. Procedimiento Experimental.....	85
3.1. Introducción	89
3.2. Prosado primario: Aleado mecánico.....	89
3.2.1. Tipo de molino.....	90
3.2.2. Relación de carga.....	90
3.2.3. Tamaño y densidad de bolas.....	90
3.2.4. Atmósfera de la molienda.....	91
3.2.5. Agente controlador del proceso (ACP)	92
3.2.6. Velocidad y tiempo de molienda	92
3.2.7. Temperatura de refrigeración	92
3.2.8. Descripción del proceso	93
3.3. Caracterización de los polvos.....	95
3.3.1. Muestreo del polvo.....	95
3.3.2. Fluidimetría.....	95
3.3.3. Densidad aparente	96
3.3.4. Densidad de golpeo	96
3.3.5. Densidad absoluta	97
3.3.6. Densidad relativa	100
3.3.7. Granulometría.....	100
3.3.8. Compresibilidad.....	101
3.3.9. Curva resistividad-porosidad	103
3.3.10. Caracterización microestructural	104
3.4. Procesado secundario: Sinterización	107
3.4.1. Prensado en frío y sinterización convencional	107
3.4.2. Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)	109
3.4.3. Elementos y modificaciones del equipo SRE-MF	110
3.5. Caracterización de los compactos.....	120
3.5.1. Densidad y porosidad	120
3.5.2. Energía térmica específica (ETE)	121
3.5.3. Resistividad eléctrica.....	121
3.5.4. Análisis estructural.....	123
3.5.5. Microdureza Vickers	126
3.5.6. Medidas magnéticas	128
3.6. Referencias	131

Capítulo 4. Materiales	135
4.1. Descripción de los polvos elegidos.....	139
4.2. Hierro Atomet 1001HP	139
4.2.1. Morfología y microestructura	140
4.3. Silicio Amperit 170.084.....	141
4.3.1. Morfología y microestructura	142
4.4. Boro cristalino	142
4.4.1. Morfología y microestructura	143
4.5. Granulometrías	144
4.6. Curvas de compresibilidad	145
4.7. Curvas de resistividad-porosidad	145
4.8. Cera orgánica (Agente Controlador del Proceso)	147
4.9. Grafito KS4	147
Capítulo 5. Resultados y Discusión	149
5.1. Introducción	153
5.2. Amorfización de la aleación Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	153
5.2.1. Rendimiento de la molienda	154
5.2.2. Difracción de rayos X	156
5.2.3. Análisis microestructural mediante TEM.....	158
5.2.4. Granulometrías.....	160
5.2.5. Morfologías.....	161
5.2.6. Calorimetría diferencial de barrido	164
5.3. Consolidación del polvo.....	165
5.3.1. Compresibilidad de los polvos molidos	166
5.3.2. Sinterización convencional.....	168
5.3.3. Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)	171
5.4. Caracterización de compactos consolidados eléctricamente	179
5.4.1. Energía térmica específica.....	179
5.4.2. Porosidad final de los compactos.....	180
5.4.3. Resistividad eléctrica.....	185
5.4.4. Microscopía óptica y electrónica	188
5.4.5. Difracción de rayos X	195
5.4.6. Microdureza Vickers	198
5.4.7. Propiedades magnéticas	201

5.5. Referencias	208
Capítulo 6. Conclusiones.....	213
6.1. Consideraciones.....	217
6.2. Líneas de investigaciones futuras	219
Lista de Publicaciones.....	221

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivo de la Tesis

Índice

1.1. Antecedentes y estado actual de los conocimientos.....	5
1.2. Objetivo de la Tesis.....	10
1.3. Referencias.....	12

1.1. Antecedentes y estado actual de los conocimientos

La ruta convencional para la obtención de núcleos magnéticos de transformadores y motores eléctricos, o piezas polares, a partir de materiales magnéticos blandos, consiste esencialmente en el empleo de aleaciones de la composición adecuada en estado masivo, y habitualmente en estado cristalino [1].

En general, las pérdidas energéticas de carácter magnético en los núcleos de transformadores y motores eléctricos suelen rondar el 1.4%, y son cedidas a la atmósfera en forma de calor. La cifra es realmente importante y origina unos sobrecostes que podrían reducirse notablemente utilizando materiales con mejores prestaciones técnicas [2, 3].

Hoy por hoy, el principal material de base en la producción de núcleos de transformadores y motores eléctricos es el hierro, por su carácter magnético intrínsecamente dulce. La introducción de otros elementos puede mejorar este comportamiento. Por ejemplo, el hierro con el 6.5% de silicio da lugar a un comportamiento muy razonable: se mantiene una elevada inducción magnética, pero reduciendo notablemente la anisotropía magnética, por compensación de la constante de magnetostricción y la anisotropía magnetocristalina (un material es tanto más blando cuanto menor es su anisotropía magnética). El acero al silicio en forma de láminas se emplea en el 90% de los núcleos de transformadores, lo que supone un 60% del volumen total de mercado de los materiales magnéticos blandos (dulces) [2, 4]. Mejoras adicionales de este material básico pueden conseguirse mediante una serie de procesados o tratamientos termomecánicos, destinados a inducir determinadas texturas que reducen las pérdidas histeréticas. Asimismo, se realizan procesos de laminación, con objeto de reducir las pérdidas a altas frecuencias [4, 5].

En las últimas décadas se ha venido investigando sobre los excelentes resultados que el estado amorfo aporta a dichas propiedades magnéticas [6]. Las aleaciones estructuralmente amorfas y nanocristalinas son realmente los materiales más blandos existentes, si bien mantener dicho estado en productos consolidados no es siempre una tarea inmediata.

En el caso de los materiales microestructuralmente amorfos, la anisotropía magnetocristalina es prácticamente nula. La razón de ello es que el desorden atómico que caracteriza su estructura (similar a la de un líquido) lleva aparejado la inexistencia de límites de grano (los principales obstáculos que entorpecen el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos). Debido a la ausencia de límites de grano, los materiales

ferromagnéticos amorfos presentan ciclos de histéresis muy estrechos y productos energía muy bajos, lo que los convierte en materiales magnéticamente muy blandos [2, 3, 7].

En el caso de las aleaciones nanocristalinas, estos materiales están constituidos por pequeños granos, de tamaño nanométrico, embebidos en una matriz con estructura amorfa. Sucede aquí un efecto de compensación de la constante de magnetostricción entre las dos fases, cristalina y amorfa (de signos opuestos entre sí) y, por otra parte, la anisotropía magnetocristalina se promedia macroscópicamente [2, 3, 7, 8].

En ambos casos, el desorden atómico interno hace aumentar la resistividad eléctrica del material (aproximadamente un orden de magnitud más elevada que la aleación policristalina convencional de idéntica composición). La elevada resistividad eléctrica de aleaciones amorfas y nanocristalinas lleva asociada, además, la reducción de las pérdidas debidas a las corrientes de Foucault.

Por todo ello, el empleo de metales amorfos o nanocristalinos en los núcleos de motores o transformadores eléctricos redundaría en un funcionamiento más eficiente. Aunando los ahorros derivados del mejor comportamiento magnético y de la reducción considerable de las corrientes de Foucault, se ha estimado que reemplazando los núcleos de los transformadores de distribución de energía actuales con materiales amorfos, las pérdidas de energía se reducirían en un 75% [2, 3].

La dificultad radica en cómo fabricar estos núcleos amorfos en estado masivo, pues las técnicas convencionales de fusión y moldeo proporcionan indefectiblemente materiales metálicos policristalinos, nunca amorfos, y con tamaños de grano típicamente micrométricos, no nanométricos.

La técnica habitual de fabricación de metal amorfo en cantidades relativamente importantes se denomina *melt-spinning* [3, 7], y consiste esencialmente en hacer solidificar muy rápidamente un metal desde el estado líquido. Para ello se hace incidir el líquido a alta temperatura sobre la superficie, térmicamente muy conductora y normalmente mantenida a baja temperatura, de una rueda rotante. El severo ritmo de enfriamiento resultante —de hasta un millón de grados centígrados por segundo— impuesto a los átomos del líquido, impide que éstos encuentren las posiciones propias del estado cristalino. El resultado es que el material solidifica, pero no con sus átomos colocados en disposición perfectamente ordenada (estado cristalino), sino en completo desorden (estado amorfo). Para impedir que el material desvitrifique (cristalice) a temperatura ambiente, a menudo es necesario

introducir en la composición de la aleación cierta cantidad de elementos no metálicos que hagan disminuir la tendencia a cristalizar. Desgraciadamente, dichos elementos perjudican, en general, las propiedades magnéticas del material. Además, para formar una pieza se hace necesario apilar y unir muchas de estas cintas (de espesor máximo típicamente inferior a 0.1 mm, y anchura máxima alcanzada hasta el momento de unos 25 cm), cuyas intercaras para nada benefician las propiedades magnéticas. Así pues, el reto de obtener un bloque de material amorfo, sin intercaras o fronteras entre las cintas amorfas, todavía persiste. A pesar de las dificultades, se han encontrado soluciones intermedias, como el simple triturado de las cintas amorfas obtenidas por *melt-spinning* [9] (lo que hay que cuidar pues puede afectar a la desaparición parcial de la estructura amorfa), y su posterior consolidación mediante la mezcla con resinas poliméricas, pero el resultado no es un núcleo completamente metálico, por lo que su eficiencia se verá reducida [10].

Un método también explorado para la producción de grandes cantidades de polvos amorfizados es la molienda mecánica (o aleado mecánico), que se ha revelado como una forma ideal y relativamente barata [11]. Además, debido a la forma particular en la que la estructura amorfa es alcanzada (por deformación/dislocación severísima de la estructura) la tendencia a desvitrificar es menor, y al evitarse la necesidad de emplear metaloides como con técnicas de *melt spinning*, se podría conseguir una mejora de las propiedades magnéticas.

Pero los polvos o cintas trituradas solo son el punto de partida; para obtener la pieza final, con la suficiente consistencia mecánica para su empleo, que en muchos casos debe ser considerable, se ha de contar con algún método de consolidación que retenga el carácter amorfo. Varios métodos de consolidación de polvos metálicos amorfos han sido ya ensayados con éxito: la consolidación por onda de choque (*shock consolidation*), el conformado explosivo (*explosive forming*), el sinterizado sub T_g (siendo T_g la temperatura de transición vítrea), la extrusión en caliente cerca de T_g , y la laminación por rodillos cerca de T_g , entre algunos otros [12, 13]. Sin embargo, encontrar un método eficiente, y atractivo desde el punto de vista industrial, para la consolidación de polvos amorfizados sin merma significativa de sus propiedades magnéticas constituye hoy un reto de enorme interés tecnológico y medioambiental.

La ruta convencional de procesado pulvimetalúrgico, consistente esencialmente en la compactación en frío de una masa de polvo metálico para obtener un compacto en verde, seguido de un sinterizado en horno que proporciona la pieza final o casi final (*net-shape* o

near-shape technique), aunque es la más frecuentemente utilizada en la industria, no es aplicable a microestructuras en las que se pretenda mantener el estado amorfo. La técnica de fabricación que en este Proyecto se propone, persigue cumplir ese objetivo.

En este sentido, el uso directo de la electricidad como medio de consolidación de polvos (metálicos y cerámicos) ha sido sugerido en numerosas ocasiones, generalmente desde un punto de vista experimental. La gran diversidad de modalidades propuestas se pueden agrupar bajo el nombre genérico de *sinterización asistida por corriente eléctrica* (ECAS es su acrónimo inglés) o por el también popular término FAST (acrónimo de la expresión inglesa *Técnicas de Sinterización Asistidas por Campo Eléctrico*). De hecho, la velocidad de los procesos es la característica más notable y el factor común de todas estas técnicas. El presente Proyecto pretende aprovechar la rapidez de dichas técnicas para preservar, al menos parcialmente, el estado amorfo de partida. De ese modo, los núcleos magnéticos obtenidos por este procedimiento pueden ser de material amorfo, material nanocristalino, matriz amorfa y regiones nanocristalinas, matriz amorfa y regiones cristalinas, o una combinación de las anteriores.

Además del ahorro de tiempo, la alta velocidad de las técnicas FAST representa una importante ventaja, ya que hace innecesarios el uso de vacío o de atmósferas inertes durante la consolidación.

Una de las técnicas FAST, la llamada *Sinterización por Resistencia Eléctrica* (SRE), básicamente consiste en aplicar una corriente alterna de baja tensión (en torno a los 10 V) y alta intensidad (del orden de los kA) a través de la masa de polvo contenida en una matriz eléctricamente aislante, en tanto que simultáneamente se aplica presión (Figura 1.1). Debido a que los requerimientos eléctricos de baja tensión y alta intensidad son perfectamente satisfechos por los equipos de soldadura por resistencia, estos pueden servir como base para la realización de la técnica de SRE [14]. La duración típica del proceso de SRE es de aproximadamente 1 s. Durante este tiempo, la tensión aplicada y la carga mecánica inducen la densificación del polvo, debido fundamentalmente a su ablandamiento. Este ablandamiento es consecuencia del aumento de temperatura provocado por la corriente que pasa a través del polvo y que libera energía térmica por efecto Joule. Esto que a priori puede ser un problema para preservar el estado amorfo, deja de serlo debido al escaso tiempo de consolidación, si bien preservar el estado totalmente amorfo puede no ser posible dependiendo de la composición, y un estado nanocristalino sobre una matriz amorfa sería la microestructura obtenida. Esta microestructura resulta también de gran interés, pues las

propiedades obtenidas podrían incluso superar las expectativas del estado totalmente amorfo [15]. En el caso de que el polvo sea muy resistivo, o la columna de polvo sea demasiado alta, la resistencia eléctrica del agregado de polvo puede llegar a ser inicialmente tan grande que los 10 V proporcionados por el secundario del transformador de soldadura sean insuficientes para lograr que pase una corriente significativa que libere el calor suficiente por efecto Joule. Es por ello que se probarán configuraciones con la incorporación de la novedosa tecnología de la media frecuencia.

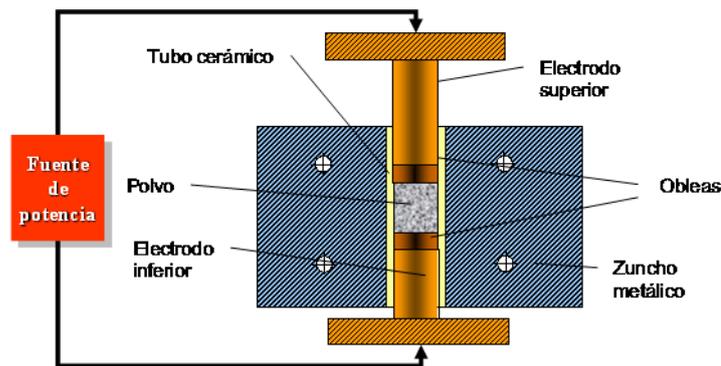


Figura 1.1. Esquema de funcionamiento de un proceso de consolidación eléctrica, SRE o CDEC. La diferencia entre ambos reside en el tipo de potencia empleada.

En otra modalidad FAST, la denominada *Consolidación por Descarga Eléctrica de Condensadores* (CDEC), la corriente eléctrica que pasa a través del polvo es también de gran intensidad, sin embargo, en comparación con el proceso de SRE, la tensión puede llegar a alcanzar valores mucho más altos. Esta combinación de alta intensidad y de tensión moderada (o alta) se puede lograr mediante la descarga de la energía almacenada en un banco de condensadores, una técnica también conocida en el campo eléctrico de la soldadura por pernos. Debido a que la corriente eléctrica produce micro-soldaduras muy rápidas en los puntos de contacto entre las partículas, el tiempo de consolidación requerido puede ser extraordinariamente corto, de tan solo unos pocos milisegundos o incluso microsegundos [16].

Una revisión detallada de la evolución de las diferentes modalidades de consolidación eléctrica puede encontrarse en Grasso *et al.*[14]. Entre los estudios teóricos preliminares, escasos por la dificultad de modelar un proceso breve (a veces del orden de unos pocos microsegundos) así como por la inexistencia de las ecuaciones que describan adecuadamente el comportamiento térmico, eléctrico y la densificación de los agregados de

polvo, destacan los trabajos de Medvedenko et al.[17], Istomina et al. [18], Meshkov *et al* [19], Raichenko [20, 21], Burenkov et al. [22, 23], Montes [24] y Zhang [25]. La aplicación de modelos teóricos desarrollados previamente [26-38], en parte por investigadores participantes en esta propuesta [29-38], y la simulación del proceso es un aspecto muy deseable pues permite un mayor control de las variables implicadas (campo de temperaturas, campo de porosidades, campo de tensiones, etc.), así como la elección de los valores adecuados y óptimos de los parámetros de procesado (intensidades y tiempos de paso, fuerza de compresión, etc.).

Concretando algunas características de los equipos de consolidación a utilizar, los electrodos serán de una aleación de Cu-Zr con elevada conductividad. Para conseguir mayor uniformidad en la temperatura interior, resulta interesante interponer entre el polvo y el electrodo una oblea de material algo menos conductor, por ejemplo, una pseudoaleación (heavy metal) de Cu-W, que además aportará resistencia a la electroerosión. La fuente de potencia puede consistir en un transformador de soldadura (en el caso de la SRE) que proporcione intensidades de corriente en el rango de 2 a 12 kA, ya sea con frecuencia de red (50 Hz) o mejor aún, con frecuencias mayores, en el rango de las frecuencias medias (~ 1000 Hz). El dispositivo mecánico que ejerza la presión debe ser capaz de suministrar la fuerza necesaria para alcanzar presiones en torno a 100 MPa, si bien el incremento de dicha presión, con la consiguiente modificación original del equipo, se espera que pueda conseguir importantes mejoras.

1.2. Objetivo de la Tesis

El objetivo principal de esta Tesis es la fabricación de núcleos magnéticos amorfos (destinados principalmente a motores y transformadores eléctricos) mediante una nueva técnica consistente en: (1) obtención de partículas ferromagnéticas amorfizadas mediante molienda mecánica y (2) consolidación eléctrica mediante el proceso denominado SRE de dichas partículas para conformar el núcleo. Se busca una mejora de las propiedades magnéticas y eléctricas de los núcleos que redunde en una mayor rentabilidad económica y medioambiental.

Es sabido que el estado amorfo presenta características muy interesantes para los núcleos magnéticos, pero preservar este estado en los polvos de partida no es siempre

posible, por las elevadas temperaturas empleadas durante la sinterización convencional. Este nuevo procedimiento de fabricación de núcleos no está implantado industrialmente, pero el estudio minucioso de las etapas de amorfización y de consolidación podría convertirlo en un proceso rentable y práctico. La ventaja crucial de esta vía frente al procesado pulvimetalúrgico convencional reside en que la consolidación eléctrica es lo suficientemente rápida como para preservar la estructura amorfa (o parcialmente amorfa/nanocristalina) de las partículas de partida.

Todos los compactos obtenidos serán, naturalmente, caracterizados mecánica, eléctrica y magnéticamente, para verificar su bondad.

1.3. Referencias

- [1] T. Nozawa, M. Mizogami, H. Mogi, and Y. Matsuo, “Magnetic properties and dynamic domain behavior in grain-oriented 3 % Si-Fe”, *IEEE Transactions on Magnetics*, 32 (2) (1996), 572–589.
- [2] “Documentos sobre oportunidades tecnológicas: Materiales Magnéticos”, *Fundación COTEC*, 19 (2003).
- [3] N. Decristofaro, “Amorphous metals in electric-power distribution applications”, *MRS Bulletin*, 23 (5) (1998), 50–56.
- [4] Y. Ushigami, M. Mizokami, M. Fujikura, T. Kubota, H. Fujii, and K. Murakami, “Recent development of low-loss grain-oriented silicon steel”, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 254–255 (2003), 307–314.
- [5] K.H. Moyer, “*Magnetic Materials and Properties for Powder Metallurgy Part Applications in Powder Metal Technologies and Applications*”, ASM International, 1998.
- [6] D. Maizana and S. Zakaria, “*Comparison between the nominal loss in 3%SiFe and amorphous transformer core materials*”, 626, 2013.
- [7] W. L. Johnson, “Metallic Glasses in Properties and Selection: nonferrous alloys and special-purpose materials”, in *ASM Handbook*, ASM International (1990), Vol 2, 804-821.
- [8] N.A. Spaldin, “*Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*”, 2nd Edition. 2011.
- [9] T. Gheiratmand, H. R. Madaah Hosseini, P. Davami, M. Gjoka, and M. Song, “The effect of mechanical milling on the soft magnetic properties of amorphous FINEMET alloy”, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 381 (2015), 322–327.
- [10] R. Nowosielski, P. Gramatyka, P. Sakiewicz, and R. Babilas, “Ferromagnetic composites with polymer matrix consisted of nanocrystalline Fe-based filler”, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 387 (2015), 179–185.
- [11] C. Suryanarayana, “*Mechanical Alloying and Milling*”, New York, 2004.
- [12] C. F. Cline and R. W. Hopper, “Explosive fabrication of rapidly quenched materials”, *Scripta Metallurgica*, 11 (12) (1977), 1137–1138.

- [13] P. H. Shingu, “Metastability of amorphous phases and its application to the consolidation of rapidly quenched powders”, *Materials Science and Engineering C*, 97 (1988), 137–141.
- [14] S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza, “Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008”, *Science and Technology of Advances Materials*, 10 (5), (2009), 053001.
- [15] X. Liu, Y. Wang, M. R. Islam, G. Lei, C. Liu, and J. Zhu, “Comparison of electromagnetic performances of amorphous and nanocrystalline core-based high frequency transformers”, in *2014 17th International Conference on Electrical Machines and Systems, ICEMS 2014* (2015), 2028–2032.
- [16] K. Okazaki, “Electro-discharge consolidation applied to nanocrystalline and RSP/MA powders”, *Materials Science and Engineering A*, 287 (2000), 189–197.
- [17] N.F. Medvedenko, M.Z. Kolchiskii and V.V. Skorokhod, “On parameters calculation for the process of metal powder direct-resistance sintering”, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 6, (1977), 562, (in Russian).
- [18] T.I. Istomina, A.A. Baidenko, A.I. Raichenko, M.A. Goldberg and A.V. Svechkov, “Influence of premolding pressure in electric discharge sintering on the physicomechanical properties of a coppertin-abrasive composite”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 22(11) (1983), 957–960.
- [19] V.V. Meshkov, N.K. Myshkin and A.I. Sviridenko, “Discharge Sintering of Conducting Powders i”, 305(3) (1984), 36–39.
- [20] A.I. Raichenko, “Theory of metal powder sintering by an electric-pulse discharge”, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 24 (1), (1985), 26-30.
- [21] A.I. Raichenko and E.S. Chernikova, “A mathematical model of electric heating of the porous medium using current-supplying electrode/punches”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(5) (1989), 365–371.
- [22] G.L. Burenkov, A.I. Raichenko and A.M. Suraeva, “Dynamics of interparticle reactions in spherical metal powders during electric sintering”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 26(9) (1987), 709–712.
- [23] G.L. Burenkov, A.I. Raichenko and A.M. Suraeva, “Macroscopic

mechanism of formation of interparticle contact in electric current sintering of powders”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(3) (1989), 186–191.

[24] J.M. Montes, “Modelado de la sinterización por resistencia eléctrica bajo presión de polvos metálicos”, Tesis Doctoral, UNED, Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla, (2003).

[25] J. Zhang, “Field Activated Sintering Technology: Multi-physics Phenomena Modeling. A Coupled Thermal–Electrical–Densification Framework”, (LAP LAMBERT Academic Publishing AG & Co. KG, London, 2010).

[26] J. R. Groza, “Field assisted sintering, Powder Metallurgy”, ASM Handbook, 1998.

[27] C. Wang, L. Cheng, and Z. Zhao, “FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation”, *Computational Materials Science*, 49(2) (2010), 351–362.

[28] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, and J. R. Groza, “Temperature evolution during field activated sintering”, *Materials Science Engineering A*, 379(1–2) (2004), 218–228.

[29] J. M. Montes, F. G. Cuevas, and J. Cintas, “Electrical Resistivity of Metal Powder Aggregates”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38(6) (2007), 957–964.

[30] J. M. Montes, F. G. Cuevas, and J. Cintas, “Porosity effect on the electrical conductivity of sintered powder compacts”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 92(2) (2008), 375–380.

[31] J. M. Montes, F. G. Cuevas, and J. Cintas, “Analytical theory for the description of powder systems under compression”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 99(4) (2010), 751–761.

[32] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and Y. Torres, “Powder compaction law for cold die pressing”, *Granular Matter*, 12(6) (2010), 617–627.

[33] J. M. Montes, J. A. Rodríguez, F. G. Cuevas, and J. Cintas, “Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder”, *Journal of Materials Science*, 46(15) (2011), 5197–5207.

[34] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and P. Urban, “Electrical conductivity of metal powders under pressure”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 105(4) (2011), 935–947.

[35] J. M. Montes, F. G. Cuevas, and J. Cintas, “Electrical resistivity of a titanium powder mass”, *Granular Matter*, 13(4) (2011), 439–446.

[36] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and P. Urban, “Densification rate of metal powders during hot uniaxial compaction”, *Powder Metallurgy*, 55(5) (2012), 388–394.

[37] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and R. Sepúlveda, “Modelling of three powder compaction laws for cold die pressing”, *International Journal of Materials Research*, 103(12) (2012), 1444–1454.

[38] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and P. Urban, “A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 46(2) (2014), 963–980.

Capítulo 2

Bases Teóricas

Índice

2.1.	Pulvimetalurgia	21
2.1.1.	La ruta convencional	22
2.1.2.	Prensado en caliente	23
	A . Prensado isostático en caliente	24
	B . Prensado uniaxial en caliente	25
2.1.3.	Las técnicas FAST	27
	A . Principales modalidades	28
	B . Desarrollo histórico.....	29
2.2.	Producción del polvo metálico.....	37
2.2.1.	Métodos Químicos	38
2.2.2.	Métodos Físicos	38
2.2.3.	Métodos Mecánicos.....	40
	A . Fundamentos del Aleado Mecánico	40
	B . Variables del proceso	41
2.3.	Cristalinidad en metales.....	45
2.3.1.	Metales cristalinos.....	45
2.3.2.	Metales amorfos	46
2.3.3.	Requisitos para obtener aleaciones no cristalinas	48
	A . Temperatura de transición vítrea reducida (T_{rg}).....	49
	B . Región de líquido subenfriado (ΔT_x)	49
2.3.4.	Materiales nanocristalinos	50
2.4.	Amorfización de materiales metálicos	54
2.4.1.	Electrodeposición	55
2.4.2.	Enfriamiento rápido (RSP)	56
2.4.3.	Amorfización mediante AM	57

2.4.4.	Enfriamiento rápido frente a aleado mecánico	58
2.5.	Propiedades de las aleaciones amorfas. Aplicaciones	58
2.5.1.	Propiedades mecánicas.....	58
2.5.2.	Propiedades químicas.....	59
2.5.3.	Propiedades magnéticas	59
A .	Materiales ferromagnéticos	60
B .	Propiedades de materiales magnéticos blandos	60
2.5.4.	Aleaciones amorfas de base hierro	62
2.5.5.	Aplicaciones de los metales amorfos.....	63
2.6.	Referencias	65

2.1. Pulvimetalurgia

La *pulvimetalurgia* (PM) o *metalurgia de polvos* es una técnica para producir piezas a partir de materiales metálicos en forma de polvo [1-3]. Esta técnica tiene su origen en civilizaciones como la inca o la egipcia, donde la utilizaban para fabricar joyas. En la década de los años 20 del siglo pasado, se empezó a utilizar para fabricar carburos cementados. En la II Guerra Mundial fue utilizada para el desarrollo de materiales tanto férreos como no férreos. Es en los años sesenta del siglo pasado cuando se produce la expansión a nivel mundial.

Inicialmente, la PM era atractiva por el bajo costo de fabricación que tenían los productos con ella fabricados, pero sus prestaciones no podían compararse con las de las piezas fabricadas por otros métodos. Sin embargo, en los últimos años, sus propiedades mecánicas han mejorado de forma tan notable que se pueden emplear en aplicaciones muy avanzadas como es la aeroespacial [4, 5].

La PM tiene, además, unas ventajas únicas frente a otras técnicas, como es la posibilidad de conseguir composiciones que son prácticamente imposibles de conseguir en ciertos materiales mediante otras metodologías, como, por ejemplo, el moldeo por fundición. Otra ventaja es que no requiere (o requiere muy poco) procesado secundario, como el mecanizado, hecho que conlleva ahorrar material y además un ahorro en la cantidad de energía empleada [6] en su producción. La PM permite un control de las propiedades finales del producto a partir de los polvos que lo constituyen y de las variables del proceso. Puede controlarse, por tanto, la densidad (la porosidad) o la resistencia mecánica del material.

El procesado pulvimetalúrgico, no obstante, solo es económicamente rentable en el caso de fabricación de grandes lotes de piezas. Por este motivo es el sector automovilístico el que ha tenido mayor implantación de esta técnica, con un 80% de las piezas pulvimetalúrgicas fabricadas [7].

El procesado pulvimetalúrgico consiste en mezclar los polvos y a continuación prensarlos en una matriz, la cual, tendrá la forma que se desea obtener finalmente. Por último, se realiza un tratamiento térmico (sinterizado) bajo una atmósfera que suele ser controlada, que persigue la unión de las partículas del polvo que se consigue con procesos de difusión. En la Figura 2.1 se ha representado un esquema del procesado pulvimetalúrgico de polvos metálicos.

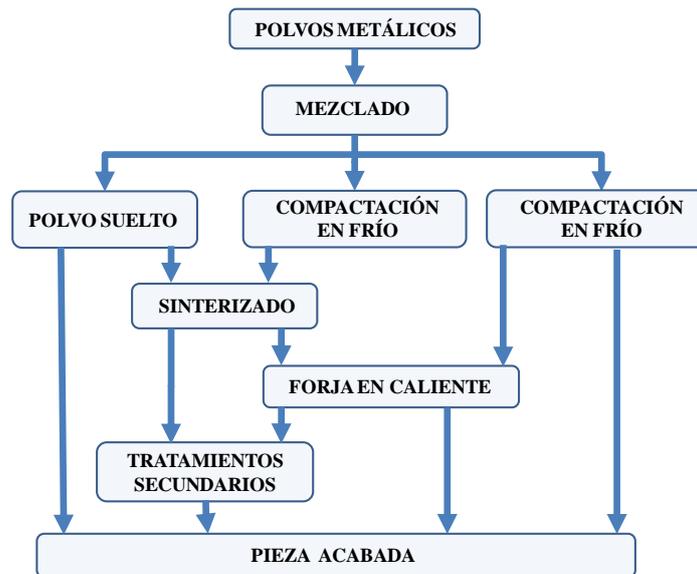


Figura 2.1. Esquema del procesado pulvimetalúrgico.

El procesado pulvimetalúrgico no se lleva a cabo de un único modo y siguiendo una única secuencia, sino que son muchas las variantes que han ido desarrollándose con el paso del tiempo. A continuación, se muestran las principales.

2.1.1. La ruta convencional

El proceso pulvimetalúrgico convencional consta de una serie de etapas independientes que utilizan equipos diferentes. Se puede dividir en tres etapas primarias: *mezclado*, *prensado* y *sinterizado*.

La primera etapa (*mezclado*) consiste en mezclar el polvo elemental con polvos de otros elementos, o con aditivos como, por ejemplo, lubricantes, para obtener una mezcla lo más homogénea posible. El objetivo principal de los lubricantes es disminuir las fuerzas de fricción que hay entre de las partículas, y entre las mismas y las superficies de los equipos, como son las matrices y los punzones.

Tras el mezclado de los polvos se compacta la mezcla pulverulenta (*prensado*). Puede realizarse mediante un prensado en frío en una matriz, donde la presión se aplica por una o ambas caras, o también usando la compactación en caliente, que elimina la etapa posterior de sinterizado. Las propiedades finales de la pieza las determina la presión de compactación, ya que la presión determina la densidad (porosidad) y resistencia mecánica que puede

obtenerse. Tras esta etapa de compactación se consigue una pieza “en verde” con la resistencia mecánica suficiente como para poder ser manipulada.

La última etapa la constituye el *sinterizado* que consiste en un tratamiento térmico sobre el compacto en verde que se realiza a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del material y bajo una atmósfera controlada. En esta etapa, se unen unas partículas con otras mediante mecanismos de difusión, y se obtiene un material uniforme y cohesionado, con cierta porosidad residual.

Hay determinadas ocasiones en las que se necesitan etapas adicionales para obtener características determinadas. Si se desean obtener valores de densidad elevados, se aplica un ciclo doble de prensado y sinterizado, aunque estas etapas encarecen el proceso. El procesado pulvimetalúrgico proporciona la pieza final que se quiere obtener directamente, por lo que los mecanizados posteriores suelen ser muy escasos y restringidos a refinar la precisión de perfiles o eliminar rebabas. Otra etapa adicional puede ser la impregnación o infiltración. La impregnación con resina se usa para mejorar la maquinabilidad o reducir la porosidad, y con aceite se emplea para obtener piezas autolubricadas. La impregnación se realiza bañando la pieza ya sinterizada durante varias horas en aceite, para que la porosidad interconectada se vaya rellenando por capilaridad. Se consigue así, tanto incrementar la resistencia de la pieza como eliminar su porosidad residual [8]. Algunas piezas obtenidas con polvos de base aluminio o hierro pueden que requieran de tratamientos térmicos tras ser sinterizadas, que suelen ser los mismos que se emplean en piezas de fundición.

2.1.2. Prensado en caliente

Además de la ruta convencional, se han propuesto una gran variedad de procesos que combinan las distintas etapas para la unión de partículas, (Figura 2.2), entre las que se encuentra el prensado en caliente.

La tecnología actual del prensado en caliente se remonta a 1883, con una patente de Paulin Gay, para la fabricación de herramientas con diamante [9].

Si con la ruta convencional se obtiene un compacto “en verde” tras el prensado y un “compacto final” tras la sinterización en horno, con el prensado en caliente, en un solo paso, se obtiene el compacto final sinterizado, eliminando así una etapa de procesado. El prensado en caliente tiene una principal ventaja muy intuitiva: a mayor temperatura de trabajo, la resistencia de deformación del material en polvo será menor, luego las densificaciones serán

más próximas al 100%. Pueden lograrse, por tanto, densidades casi teóricas, que resultan imposibles prácticamente de alcanzar con otra vía y, además, con valores de presiones no tan elevados, y más atractivos desde el punto de vista industrial. Otra ventaja del prensado en caliente es que algunos tipos de polvo no llegan a consolidarse mediante el prensado en frío tras una sinterización. En cambio, sí lo consiguen con prensado en caliente.

Uno de los inconvenientes del prensado en caliente es que los ritmos de producción suelen ser bajos, al tener que fabricar los compactos de uno en uno. Además, a elevadas temperaturas, puede producirse la no deseada soldadura del polvo en contacto con las paredes de la matriz y el deterioro acelerado de todos los útiles empleados. La expulsión del compacto también puede ser delicada, y hay que considerar el tiempo de enfriamiento, aunque este es bajo normalmente.



Figura 2.2. Diferentes modalidades del prensado en caliente.

A. Prensado isostático en caliente

El *prensado isostático en caliente* (HIP) consiste en una compactación en caliente sujeta a condiciones de presión isostática. Se consiguen condiciones muy próximas a las isostáticas sometiendo a prensado axial en caliente al compacto que se encuentra sumergido en un medio que transmite la presión de forma cuasi-omnidireccional, como puede ser el polvo cerámico. En cambio, las condiciones que son completamente isostáticas necesitan de un fluido para que la presión se transmita en todas las direcciones. Solo si el medio en el que se encuentra sumergido el compacto transmite la presión y, además, no es capaz de penetrar por los canales de los poros abiertos del compacto poroso, será efectiva la presión externa. Es por ello que es necesario sellar los poros, hecho que se consigue mediante una bolsa flexible. Para elevadas temperaturas puede que no sea útil esta solución, siendo una posible

alternativa eliminar la porosidad abierta con una sinterización sin presión, después de aplicar una presión elevada para disminuir la porosidad residual.

B. Prensado uniaxial en caliente

El *prensado uniaxial en caliente* es uno de los métodos pulvimetalúrgicos más antiguos de compactación en caliente. El polvo es colocado en una matriz rígida, que se mantiene a alta temperatura, y mediante unos punzones es compactado (simple o doble efecto).

Para seleccionar las matrices, las cuales han de soportar presiones altas y alta temperatura, se debe tener en cuenta la resistencia y la naturaleza química del polvo en las condiciones en las que se va a realizar el prensado en caliente. El grafito es el material más común utilizado, el cual permite temperaturas de prensado de hasta 2500 °C y presiones de hasta 150 MPa [10, 11].

Las presiones son más bajas para los procedimientos que utilizan una fase líquida, así evitan que el líquido se dirija (exude) hacia la superficie del compacto. Con las técnicas más rápidas se alcanzan unos tiempos de procesado de algunos segundos, variando hasta alcanzar una o varias horas con las técnicas más lentas. Para la fabricación de cierto tipo de materiales cerámicos y de composites de base metálica, un método de fabricación muy a tener en cuenta es el prensado uniaxial en caliente, a pesar de cederle el terreno al prensado isostático en caliente en los últimos tiempos. Esto se debe a sus bajos ritmos de producción, sus limitaciones en las presiones y en que estas no se distribuyen de forma uniforme.

Tal y como se observaba en la Figura 2.2, el calentamiento puede llevarse a cabo de forma directa o indirecta.

Para el prensado en caliente uno de los métodos más simples es aquel en el que se introduce una matriz de material que resista el calor en un horno, tras cargarla con el polvo o mezcla de polvos metálicos. Tras ser calentada, se desplaza a la prensa y el polvo es prensado cuando la matriz aún retiene el calor. Existen varios inconvenientes en este método tan sencillo, y es que, las matrices son pesadas y caras, debido a los bajos ritmos de producción se necesitan de un gran número de ellas, por ser tan pesadas y estar calientes se requieren de sistemas adicionales para su traslado, para calentar las matrices en tiempos que se consideren razonables ha de disponerse de un horno muy potente, etc.

Una técnica que soluciona la mayor parte de los inconvenientes anteriores y que es igualmente simple, es la de calentar simultáneamente a la aplicación de la presión. Esto

puede conseguirse si a la propia matriz se adosa un horno. Se consigue con este método llegar a temperaturas muy próximas a la de fusión del material ya que no se necesita ni trasladar las matrices tan pesadas ni su manipulación. Otra ventaja es que por este motivo las presiones pueden ser más bajas.

Existen muchos tipos de horno; el horno de gas puede ser el más común. Su rapidez en comparación con los hornos eléctricos por radiación y su economía son su ventaja principal.

La matriz, que normalmente es de grafito, puede calentarse con el paso de una corriente eléctrica en la misma dirección del prensado o también en dirección perpendicular a ella, como método alternativo al señalado anteriormente. En este caso es la misma matriz la que actúa como horno, pero hay un problema principal, ya que se requieren de intensidades muy elevadas, y se necesita esperar un tiempo determinado para que el compacto alcance la temperatura que se desea. Si se calienta la matriz por inducción de alta frecuencia, se estaría utilizando un método distinto, aunque también haga uso de corriente eléctrica, pero en este caso, aparecen problemas de medición de la temperatura además de lo caros que son los equipos.

Otra alternativa puede consistir en tratar de conseguir aplicar directamente al polvo el calor, disminuyendo la cantidad de energía térmica puesta en juego y, por tanto, reduciendo el problema de la resistencia de los materiales. Existen dos rutas posibles para llevar esto a cabo: calentamiento por inducción del polvo y por resistencia eléctrica. Ambas rutas necesitan que los polvos sean buenos conductores y, por el contrario, que las matrices sean eléctricamente aislantes.

En la primera ruta, de calentamiento directo del polvo por inducción, han de cumplirse tres requisitos fundamentales para asegurar la viabilidad del procedimiento:

- Los polvos han de ser conductores eléctricos y que hayan conseguido una alta densificación.
- Se necesitan frecuencias con valores del orden de los megahercios para la inducción.
- Las matrices han de ser cerámicas al igual que los punzones.

Así pues, el calentamiento por inducción es posible y se consigue muy rápidamente, pero existen algunos inconvenientes. Puede resultar difícil controlar la temperatura; su medida con pirómetros ópticos solo se puede llevar a cabo si las matrices cerámicas son transparentes. Resulta mecánicamente difícil instalar termopares en la frontera matriz/compacto y de esta forma, el sensor puede medir de forma errónea por la

autoinducción. Lo costosos que son los equipos que se necesitan para conseguir altas frecuencias resulta otro importante inconveniente.

El calentamiento directo del polvo por resistencia eléctrica (o por efecto Joule) consiste en el paso a través del polvo de una corriente eléctrica, mientras se aplica presión de forma simultánea. Los tiempos son extremadamente cortos (del orden de segundos), por este motivo, los métodos que se usan para medir la temperatura convencionalmente y ver cómo se distribuye en el compacto, no pueden utilizarse en este tipo de prensado en caliente. Es por el método de ensayo y error que se aplica a cada material ensayado, mediante el cual se determina la densidad, las propiedades y la microestructura del material final.

Como ventaja de esta técnica es que pueden utilizarse equipos de soldadura por resistencia, los cuales están basados en el mismo principio, lo que supone un menor coste en los equipos.

Sin embargo, se presentan una serie de dificultades:

- La resistencia eléctrica del polvo cambia considerablemente al variar la densidad y la temperatura, al igual que la del compacto. Esto exige un control de la temperatura por medio de sofisticados aparatos electrónicos.
- La distribución de la temperatura en el interior del compacto no es homogénea, debido al enfriamiento que se produce por la pared de la matriz.
- Llega a ser muy compleja la distribución de la corriente dentro del compacto, a no ser que la forma del compacto sea muy simple.

De las técnicas de prensado en caliente, la presente investigación se basa en esta última, el paso directo de una corriente eléctrica es quien se encarga de la sinterización. En el siguiente apartado se describe esta técnica con más detalle.

2.1.3. Las técnicas FAST

Por tecnología FAST (*Field Assisted Sintering Technology*) se entiende cualquier método de consolidación en los que se combinan los campos eléctrico y térmico con la presión mecánica con el objetivo de mejorar la densificación y la unión entre partículas. Los materiales de partida se pueden encontrar en forma de polvo o de compacto en verde (que haya sido compactado previamente). La aplicación de corriente eléctrica tiene como objetivo principal proporcionar la cantidad de calor necesaria, aprovechando la resistencia

eléctrica del material al pasar la corriente. A continuación, se detallan las características de estas técnicas que resultan más significativas:

- El calor no es exclusivamente cedido por la matriz, sino que es generado en el interior del polvo. Este punto es uno de los que distinguen los procesos de prensado en caliente de las técnicas FAST.
- Inicialmente tanto el polvo como la matriz están fríos.
- Las presiones utilizadas pueden ser altas, pero serán inferiores a las presiones que se aplican en el prensado convencional.
- Los tiempos de sinterización son muy cortos, del orden de minutos, segundos o incluso menores. Debido a la elevada velocidad de los periodos de calentamiento y enfriamiento, en muchos casos se pueden realizar al aire, sin que sean necesarias atmósferas protectoras, además de evitar los problemas que se producirían por el crecimiento de tamaño de grano y otras reacciones no deseadas.
- Tras la sinterización el enfriamiento es muy rápido.
- La sinterización puede mejorarse con las corrientes eléctricas por la activación de diversos mecanismos: microdescargas entre las partículas, la eliminación de la capa de óxido superficial, fusiones parciales y la formación del metal en plasma.

Por todas estas características, estas técnicas son muy diferentes a la sinterización convencional, entre ellas hay que destacar su rápida cinética. Por este motivo y porque existen una gran cantidad de variantes, que la mayoría de las modalidades no gozan aún de implantación industrial y su desarrollo, especialmente en el ámbito teórico, no es pleno [11].

A. Principales modalidades

Existe una gran variedad de modalidades de técnicas FAST. La clasificación que más se usa es la que utiliza el tiempo que la corriente eléctrica pasa por el material, aunque otros criterios clasificadores pueden ser la frecuencia, la forma o la intensidad de la corriente.

Se establecen dos grupos con la clasificación según los tiempos de sinterización: FAST rápidas (los tiempos de sinterización son superiores a 0.1 s), y FAST ultrarrápidas (menores a 0.1 s).

Otra forma de clasificar estos procesos es la que distingue, principalmente, entre *Sinterización por Resistencia Eléctrica* (SRE en español, ERS en inglés) y *Consolidación por Descarga Eléctrica* (CDE en español, EDC en inglés), dependiendo de si es un

transformador o mediante un banco de condensadores, quien proporciona la potencia eléctrica. No obstante, son muchas las variantes y se barajan una gran cantidad de nombres hoy en día, entre las que hay que destacar la *Sinterización por Chispas Asistida por Plasma* (SPS en inglés) o la *Sinterización por Pulsos de Corriente Eléctrica* (PECS en inglés).

La técnica de SRE consiste en el paso de una corriente de alta intensidad y baja tensión a través de una columna de polvo, el cual está contenido en una matriz aislante, a la vez que una presión es aplicada para así facilitar compactación. En el caso de la CDE, una gran cantidad de la energía eléctrica del proceso de consolidación se libera durante el primer periodo de tiempo, así la superficie de contacto entre partículas del polvo sufre un rápido calentamiento. La variación de los tiempos característicos durante los que pasa la corriente se produce entre 10^{-1} y 10^{-5} s, y el tiempo de enfriamiento es del orden de unos pocos segundos.

En las técnicas FAST ultrarrápidas la aplicación de corriente eléctrica se combina con la aplicación de altas presiones de compresión (llegando al orden de los GPa). Se utilizan materiales con alto valor de resistencia mecánica y conductividad eléctrica para los electrodos utilizados y para la matriz puede usarse tanto material aislante (alúmina, vidrio, baquelita) como conductor (acero, grafito).

B. Desarrollo histórico

A lo largo del siglo XX, para lograr la sinterización rápida de polvos metálicos, se ha sugerido numerosas veces el uso de la electricidad. El número de patentes publicadas desde 1900, por década, hasta la época actual se muestra en la Figura 2.3, [12, 13].

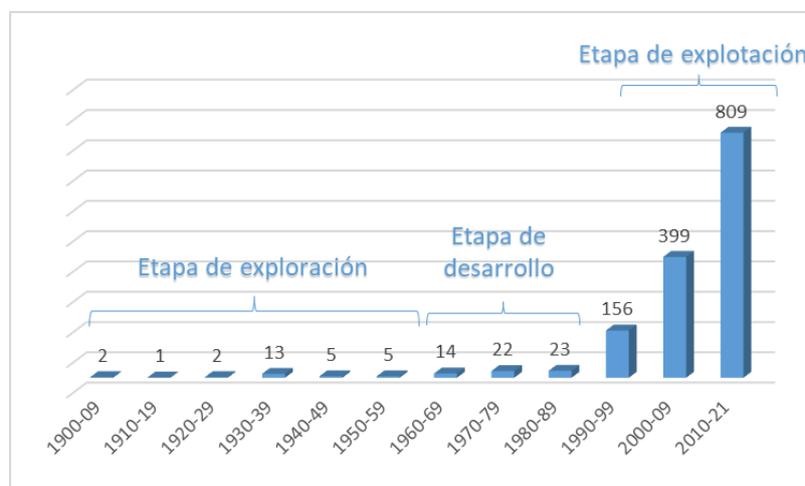


Figura 2.3. Número de patentes de tecnologías FAST desde 1900 hasta 2021, por década.

Como se puede observar, hay un progreso discontinuo, cuyas principales razones fueron la falta de conocimiento de los principios teóricos básicos y de la utilización de los dispositivos disponibles. El rápido crecimiento en las últimas décadas hasta la época actual es resultado de difundirse esta tecnología a nivel mundial, tanto en el sector industrial como en la comunidad científica.

El pionero de la tecnología FAST fue Duval d'Adrian [14-16] en 1922. Sin embargo, es a Bloxam [17, 18] a quien se atribuye la primera patente, publicada en 1906, del proceso de sinterización por resistencia con paso de corriente eléctrica continua. Bloxam realizó en vacío la sinterización, haciendo pasar una corriente eléctrica continua a través del filamento de una lámpara incandescente, sin aplicar ninguna presión sobre la pieza en verde de la que partía. Resultó muy efectivo reducir la capa de óxido por la que se encontraban rodeadas las partículas.

En 1913, Weintraub y Rush [19] patentaron un método nuevo, combinando la aplicación de corriente eléctrica y presión de forma simultánea. El material de partida en forma de polvo estaba contenido en un tubo aislante situado en el interior de un tubo metálico. Un electrodo de grafito ejercía una presión uniaxial, y se aplicaba al dispositivo una corriente continua a alta presión (15 kV) para alcanzar valores superiores de la resistividad del polvo de partida, y después se disminuía (hasta llegar a unos 100-500 V) de forma progresiva durante la consolidación. Se estimó una temperatura de sinterización de alrededor de 2000 °C.

En 1922, Duval D'Adrian [14] desarrolló un método de tres pasos que hizo posible la sinterización eléctrica de polvos que eran eléctricamente aislantes, el cual usó para fabricar crisoles, tubos aislantes, etc. Se trata de compactar previamente el polvo que se encuentra mezclado con un aglomerante, secado y luego es sometido a un calentamiento inicial en un horno convencional, de esta forma, el óxido pasaba a ser conductor eléctrico, listo para el último paso que consistía en su sinterización eléctrica simultáneamente a la aplicación de la presión necesaria. Un método similar fue desarrollado en 1940 por Davis [20] para materiales refractarios, con el objetivo de mejorar la velocidad de sinterización, hasta conseguir que los tiempos de sinterización sean de pocos minutos, y así deja de ser necesaria una cámara de vacío para que el proceso sea efectivo. Fue llevado a cabo con un tubo de sílice que era la matriz, y dos electrodos (que también servían de punzones para aplicar la presión) de acero refrigerados con agua.

En 1933, Taylor [21-23] desarrolló el primer proceso que cabría clasificar propiamente como de *sinterización por resistencia eléctrica*, en el que combinaba una batería de condensadores, transformadores y dispositivos especiales de conexión. Taylor dispuso de un tubo de vidrio, que albergaba el polvo metálico entre dos punzones. La técnica requería que los tiempos de sinterización fuesen inferiores al segundo y las presiones fuesen muy bajas. Taylor demostró la importancia que tenía el que los tiempos de sinterización fuesen muy rápidos para mejorar las propiedades del compacto sinterizado, y prevenir el crecimiento de grano.

A principios de 1930, Sherwood [24-26] patentó un método de producción de piezas porosas que posteriormente se impregnarían en aceite (con fines autolubricantes) basado en sinterización eléctrica. La variación de los tiempos de sinterización era de entre 30 y 120 s y las presiones aplicadas tenían valores comprendidos entre 30 y 300 MPa, bajo una atmósfera inerte.

En 1935, la compañía British Thomson Houston Co, Ltd. [27] patentó un método para fabricar muelas de rectificación, compuestas por una mezcla de diamante, y de WC-Co. Se alcanzó un tiempo de descarga eléctrica de 30 s y una máxima temperatura de sinterización de alrededor de 1300 °C.

En 1937, Kratky [28] planteó un aparato de sinterización basado en la sinterización eléctrica con carga aplicada por impacto, debido a lo demandadas que estaban las herramientas de corte y también las piezas con mucha resistencia al desgaste. Aplicaba una tensión de 4 V y una intensidad de 800 A. En 1940, Engle [29] patentó un método que consiguió minimizar en las piezas fabricadas los gradientes de temperatura y también de densidad, empleando una matriz que rodeaba al sistema y ofrecía adicionalmente un calentamiento por efecto Joule, aplicando entre 3 y 12 V de tensión, y más de 3000 A de intensidad.

Jones [30] sugirió a su vez una máquina de soldadura por puntos para llevar a cabo la sinterización. Cremer [31] en 1944 fue quien aplicó esta idea, a polvos de latón, cobre, bronce y aluminio compactados. Desarrolló un nuevo equipo de FAST ultrarrápido, que consiguió con la adaptación de una máquina de soldadura por puntos, la cual aplicaba pulsos de corriente de 20 kA y valores de presión de hasta 140 MPa. La densidad de corriente que empleaba era de 62 kA·cm⁻², presiones de 70 a 140 MPa y una tensión entre 5 y 20 V, se lograba, en tan solo unos 0.02 o 0.03 s, la sinterización.

Fue Ross [32], el que desarrolló en 1945 el primer equipo automático para sinterizar eléctricamente polvos metálicos, modificando el método de Cremer, basándose en utilizar corrientes y presiones que variaban gradualmente.

Lenel [33] desarrolló unas ideas, en 1955, que hicieron posible aplicar la sinterización eléctrica para consolidar polvos de cobalto, níquel, molibdeno, metales refractarios, zirconio y algunas de sus aleaciones, titanio, carburos cementados y otros Cermets. Utilizó intensidades comprendidas entre 15 y 25 kA, presiones con valores comprendidos entre 70 y 150 MPa y valores de tensión entre 10 y 40 V. Llamó a esta modalidad: sinterización por resistencia eléctrica bajo presión. La matriz que utilizaba era un zuncho metálico partido por la mitad, la cual envolvía un tubo cerámico (de alúmina). Un cilindro de aleación de cobre eran los electrodos y en contacto con el polvo directamente estaba una oblea de metal refractario. Lenel introdujo, además, la significativa novedad de la aplicación de dos trenes de corriente: el primero con un valor de tensión elevado para romper las resistencias de contacto; y, el segundo, disminuyendo la tensión para evitar que el material se funda.

Uno de los muchos trabajos que tuvieron lugar sobre esta técnica de sinterización eléctrica fue la de J.C. Parker en 1968 [34], que empleaba presiones de 10 MPa y valores de densidades de corriente mayores que 150 kA/cm^2 , para consolidar piezas de Fe y Ti. Otro fue el método que K. Okazaki patentó en 1990 [35], por el que fabricó piezas de Ti, Ni y aleaciones de Al, para las cuales aplicaba una tensión mayor a 3 kV, una presión de 10 MPa y una densidad de corriente que superaba los 50 kA/cm^2 . También el método que W. Knoess introdujo en 1996 [36, 37], en el que utilizaba una densidad de corriente de 100 kA/cm^2 y presiones entre 300 y 700 MPa para sinterizar piezas de Fe y Cu.

Se introdujo el uso de nuevas tecnologías con los trabajos de Inoue entre 1966 [38, 39] y 1967 [40], como por ejemplo la utilización de altas y medias frecuencias, o combinaciones de corriente continua y alterna. En 1966, Inoue [38] patentó la sinterización por pulsos de corriente eléctrica, que resulta ser una variante de este método y es más conocida como sinterización por chispas y plasma (*Spark Plasma Sintering, SPS*). Esta técnica utiliza las descargas de chispas eléctricas entre las partículas de polvo para así promover la creación de cuellos de enlace entre las mismas. Una combinación de corriente continua y de corriente alterna con una frecuencia moderadamente pasa a través del polvo, el cual está sometido a bajas presiones. Se concibió esta variante como un proceso más práctico y económico [41, 42] y demostró la gran viabilidad de la sinterización de polvos metálicos y también no metálicos en pequeños intervalos de tiempo (de minutos) [43-48].

Continuando con la línea de investigación desarrollada por Inoue, Boesel [43, 49] experimentó con una presión con valores de 3 y 3.5 MPa que aumentaba hasta los 13 MPa para mejorar la densificación. Este estudio y otros más parecen confirmar que durante el proceso de sinterización el tamaño de grano no cambia apreciablemente.

En 1974, Saito *et al.* [50] comprobaron que los compactos sometidos a *Electric Discharge Sintering/Consolidation* (EDS, EDC) mejoraban mucho su densificación al ser sometidos a una sinterización tradicional en horno posteriormente. Emplearon un condensador de 60 μF cargado hasta 15 kV. Llegaron a la conclusión de que la densificación mejoraba porque la descarga conseguía eliminar de las partículas metálicas las capas de óxido superficiales, como se comprobó en los valores de las resistencias eléctricas que se midieron antes de la descarga (70 Ω a 60 MPa) y después de ella (menor de 0.01 Ω).

Hara y Akechi [51] realizaron un estudio de materiales compactados mediante la disipación de energía eléctrica directamente a través del polvo, en la que se recuperaba la técnica de Lenel de baja tensión e intensidad alta, aunque el tubo de alúmina fue sustituido por mica. Se emplearon para su compactación los siguientes parámetros: de 98 a 127 MPa de presión, de 2 a 5 V de tensión y corrientes alterna y continua entre 0.5 y 3 s. Concluyeron que se requerían más de 98 MPa de presión para conseguir una densificación superior al 96% con polvos de titanio. Comprobaron que la temperatura y la densificación aumentaban y que con el incremento de la potencia mejoraba la resistencia a la tracción.

También desarrollaron las distintas modalidades de sinterización eléctrica los investigadores soviéticos, sobre todo en el terreno experimental [52-54], pero también en el modelado teórico [55-57]. Desafortunadamente, muchos de estos trabajos, están en ruso sin traducir, lo que constituye una limitación para su estudio. G.L. Burenkov *et al.* [58] estudiaron el empleo de materiales alternativos para revestir las matrices destinadas a fabricar carburos cementados de base Cu-Sn. Dichos materiales debían sustituir a los tubos cerámicos tan costosos que empleaba Lenel, y también a las matrices de grafito, empleadas por la gran mayoría del resto de investigadores. Estos materiales se convertían en sustituto excelente, más barato, y con una media de unos 10 ciclos de trabajo. Por desgracia, el material propuesto, un cemento-amianto, hoy día es un material proscrito. Sin embargo, su trabajo da paso a ensayar materiales alternativos como futuras vías de investigación.

La investigación japonesa lidera en la actualidad la investigación sobre la electricidad como vía de sinterización. A finales de 1980, que expiraron las patentes de Inoue, comenzaron a fabricar equipos de sinterización eléctrica con corriente pulsatoria (PECS,

Pulsed Electric Current Sintering) que estaban basados en sus investigaciones [59]. Desde entonces, cada día ha crecido el número de aplicaciones de las técnicas FAST.

En 1990, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd comercializaron nuevos equipos de SPS [60-62], con cargas que llegaban hasta 100 toneladas y con pulsos de corriente con intensidades de valores entre 2-20 kA. En 1996-97 la compañía pasó a llamarse Sumitomo/SPSS e introdujo un nuevo generador de pulso SPS, donde la duración del pulso estaba entre 10 y 500 ms.

Es entonces cuando empezaron a comercializarse diferentes equipos, automatizados incluso, como el sistema túnel que fue patentado en 2002 por Tokita [63] o la primera máquina de SPS de fabricación en serie de piezas metálicas a elevada velocidad que tuvieron un punto de fusión bajo sin necesitar una atmósfera controlada en 2004 [64].

Bauer y Newman en 2008 [65, 66], patentaron un método de sinterización eléctrica que conseguía inhibir el crecimiento de grano durante la sinterización, refrigerando las paredes de la matriz. La principal diferencia era el uso tanto de corriente alterna como de corriente continua, obteniendo así una mayor sinterización del polvo. Se fabricaron piezas de acero, utilizando presiones con valores comprendidos entre 300 y 700 MPa, un valor de tensión aproximada de 7 V y densidades de corriente inferiores a 10 kA/cm², y consiguiendo una densidad relativa final del orden del 97%.

Desde el 2010 la investigación en el campo de la sinterización ha experimentado una gran aceleración y se han desarrollado nuevas tecnologías de sinterización. Una de ellas se conoce como *Flash Sintering* (FS) [67-71]

La técnica de FS es una técnica de sinterización energéticamente eficiente que implica calentamiento por efecto Joule, y que permite densificaciones de materiales en tiempos inferiores a 60 segundos. Consiste en fabricar una pieza en verde con la geometría deseada y densidad homogénea, la cual es después calentada en un horno y sinterizada varios segundos bajo un campo eléctrico aplicado. Fue por primera vez implementada en la Universidad de Colorado en 2010 [67]. Considerando la relación entre tamaño de grano y la cinética de sinterización, se esperaba que con granos finos se consiguiera una muy buena densificación. Los primeros experimentos se llevaron a cabo con corriente continua, llevando al descubrimiento de la técnica FS aplicando campos eléctricos superiores del orden de 10-10² V/cm y posteriormente se utilizó corriente alterna. Teniendo en cuenta una

amplia perspectiva, la FS representa una evolución del proceso patentado por Duval D'Adrian en 1922 [14].

En las últimas décadas, se ha desarrollado y se ha innovado mucho en la técnica SPS. Numerosas investigaciones se han centrado en el desarrollo y mejora de las limitaciones que podía presentar esta técnica al inicio de su desarrollo, que se produjo entre 1980 y 1990. Es así que muchas innovaciones emergieron en 2017, como el uso de nuevas matrices y punzones, como WC/SiC, para aplicar presiones que exceden de 1 GPa, o como punzones deformables si la presión aumenta demasiado [67- 69], que hace se deforme el material, promoviendo la densificación sin el crecimiento de grano.

Digamos, por último, que, si bien, las primeras máquinas FAST no ofrecían datos precisos, ni reproducibles, a partir de 1970 los equipos empezaron a incorporar unidades electrónicas para el seguimiento y control de los parámetros del proceso. La automatización de los equipos ha conseguido que las experiencias tengan una alta repetitividad. En las técnicas FAST más rápidas, sigue siendo complejo controlar algunos parámetros debido a la velocidad de calentamiento alta, y porque este calentamiento es solo sobre las partículas del polvo no sobre el sistema. Bauer y Newman [65, 66], sin embargo, desarrollaron de forma más avanzada, un sistema para los procesos que utilizaban tiempos entre 0.1-1 s, que controlaba la energía suministrada durante el proceso de sinterización a través de una señal de respuesta. En los últimos años, son las modalidades FAST ultrarrápidas las que, precisamente, parecen despertar mayor interés.

Por ello, los avances en modelado y simulación de las técnicas FAST han ido creciendo muchísimo en las últimas décadas. Algunos de los primeros estudios teóricos de las técnicas FAST [57, 58, 75-83] provienen de la URSS, y los avances más recientes se están realizando en la técnica SPS [82-89]. Un modelo teórico unidimensional de la técnica ERS se encuentra en [90].

Debido a las diferencias técnicas entre SPS y ERS principalmente debidas a la conductividad eléctrica de la matriz y a la duración del proceso, muchos de estos avances en SPS no pueden aplicarse a la técnica de ERS. Además, la inexistencia de ecuaciones que describen los comportamientos térmicos, eléctrico y mecánicos de agregados de polvo, hace que la mayoría de los modelos estén incompletos, ignorando aspectos relevantes. La mayoría de los modelos se basan en partículas esféricas con estructura ordenada, que sólo son válidos para niveles pequeños de porosidad. Por otro lado, la presencia de delgadas

capas de óxido rodeando las partículas complican la descripción de las propiedades del agregado de polvo, principalmente las de naturaleza eléctrica.

En 2020, un modelo teórico que describe la técnica SRE [91] ayuda a conocer las variables experimentales inaccesibles dentro del agregado de polvo (temperatura, porosidad y densificación), así como la selección de las condiciones experimentales adecuadas, como intensidad de corriente, tiempo de procesamiento y materiales ideales para la matriz a través del método de elementos finitos.

En la Figura 2.4 se muestra la evolución en la publicación de artículos relacionados con la SRE de las últimas décadas. Se observa un notable crecimiento desde el año 2000 que no ha disminuido en los últimos años.

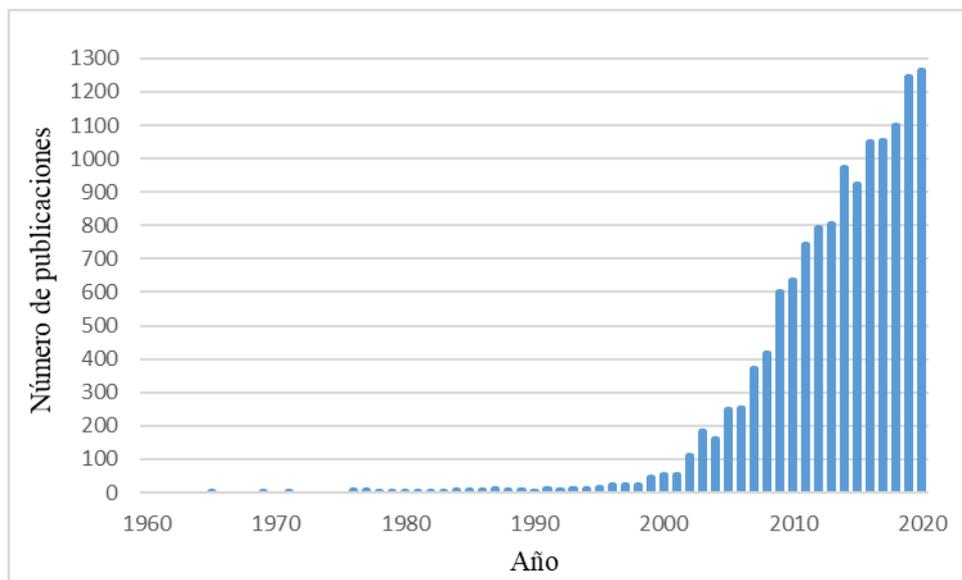


Figura 2.4. Número de publicaciones relacionadas con la SRE.

Anteriormente, ya se comentó que la primera patente de un método de sinterización modificado donde se combinaban la corriente eléctrica y la presión simultáneamente fue en 1913, por Weintraub y Rush [19]. A partir de ahí y hasta el año 2008, se comienzan a publicar artículos de esta técnica en todo el mundo, la mayoría de estos, el 95%, se emitieron desde 1990. Los temas que se tratan en estas publicaciones cubren una amplia gama de propiedades y utilidad de los materiales, aunque mayormente cubren el aspecto funcional de los materiales, incluidas las propiedades magnéticas, termoeléctricas y electrónicas, y las propiedades estructurales y el uso, donde predomina la utilización en herramientas de corte y materiales compuestos [88].

El aumento que se produce en las publicaciones a partir de 1990 se refleja en un aumento en el número de patentes también que se producen a partir de ese año, como también coincide con la Figura 2.3. Este aumento muestra el gran interés y utilización de este método de sinterización en todo el mundo.

El crecimiento mostrado en la gráfica de la Figura 2.4, comienza siendo un crecimiento exponencial y termina siendo lineal. En 2008, por ejemplo, se publican ya casi 400 artículos. Inicialmente, la mayoría de las publicaciones procedían de investigadores japoneses, un reflejo del hecho de que el equipo para la sinterización activada en campo se fabricaba en Japón. Sin embargo, otros países se han vuelto más activos en esta área y el mayor número de publicaciones recientes proviene ahora de China.

En los últimos años, la técnica de SRE ha ido incorporando variaciones técnicas de gran importancia con respecto a la técnica original. Una de ellas es el uso de un equipo de soldadura por resistencia adaptada para este proceso [92, 93]. La SRE implica la aplicación de una corriente alterna de alta intensidad y baja tensión, mientras se aplica simultáneamente presión al polvo. Debido a que los requisitos eléctricos de corriente de baja tensión y alta intensidad se satisfacen por dicho equipo, este puede servir como base para la implementación de la técnica de SRE.

En muchos trabajos recientes [90, 91, 94-101] se aplica con éxito un proceso conceptualmente similar a la SRE a distintos materiales. La modalidad de sinterización por resistencia eléctrica en media frecuencia (SRE-MF) aporta una ventaja adicional: la tecnología de media frecuencia permite el uso de una corriente continua y la disminución del peso y tamaño del núcleo del transformador de soldadura sin perder potencia.

Esta implementación es utilizada en esta investigación, como se detallará en los siguientes capítulos de esta tesis.

2.2. Producción del polvo metálico

Los métodos para producir polvos pueden ser clasificados como: (i) Métodos químicos, (ii) Métodos físicos y (iii) Métodos mecánicos.

Casi todo material puede transformarse en polvo aplicando algunos de estos métodos. El método ha de estar relacionado con la aplicación del producto final, sus propiedades y su estructura.

2.2.1. Métodos Químicos

Pueden distinguirse entre métodos *de reducción* y de *descomposición* química. Los métodos de reducción implican compuestos químicos y pueden llevarse a cabo desde el estado sólido, desde el estado gaseoso o desde una solución acuosa. En cambio, los métodos de descomposición química de compuestos más comunes son la descomposición de hidruros metálicos y de carbonilos metálicos.

2.2.2. Métodos Físicos

Los métodos más extendidos son los métodos *electroquímicos* y la *atomización*.

El método *electroquímico* se usa mucho en la producción de polvo de hierro, berilio, cobre y níquel. Ajustar las condiciones químicas y físicas hace posible que se deposite en forma de escamas el metal en el cátodo. El polvo producido por este método es de alta pureza y excelentes propiedades para su procesado. Esta técnica es costosa debido a que requiere el control y manipulación de muchas variables.

La *atomización* se basa en que se puede formar polvo con cualquier material fundido por pulverización del líquido. Este método permite obtener metales con alta pureza y polvos prealeados directamente del fundido. Esencialmente, se hace pasar a través de un orificio en el fonde del crisol, un líquido, y se incide un chorro de líquido o gas al fundido emergente. Existen diversos modos de lograr la atomización:

- *Atomización con gas*: se usan los gases argón, nitrógeno y aire. La geometría de mezclado externo (fuera de la boquilla), Figura 2.5 (a), se usa para la atomización de metales. En la Figura 2.5 (b), se observa el mezclado interno que usa para materiales líquidos a temperatura ambiente.

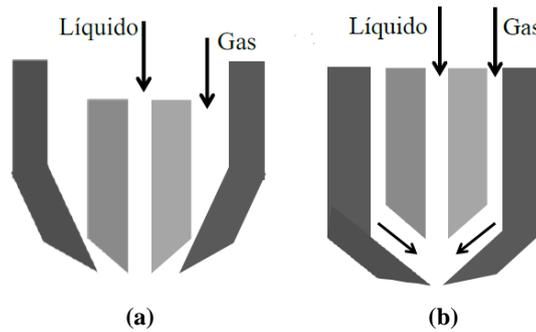


Figura 2.5. Atomizador de gas (a) externo e (b) interno.

- *Atomización con agua*: se fuerza a través de una boquilla un chorro de agua a presión para formar una fase de gotitas dispersas, que terminan impactando contra el chorro de metal. No es apropiada para metales que son altamente reactivos por la formación de óxidos. Se obtienen polvos de forma irregular con superficies rugosas y oxidadas.
- *Atomización por líquido gaseoso*: se atomiza el material fundido con un líquido gaseoso criogénico (argón o nitrógeno) a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, con refrigeración para evitar que suba la temperatura, y que se vaporice el líquido criogénico instantáneamente. Se obtiene polvo esférico, de tamaño medio entre 6 y $125\text{ }\mu\text{m}$, y alta pureza.
- *Atomización centrífuga*: se eyecta el metal fundido desde un contenedor que tiene forma de disco o placa, que gira a gran velocidad como se observa en la Figura 2.6. El material es un electrodo que se encuentra girando mientras es fundido por arco eléctrico. Las partículas obtenidas son lisas y esféricas, de tamaño entre 50 y $400\text{ }\mu\text{m}$.

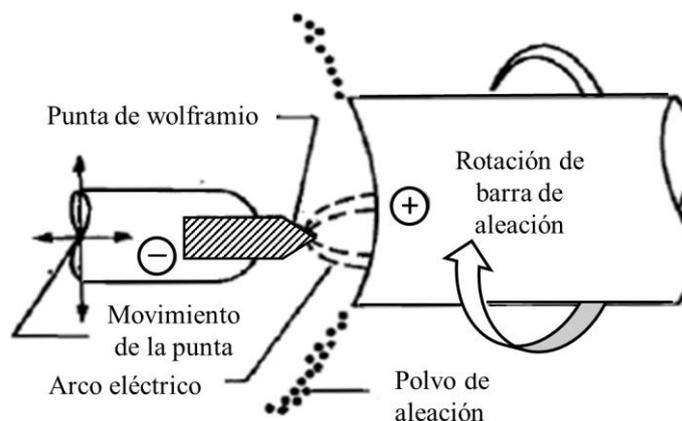


Figura 2.6. Esquema del dispositivo de atomización centrífuga.

- *Atomización en vacío*: Un metal fundido sobresaturado con gas a presión se expone a vacío, por lo que el gas se expande, sale de la solución y provoca la atomización del metal líquido. Los polvos tienen forma esférica y muy alta pureza.

2.2.3. Métodos Mecánicos

Los *métodos mecánicos* se basan en combinar cuatro mecanismos básicos como son: impacto, rozamiento, corte y compresión.

El *aleado mecánico* (AM) es una técnica para procesar polvo en estado sólido en el que un molino de bolas de alta energía se utiliza para producir un polvo metálico con una microestructura determinada.

El aleado mecánico lo desarrolló en 1966 John Benjamin [102, 103] en el laboratorio de la Compañía Internacional del Níquel (INCO, *International Nickel Company*) para producir (para turbinas de gas) superaleaciones de níquel.

A. Fundamentos del Aleado Mecánico

Durante la molienda, se produce un proceso repetitivo de deformación, soldadura en frío, fractura y resoldadura en las partículas de polvo. Se produce una deformación plástica de las partículas de polvo que haya entre las bolas del molino, debido a las altas energías de colisión entre las bolas (Figura 2.7), creándose nuevas superficies, las cuales tienen mucha tendencia a la oxidación, por lo que este proceso debe ser realizado en vacío, en ausencia de aire, o bien en atmósfera de gases inertes.

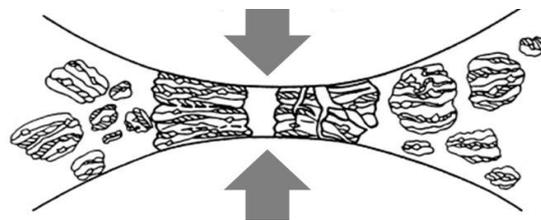


Figura 2.7. Deformación durante el aleado mecánico de las partículas de polvo entre dos bolas.

Al ser dúctil, en una primera etapa, el polvo se deforma y adquiere una forma de escamas o lascas al absorber la energía de impacto de las bolas. A continuación, el continuo choque de las bolas produce que las partículas se suelden unas con otras, aumentando su

tamaño. Durante esta etapa, las partículas llegan a alcanzar tres veces su tamaño original, con una estructura de capas de las diferentes partículas de polvo utilizadas. La deformación continúa, por lo que las partículas empiezan endurecerse por deformación, y se vuelven frágiles después de cierto tiempo, de modo que disminuyen su tamaño ya que comienzan a romperse. Así, se van alternando las etapas de fractura y soldadura que van sucediendo, y se va reduciendo su tamaño con el tiempo. Finalmente, se produce un equilibrio entre la fractura y la soldadura y el tamaño de partícula llega a un estado estacionario (Figura 2.8).

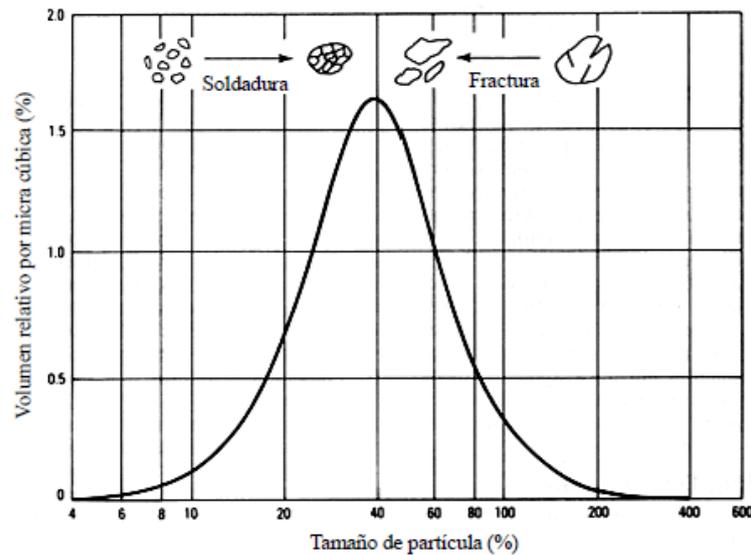


Figura 2.8. Distribución de tamaños de partícula en el aleado mecánico.

Todas las partículas contienen la misma proporción de la mezcla de material de partida en este estado estacionario y alcanzan un nivel de dureza estable (saturación) por la energía de deformación acumulada.

B. Variables del proceso

Es un proceso muy complejo el *aleado mecánico*, con un elevado número de variables a controlar. Por eso es necesario conocer cómo afectan estas variables y así poder adaptar el proceso para conseguir la microestructura y la fase que se desea. Las principales variables son: el tipo de molino, el tipo de molienda, el recipiente y las bolas de molienda, la relación de carga, velocidad y tiempo de molienda, la temperatura y la atmósfera de la molienda.

▪ Tipos de molinos

La característica principal que diferencia un molino de otro es la energía que se transmite al polvo en cada impacto. También la cantidad de material, y también las condiciones de molienda que durante el proceso se puedan controlar, son factores determinantes.

Actualmente, existen numerosos tipos de molinos, aunque entre los más conocidos se encuentran:

- a) *Molinos de bolas*: Las bolas y el polvo se introducen, en un molino de bolas, en un tambor que gira alrededor de un eje horizontal. Existe un límite para el valor de la velocidad de rotación en el que se igualan la la fuerza debida a la gravedad y la fuerza centrífuga, en la cual ya no se produce proceso de molienda. En un molino vertical, como el *attritor*, la vasija se coloca estacionaria y verticalmente (Figura 2.9). En ella se introducen las bolas, los polvos y un eje sobre el que se montan unas palas, que agitan la carga del molino cuando el eje gira.

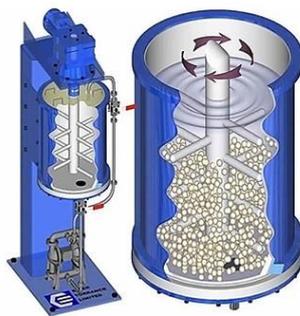


Figura 2.9. Esquema de un molino vertical de bolas tipo *attritor*.

- b) *Molinos vibratorios*: los molinos vibratorios son molinos de alta energía, como son los molinos SPEX como el de la Figura 2.10, que contienen un vial por donde son introducidos el polvo y las bolas. La agitación del molino se produce en las tres dimensiones del espacio. Este tipo de molino procesa pequeñas cantidades de polvo (10-20 g) y las fuerzas de impacto son muy grandes.

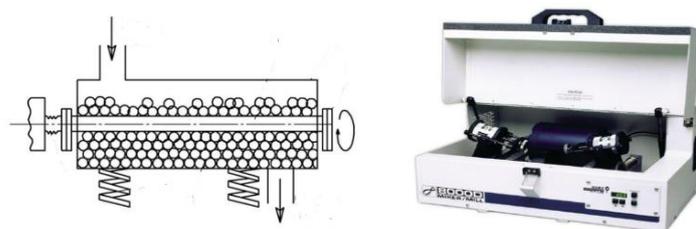


Figura 2.10. Molino vibratorio SPEX.

- c) *Molinos planetarios*: son molinos menos energéticos que los anteriores y su nombre es debido al movimiento que describe la vasija, el cual es análogo al de los planetas. Disponen de una plataforma que gira y sobre la que se montan varias vasijas, y durante la molienda esta gira en un sentido a la vez que las vasijas giran sobre su propio eje en sentido opuesto. La Figura 2.11 (a) muestra una imagen de las vasijas del molino, mientras que la Figura 2.11 (b) y Figura 2.11 (c) muestran un esquema de su funcionamiento. La cantidad de material que pueden procesar se encuentra entre la del molino SPEX y el *attritor*.

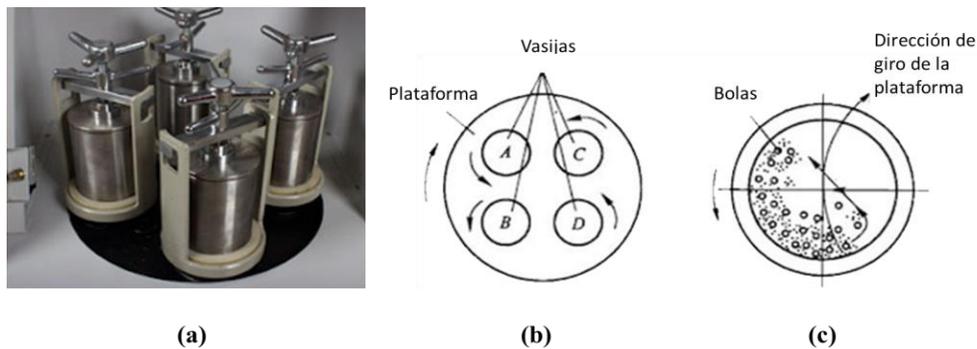


Figura 2.11. Ejemplo de molino planetario.

▪ Tipos de molienda

La molienda se puede realizar en medio líquido (molienda húmeda) o en seco. La molienda húmeda necesita menos energía que la molienda en seco, y hace que los equipos no se calienten tanto, sin embargo, produce un mayor desgaste del equipo y de las bolas. Otra desventaja de la molienda húmeda es la mayor contaminación del polvo, es por esto, por lo que la mayoría de las moliendas se realizan en seco [102,104].

▪ Recipiente y bolas de molienda

Tanto el material de las bolas y la vasija como el acabado de la pared interna de la misma son importantes de cara a la contaminación del polvo molido. Los materiales más usuales son acero de herramienta, acero endurecido, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable y WC-Co. Lo óptimo es usar el mismo tipo para las bolas y para la vasija.

Un factor importante para determinar las características del polvo final tras la molienda es el tamaño de las bolas [105]. Normalmente se utilizan bolas de un solo tipo, aunque se sabe que usar bolas de distinto tamaño permite aleatorizar su movimiento [106] y conseguir energías de colisión mayores [107].

- Relación de carga

Es la razón entre la masa de las bolas y la del polvo introducido. Este parámetro permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo y el tiempo que se necesita para que la molienda se complete. Así, un mayor valor de la relación de carga acorta el tiempo de molienda [108].

- Carga total del molino

Durante la molienda, la capacidad de aleado de las partículas de polvo es determinada por la carga total del molino. Una excesiva carga reduce el recorrido que realizan las bolas y produce una disminución de la energía de impacto. Sin embargo, si la carga se reduce, sería muy baja la tasa de producción de polvo. Así la carga suele estar en torno al 50% del volumen de la vasija.

- Agente controlador del proceso (ACP)

Se conoce también como lubricante o surfactante y se añade antes de la molienda a la mezcla de polvos, teniendo una gran influencia en el polvo resultante [109-112]. El ACP es absorbido durante la molienda en la superficie de las partículas evitando que se aglomeren y la soldadura fría entre ellas.

Los ACPs pueden ser líquidos, gases o sólidos, siendo el ácido esteárico, etanol, hexeno y metanol algunos de los más importantes. Aun así, los compuestos orgánicos son los más usados, ya que durante la molienda se descomponen y se incorporan a los polvos en forma de inclusiones o dispersoides. La cantidad de dichos compuestos puede variar mucho, aunque normalmente suele situarse entre 1-5% de la masa de polvo total.

- Velocidad de molienda

Una mayor velocidad de giro conlleva una energía de molienda mayor. Sin embargo, la velocidad tiene limitaciones, bien por la temperatura alcanzada en el proceso, o bien por el tipo de molino empleado. Por ello, a veces, se requieren elevadas velocidades para incrementar la temperatura y activar procesos de difusión.

- Tiempo de molienda

El tiempo de molienda depende de parámetros como pueden ser la relación de carga, la velocidad del molino y la temperatura, aunque la velocidad es de las que tiene mayor influencia. Hay que tener en cuenta que un tiempo de molienda mayor de lo necesario puede producir contaminación y fases no deseadas.

- Temperatura

La temperatura permite alcanzar energías de activación de procesos de difusión para que se formen fases durante el proceso de aleado mecánico. También depende de la energía cinética de las bolas. Si es elevada la temperatura que se genera, la movilidad y la difusividad atómica es mayor, dando lugar a fases estables. Si en cambio la temperatura es baja, los procesos de recristalización serán más difíciles de que se produzcan, pudiendo obtenerse fases amorfas o nanocristalinas.

- Atmósfera de molienda

El proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte, para evitar la contaminación de los polvos. Normalmente se usa helio o argón, pero en ocasiones se introduce un gas determinado con el fin de que reaccione con el material [113].

2.3. Cristalinidad en metales

2.3.1. Metales cristalinos

Un *material cristalino* es aquel en el que sus átomos adquieren una posición repetitiva o periódica en las tres dimensiones del espacio, a lo largo de muchas distancias atómicas, existiendo un orden de largo alcance. Cada átomo está enlazado con sus átomos más próximos. Los materiales metálicos, muchos cerámicos y ciertos poliméricos adquieren estructura cristalina en condiciones normales de solidificación.

En los metales cristalinos, el enlace químico es de tipo metálico y es no direccional. Por tanto, no existen restricciones en la posición y número de átomos vecinos. La disposición de sus átomos se puede clasificar en los sistemas cristalinos básicos [114], cristalizando en una de las tres estructuras cristalinas que se mencionan a continuación [115]: cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el interior (bcc) o hexagonal compacta (hcp). Algunos metales pueden tener varias estructuras cristalinas, como le pasa al hierro (el cual tiene estructura bcc y fcc), denominándose *polimorfismo* o *alotropía* si ocurre en un metal sólido elemental.

La mayor parte de los metales tienen una microestructura que está formada por granos. Un grano es una porción del material donde el orden atómico es idéntico y se repite, pero la

orientación cristalina de cada grano es diferente, y se observa en la microestructura un *límite de grano* que separa los granos que están desorientados.

Los materiales cristalinos se pueden clasificar también según los límites de grano, de forma que si un material no presenta límites de grano se considera un monocristal, sin embargo, los sólidos cristalinos en su gran mayoría son un conjunto de muchos cristales pequeños o granos que tienen entre ellos distinta orientación (policristalinos).

En el ordenamiento atómico existen muchas imperfecciones, que pueden ser clasificadas en: defectos puntuales (vacantes, defectos sustitucionales, defectos, defecto Schottky, defecto Frenkel), defectos lineales (las dislocaciones) o defectos superficiales (límites de grano, defectos de apilamiento o empaquetamiento, macla).

2.3.2. Metales amorfos

Los materiales cristalinos tienen imperfecciones en su red. Cuando es muy elevado el número de imperfecciones, el sólido ya no se considera cristalino, puesto que no es de largo alcance el orden que tiene. Es lo que se considera material *vítreo* o *amorfo* [115]. Un metal vítreo puede formarse a partir del estado líquido o gaseoso por subenfriamiento muy rápido [102], a temperaturas muy inferiores a la de solidificación, de forma que el fenómeno de nucleación queda inhibido [114]. Un metal amorfo, a diferencia del metal vítreo, se forma en estado sólido, y no tiene ningún tipo de orden. No se puede hablar de un material perfectamente amorfo, al igual que de un material perfectamente cristalino, ya que no existe la estructura perfectamente aleatoria, y la diferencia es la ordenación de las partículas a corto alcance. Al igual que muchos metales presentan polimorfismo, definido como la capacidad de adoptar distintas formas cristalinas, análogamente también es posible que una sustancia sea capaz de coexistir en varias modificaciones amorfas diferentes (*poliamorfismo*).

La amorfización da lugar a mayores durezas y resistencias mecánicas, facilidad de magnetización, así como a una considerable resistencia eléctrica. Además, en materiales amorfos, la resistencia a la corrosión se mejora a medida que se incrementa la homogeneización estructural (se tiende a la cristalinidad) [116].

Se ha estudiado durante mucho tiempo la estructura de las aleaciones amorfas, provocadas por los intersticios entre los átomos desordenados. La distribución de estos

intersticios es importante para estudiar tanto los defectos como la inhomogeneidad estructural del material.

La estructura de las aleaciones amorfas, pueden describirse por los tres modelos clásicos de los sólidos amorfos, que son: el *modelo de Zachariasen*, aplicable a cristales covalentes, el *modelo de Bernal*, aplicable a cristales metálicos, y el *modelo de Flory*, aplicable a cristales poliméricos. De estos tres, en esta tesis solo interesa el modelo de Bernal, por ser el único dirigido a materiales metálicos.

El modelo de Bernal (también conocido como *Random close packing model* o *Dense random packed model*) [117-119] describe el tipo y el tamaño de los intersticios en las estructuras amorfas. El modelo lo introdujo en 1959 el cristalógrafo británico J.D. Bernal como un modelo adecuado para los vidrios metálicos. Se considera un líquido como un conjunto homogéneo, coherente e irregular de átomos que no tienen intersticios del tamaño suficiente para albergar otro átomo. Bernal utilizó plastilina para las bolas de los modelos, colocando en un recipiente de goma una gran cantidad de bolas, a distintas presiones, y descubrió que estas bolas formaban poliedros de diferentes formas, poliedros de Voronoi en líquidos y vidrios. Se formaron algunos dodecaedros, pero la mayoría de los poliedros formados tenían muchos pentágonos, como se puede observar en la Figura 2.12. Además de utilizar un gran conjunto de bolas, Bernal contó con la ayuda de simulación por ordenador, y propuso un modelo que era válido para líquidos y vidrios. La ocupación de espacio de bolas es $63.66 \pm 0.004 \%$ [120], este valor es menor que el de la máxima fracción de empaquetamiento volumétrico (74.05 %). En un poliedro de Voronoi, el número medio de caras es de 14.251 y el de aristas en una cara es de 5.158, valor que se acerca a la cantidad de un pentágono. Este modelo se ha perfeccionado posteriormente por otros científicos.

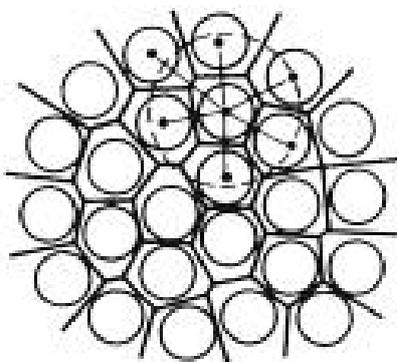


Figura 2.12. Proyección de poliedros de Voronoi alrededor de átomos empaquetados aleatoriamente en un líquido monoatómico, con número de coordinación 5.5.

Los intersticios también caracterizan las estructuras amorfas, en función de la disposición de los átomos que rodean. Los centros de los átomos adyacentes a cada intersticio definen los vértices de un poliedro. El tamaño del intersticio es la distancia mínima del vértice al centro del poliedro, en unidades de diámetro atómico (suponiéndolo esférico). Los intersticios grandes con radio $r \geq 0.6 \cdot r_a$ (donde r_a es el radio atómico) [121] pueden llegar a tener un papel muy importante en la difusión de vacantes en los metales amorfos, ya que estos pueden ser ocupados por un átomo vecino. Por otro lado, en un sólido metálico que no es completamente cristalino, los poliedros no tienen una disposición repetitiva presentando una forma irregular.

2.3.3. Requisitos para obtener aleaciones no cristalinas

Se pueden obtener aleaciones amorfas o vítreas mediante distintas técnicas, como el aleado mecánico, el enfriamiento rápido, etc. Para ello, los metales han de tener unas propiedades que pueden evaluarse sobre la base de ciertas variables, como son la temperatura de fusión o la de transición vítrea, a partir de las cuales se puede medir la capacidad del material para poder llegar al estado amorfo.

En un sólido, la formación de un estado amorfo se relaciona con una alta densidad de dislocaciones. A mayor densidad, la difusión en torno a la línea de la dislocación se hace bastante grande [122]. Esta movilidad atómica alta, junto con las también altas energía interna y densidad de dislocaciones, favorece la formación de una fase amorfa.

En los polvos amorfos que son fabricados mediante aleado mecánico existen distintos factores que dificultan el crecimiento de las fases cristalinas, permitiendo alcanzar una gran *capacidad de formación amorfa* y *alta estabilidad térmica* [123-128]:

- tamaños atómicos muy diferentes de los elementos constituyentes
- elementos principales con gran afinidad química
- elementos principales con dificultad de redistribución (baja difusión)
- valor absoluto del calor de mezcla, ΔH_m , negativo y grande.

Los indicadores de capacidad de formación amorfa [129-134] más usados son:

- alta temperatura de transición vítrea reducida, propuesta por Turnbull [135, 136].
- amplia región de líquido subenfriado, $\Delta T_x = T_x - T_g > 20$ K, siendo T_x la temperatura de cristalización y T_g la temperatura de transición vítrea.

A. Temperatura de transición vítrea reducida (T_{rg})

La *temperatura de transición vítrea reducida* se define como el cociente entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la de fusión T_m del material.

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.1)$$

Cuanto más cercano esté el valor de la temperatura de transición vítrea reducida a 1, más próximas estarán T_g y T_m , y la tendencia a formar fase amorfa de la aleación será mayor [135, 137].

B. Región de líquido subenfriado (ΔT_x)

La región de líquido subenfriado (ΔT_x) es el rango de temperaturas que existe entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la de cristalización (T_x), Figura 2.13. El nivel de energía que tiene la fase líquida subenfriada es más alto que el que tiene la fase amorfa porque se necesita cierta cantidad de energía ΔH_{max} para que los átomos se coloquen en las posiciones con orden de corto alcance, propia de la región de líquido subenfriado.

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (2.2)$$

$$\Delta H_{max} = -RT_g \ln(1 + \alpha) \quad (2.3)$$

donde α es el denominado *parámetro de estabilización* y R es la constante de los gases.

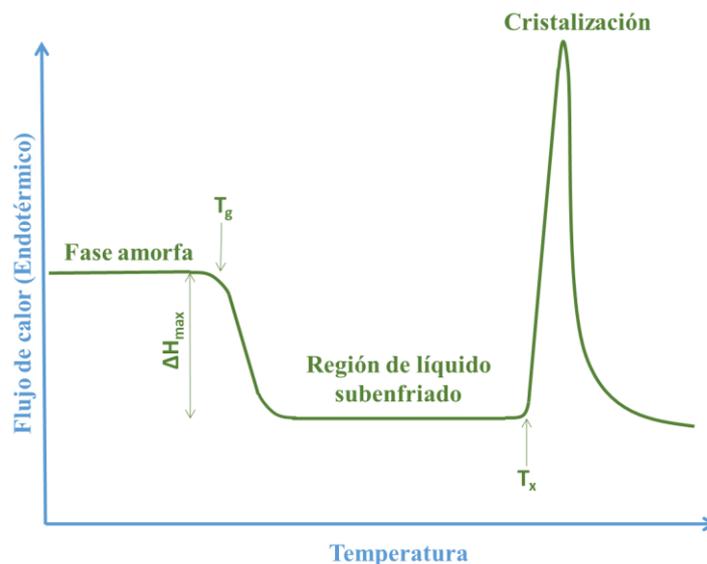


Figura 2.13. Esquema de un estudio mediante DSC de un proceso de calentamiento para aleaciones amorfas [138].

Un valor elevado de ΔT_x se traduce a un aumento de la estabilidad del estado amorfo respecto del estado cristalino. Por ello, la tendencia a la amorfización es mejor. Además, favorece la posibilidad de una preparación masiva de productos amorfos, que pueden ser obtenidos por consolidación de polvos metálicos amorfos, precisamente en este intervalo de temperatura ΔT_x .

2.3.4. Materiales nanocristalinos

Los materiales nanocristalinos que se obtienen a partir de la cristalización controlada de aleaciones amorfas, son materiales que ya se utilizan en muchas empresas de transformadores, debido a que tienen mejores propiedades que su precursor amorfo.

Los materiales nanocristalinos [139, 140] tienen cristales de tamaño típico aproximado entre 10 y 20 nm. Los materiales nanocristalinos de base hierro pueden contener además Si, B, Cu, Mo y Nb, que combinan altas densidades de flujo de saturación con las pérdidas bajas a elevada frecuencia.

Los materiales nanocristalinos son muy estables para un gran rango de temperaturas, lo que resulta bastante atractivo comparándolos con la metaestabilidad de los materiales amorfos, y su alta permeabilidad relativa los hace adecuados para aplicaciones en transformadores eléctricos. En algunos casos, los materiales cristalinos son más utilizados incluso que las ferritas.

La capacidad de formación de vidrio se denomina GFA (*Glass Forming Ability*), y la de formación de fase amorfa, AFA (*Amorphous Forming Ability*). Además, para explicar algunas diferencias y propiedades que tiene el aleado mecánico sobre la influencia de estos indicadores para conseguir materiales amorfos y nanocristalinos, también es necesario conocer el rango de formación de vidrio, denominado GFR (*Glass Forming Range*).

La GFA de un sistema se determina a partir de un proceso de formación de fases vítreas a partir del estado líquido y de fases cristalinas más estables [129, 141, 142]. Este indicador es clave para desarrollar nuevos materiales no-cristalinos con mejores propiedades y mayores aplicaciones.

Siempre se han estudiado variables como la composición [129], velocidad de crecimiento del cristal [143], velocidad de nucleación, diagramas de fase, modelos estructurales, distribución de tamaño atómico [117, 144, 145], aleantes en pequeña cantidad

[141, 146], entre otras, para determinar si las aleaciones pueden ser vitrificadas. Sin embargo, aplicar estos criterios para predecir la GFA en aleaciones es complicado.

El GFR de una aleación se puede deducir experimentalmente observando los picos anchos en el diagrama de difracción de rayos X, pero no se demuestra que el material realmente sea amorfo. Es más seguro la medición de la temperatura de cristalización [147], campo coercitivo o saturación de magnetización [148]. De esta forma, si estas propiedades se representan frente a la composición de la aleación, un cambio brusco de esta curva indica que existe fase amorfa.

La formación de estructura amorfa o vítrea en una aleación depende en gran medida de su composición, además el GFR varía para distintos tipos de fabricación. Por ejemplo, por enfriamiento rápido, la preparación de productos amorfos está limitada a composiciones cerca del eutéctico, donde puede haber subenfriamiento sin nucleación de fases cristalinas. Las impurezas del metal fundido también reducen la formación de fase amorfa. Mediante aleado mecánico puede formarse fase amorfa en estado sólido y se puede consolidar por encima de la temperatura de transición vítrea sin que deje de ser amorfa, para ello, la aleación debe tener una gran región de líquido subenfriado [149-151], pero se pueden superar las limitaciones que tiene el enfriamiento rápido de la cercanía del eutéctico.

En el aleado mecánico existen unos factores [126, 128, 132, 133] que son determinantes para impedir el crecimiento de fases cristalinas, (alta AFA y región de líquido subenfriado): (i) grandes diferencias de tamaños atómicos de los aleantes, (ii) bajo coeficiente de difusión y (iii) calor de mezcla negativo y alto. Además, otros factores que hacen que mejore el AFA en el aleado mecánico [102, 104] son: (iv) altas velocidades de molienda, (v) una relación de carga de bolas elevada, (vi) una temperatura baja de molienda y (vii) la presencia de varios elementos y poca contaminación.

La disposición atómica también influye en las propiedades de los materiales no-cristalinos, ya que átomos como Ni y Co prefieren tener átomos vecinos de P y Si, y átomos de Fe prefieren tener átomos de B como vecinos. Por ello, hay que conocer el papel de cada átomo constituyente. Para el Fe, los átomos de B y Si, son elementos pequeños añadidos, que aumentan la GFA de la aleación.

En 1988, investigadores de la Hitachi Metals (Yoshizawa et al. 1988) [152] descubrieron un nuevo tipo de material con propiedades magnéticas blandas mejores que las que tienen los vidrios metálicos. Se trata de sistemas con estructuras nanocristalinas que

se obtienen a partir de la cristalización controlada de aleaciones amorfas, con granos del tamaño ya mencionado, entre 10 y 20 nm, inmersos en una matriz amorfa. Estos nuevos materiales nanocristalinos mejoran las propiedades de su precursor amorfo. Si por aleado mecánico se consigue obtener un material que disponga de dos fases, una nanocristalina dentro de otra fase amorfa (rica en Fe), debido al valor negativo de la magnetostricción de la fase cristalina y del positivo de la fase amorfa, se logran valores prácticamente despreciables. Por tanto, se produciría una mayor magnetización de saturación y una baja fuerza coercitiva.

En los vidrios metálicos no existe la anisotropía magnetocristalina que proviene de la estructura ordenada que poseen los materiales cristalinos. El desorden atómico de su estructura lleva aparejado la inexistencia de límites de grano (los principales obstáculos que entorpecen el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos). Los materiales ferromagnéticos amorfos por la ausencia de límites de grano, presentan ciclos de histéresis muy estrechos y productos de energía muy bajos (coercitividad muy bajas), lo que los convierte en materiales muy blandos [153, 154].

Sin embargo, en los materiales nanocristalinos, los cristales son tan pequeños que la anisotropía magnetocristalina los toma como si no estuvieran, no considerándolos, por lo que se comportan como un amorfo, pero con otras dos ventajas. Por un lado, al tener cristales, aunque sean pequeños, aumentan la imanación de saturación y, por otro lado, se consigue ese valor casi despreciable de la magnetostricción global entre fases cristalina y amorfa. Esto se traduce en que se produce un efecto de compensación de la constante de magnetostricción entre las dos fases, cristalina y amorfa (de signos opuestos) y, por otra parte, la anisotropía magnetocristalina se promedia macroscópicamente [153-155].

El hecho de que un material con tamaño de grano (cristalita) extremadamente fino conduzca a buenas propiedades magnéticas puede resultar sorprendente, ya que en las aleaciones magnéticas blandas convencionales la coercitividad aumenta con la disminución del tamaño de grano D (es la denominada ley $1/D$ de De Mager [156]). Sin embargo, cuando el tamaño de grano se reduce por debajo de 100 nm, gobierna la denominada ley D^6 de Herzer, de acuerdo con la cual la coercitividad disminuye al hacerlo el tamaño de grano, lo que permite obtener excelentes propiedades magnéticas blandas en el entorno de los 20 nm [156] (Figura 2.14).

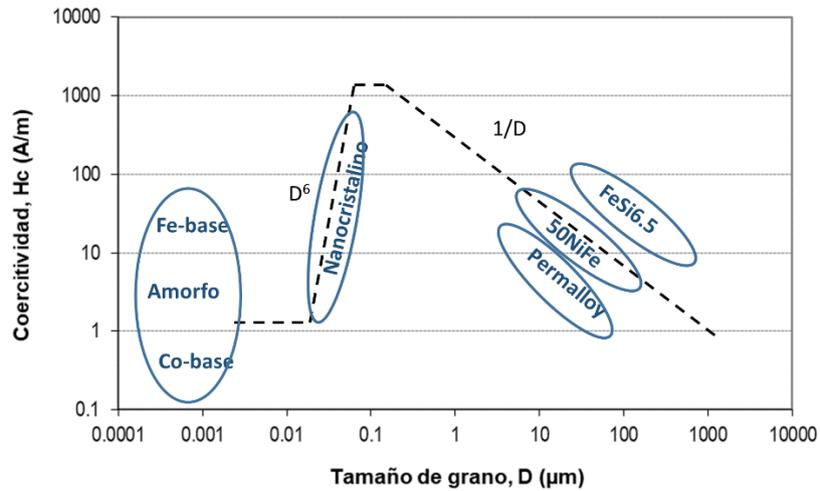


Figura 2.14. Coercitividad magnética frente al tamaño de grano medio del material.

Por el contrario, como se muestra en la Figura 2.15, la resistividad eléctrica no sufre este cambio de tendencias. De acuerdo con la teoría de dispersión de electrones, la resistividad eléctrica resulta ser inversamente proporcional al tamaño de grano [157]. Esto es, siempre que se reduzca el tamaño de grano la resistividad se incrementa, lo que, en aplicaciones magnéticas resulta beneficioso, pues se traduce en una minimización de las pérdidas energéticas de Foucault. Igualmente, en los amorfos, el tremendo desorden atómico interno hace aumentar la resistividad eléctrica del material (aproximadamente un orden de magnitud más elevada que la aleación policristalina convencional de idéntica composición).

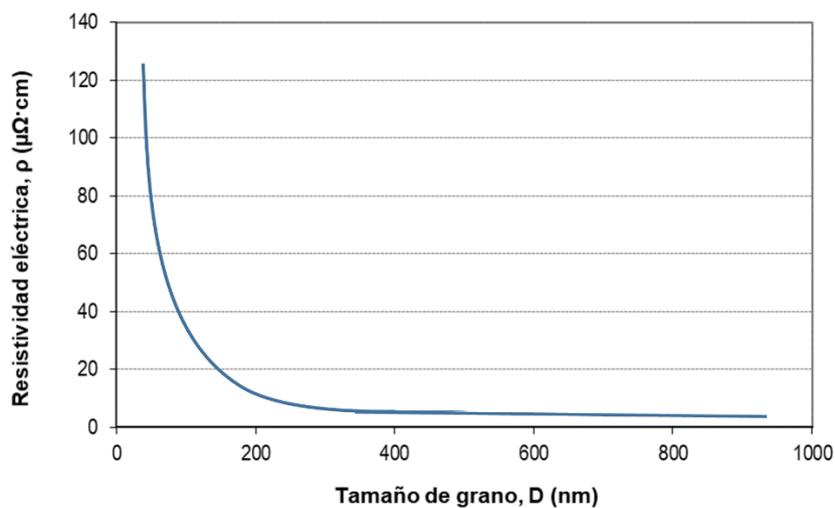


Figura 2.15. Resistividad eléctrica frente al tamaño de grano medio del material.

Por tanto, los materiales amorfos o nanocristalinos con grano suficientemente pequeño (por debajo de 20 nm) pueden exhibir una apreciadísima conjunción de propiedades: por un lado, el material resulta extraordinariamente blando desde el punto de vista magnético, por otro, eléctricamente muy resistivo lo que minimiza el desarrollo de corrientes de Foucault, incluso a frecuencias medias. En resumen, un material así constituye el material ideal para las aplicaciones destinadas a núcleos de transformadores eléctricos, motores eléctricos y demás piezas polares.

Por todo ello, el empleo de metales amorfos o nanocristalinos en los núcleos de motores o transformadores eléctricos redundará en un funcionamiento más eficiente. Aunando los ahorros derivados del mejor comportamiento magnético y de la reducción considerable de las corrientes de Foucault, se ha estimado que, si se reemplazaran con materiales amorfos, todos los núcleos de los transformadores de distribución de energía actuales, se reducirían las pérdidas de energía en 75% [158].

2.4. Amorfización de materiales metálicos

Para conseguir una aleación amorfa con las propiedades deseadas y una capacidad de formación vítrea amplia, es muy importante hacer una buena elección del sistema metálico y sus componentes, así como del proceso de fabricación, ya que este puede mejorar sus propiedades e incrementar la capacidad de formación vítrea. Los métodos más usados para producir metales amorfos se describen a continuación, detallándose con más detalle el aleado mecánico, por ser el empleado en esta investigación.

La energía libre de Gibbs [102,134] de fases cristalinas en equilibrio (G_i) tiende a ser la más baja posible, más aún que la correspondiente a una fase amorfa (G_a).

El estado amorfo a temperaturas inferiores a la de fusión es un estado metaestable y, por tanto, no puede producirse la transformación de metal cristalino a metal amorfo de forma espontánea. Esto quiere decir que para que se forme un metal amorfo hay que llevarlo antes a un estado cristalino fuera de equilibrio, creándose así un estado inicial cristalino de alta energía libre (G_c). Este estado puede ser una fase intermetálica cristalina, una fase intermetálica desordenada por defectos de red, una fase metaestable lejos del equilibrio, o dos o más fases de metales cristalinos elementales [103]. Como se puede observar en la Figura 2.16, la energía libre de estado inicial disminuirá para formar fase amorfa o para

formar una fase cristalina de equilibrio, con una dependencia cinética del tiempo de transformación.

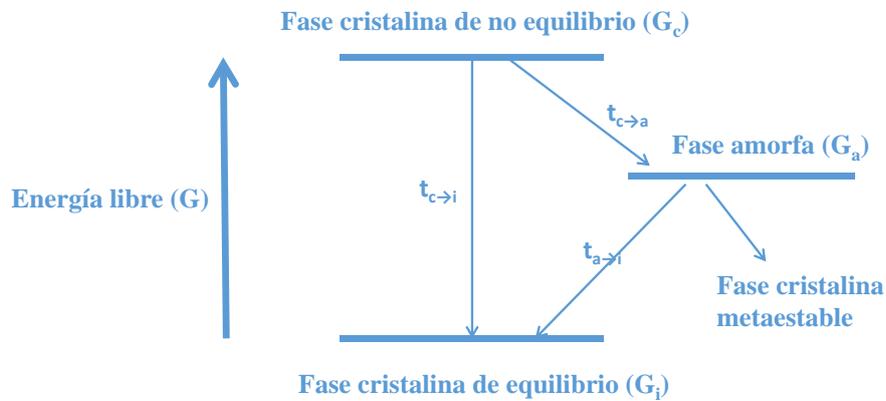


Figura 2.16. Esquema de transformaciones amorfas-cristalinas en función de la energía libre y tiempo de transformación.

Si se denomina $t_{i \rightarrow j}$ al tiempo de la transformación, para que pueda producirse la transformación a fase amorfa y no hacia una fase cristalina de equilibrio, debe cumplirse que $t_{c \rightarrow a} \ll t_{c \rightarrow i}$ y que $t_{c \rightarrow a} \ll t_{a \rightarrow i}$. Básicamente, la amorfización en estado sólido se debe realizar por debajo de la temperatura a la cual el material amorfo cristalizaría, T_x [159].

A continuación, se describen algunos de los principales métodos de obtención de metales amorfos.

2.4.1. Electrodeposición

Se trata de un recubrimiento superficial con un material amorfo mediante técnicas electrolíticas. Los cationes del metal que se encuentran en el electrolito se depositan en la superficie del conductor, creando este recubrimiento (Figura 2.17).

Mediante una corriente eléctrica se reducen los cationes del electrolito y precipitan en la superficie del cátodo, formándose un recubrimiento muy fino [160, 161]. Es comúnmente utilizada en materiales ferromagnéticos y las propiedades que se obtiene con ellos son similares a las que se obtienen por técnicas de enfriamiento rápido.

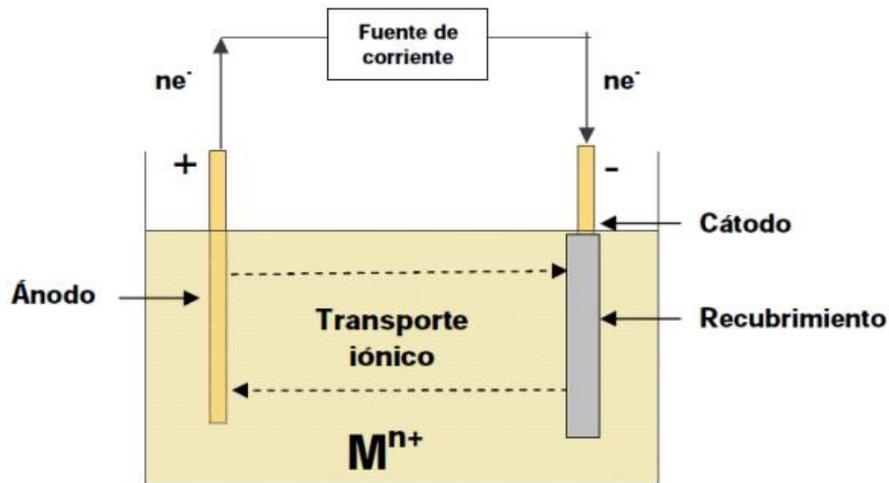


Figura 2.17. Representación del proceso de electrodeposición.

2.4.2. Enfriamiento rápido (RSP)

Es una de las técnicas más usadas para producir metales vítreos [162, 163]. Si la solidificación desde líquido con respecto a la cristalización de los metales es más rápida, puede formarse una estructura vítrea. En esta técnica, la velocidad de enfriamiento se encuentra entre 10^5 y 10^6 K/s.

Hay tres tipos en los que se pueden englobar las técnicas de solidificación rápida:

- Solidificación rápida sobre una superficie por chorro continuo sobre una rueda, por goteo o por chorro continuo en un líquido, obteniendo laminillas, cintas o hilos respectivamente. Las dimensiones del sólido han de ser pequeñas para que las velocidades sean altas (una cinta, por ejemplo, apenas supera 20 μm de espesor y 100 mm de ancho).
- Solidificación fragmentada del líquido en forma de gotas en el seno de un gas protector. Una fuerza centrífuga es la encargada de fragmentar el fundido, o también la fragmentación puede conseguirse mediante la acción de un chorro de gas, o también a través de un simple goteo y su proyección sobre el gas.
- Condensación sobre una superficie previamente enfriada de un vapor.

Los principales objetivos de esta solidificación tan rápida consisten en la obtención de unas características determinadas en los materiales como pueden ser la alta homogeneidad, pudiéndose con ello reducir los efectos perjudiciales asociados a la anisotropía, tamaño de

grano muy fino, o mayor sobresaturación inducida, obteniéndose aleaciones con baja solubilidad y estructura vítrea o amorfa.

Esta técnica depende mucho de la composición de la aleación, y el aspecto que presentan los diagramas de equilibrio indica la posibilidad de que se formen fases vítreas. La formación de aleaciones metálicas amorfas es posible en composiciones próximas al eutéctico, ya que la temperatura de transición vítrea reducida ($T_{rg} = T_g/T_m$) es más alta en torno a este punto, y la formación de fase amorfa es mayor mientras más elevada sea esta temperatura [102].

2.4.3. Amorfización mediante AM

Otra forma de conseguir la amorfización de metales, sin abandonar el estado sólido, es mediante el aleado mecánico.

En el apartado 2.2.3 se comentó la diferencia entre molienda húmeda y molienda en seco, y esta diferenciación en la molienda puede producir variaciones en la amorfización. En concreto, durante la molienda húmeda la amorfización es más rápida, ya que la subida de temperatura que se produce con el aumento de la intensidad de molienda no es apreciable.

Esto es lo contrario que sucede en la molienda en seco. Sin embargo, con una buena refrigeración, esta subida de temperatura que se produce en la molienda en seco no es tan notoria, y puede emplearse también para producir aleaciones amorfas.

Se espera una mayor formación amorfa mientras mayor sea la energía de la molienda (mayor relación de carga, bolas más densas, ...), porque es mayor la energía de los impactos de las bolas, lo que produce una concentración de defectos en el polvo mayor y, en consecuencia, una mejor amorfización. De hecho, la introducción de defectos supone que la energía libre de la fase cristalina aumente [102] y para la formación de una estructura nanocrystalina, este aumento de energía es el responsable de la amorfización durante el proceso. Así, temperaturas elevadas aceleran en gran medida la cinética de amorfización, pero, por otro lado, también ayudan a la desvitrificación (formación de fases cristalinas a partir de la fase amorfa), además de que pueden contaminar los polvos.

Otro factor a considerar en la amorfización por aleado mecánico es la velocidad de la molienda. Se puede decir que con el aumento de velocidad disminuye el tiempo de molienda

para obtener fase amorfa, siempre y cuando la velocidad no haga superar la temperatura de cristalización.

2.4.4. Enfriamiento rápido frente a aleado mecánico

El proceso de enfriamiento rápido ha sido estudiado desde el principio para la producción de láminas vítreas ferromagnéticas empleadas en la fabricación de núcleos de transformadores, a pesar de que los productos tenían limitaciones de tamaño y forma. La técnica *melt spinning* para producir largas cintas y continuas y *planar flow casting* para cintas amplias han mejorado su uso en estas aplicaciones [164, 165]. El aleado mecánico ha sido utilizado desde un principio para aplicaciones industriales, pero en la actualidad se está extendiendo su uso a aplicaciones más diversas, debido a la similitud en muchas de las propiedades de los materiales obtenidos por ambas técnicas [166-170].

En esta investigación se estudian las propiedades del material obtenido por aleado mecánico por presentar una serie de ventajas frente al enfriamiento rápido, como, por ejemplo, no tener restricciones de tamaño y forma [119], poder alea mezclas normalmente inmiscibles [171-174], por ser un proceso en estado sólido, alcanzar un mayor grado de sobresaturación [171], poder producir aleaciones en estado amorfo con calor de mezcla positivo [102] y, por último, mostrar una mayor flexibilidad para la manipulación microestructural al evaluar la máxima desviación de la situación de equilibrio [171,174].

2.5. Propiedades de las aleaciones amorfas. Aplicaciones

Dentro de los vidrios, las aleaciones metálicas amorfas son materiales considerablemente nuevos con mucha variedad de composiciones y propiedades.

2.5.1. Propiedades mecánicas

Las aleaciones vítreas, BMGs (por sus siglas en inglés *Bulk Metallic Glasses*), tienen mucha más resistencia a tracción que una aleación convencional [175,176].

Las aleaciones amorfas tienen una muy buena relación entre resistencia mecánica y peso, con, además, una alta resistencia a la deformación. Los materiales convencionales suelen tener menor tenacidad de fractura cuando la tensión aumenta, en cambio, los metales

amorfos aumentan su tenacidad con la tensión. Estas propiedades hacen que estas aleaciones sean una buena elección para materiales estructurales. Su utilización se justifica con la capacidad de los BMGs de almacenar energía elástica en el mínimo volumen posible [175-177].

2.5.2. Propiedades químicas

Las aleaciones amorfas destacan por su buena resistencia a la corrosión [178]. Debido a la alta versatilidad en cuanto a sus composiciones, pueden adaptarse para obtener esta resistencia en distintos medios acuosos y además obtener resistencia a la sulfuración y la oxidación. Estas propiedades se manifiestan por ser capaces de formar aleaciones con estructura uniforme [179].

Esta capacidad también da lugar a que estas aleaciones sean utilizadas como catalizadores [168]. Un ejemplo es la utilización de la aleación Ni-Ta-Pd para que al oxidarse cree una capa superficial de Pd sobre NiTa_2O_6 , siendo el catalizador mejor cuanto más fino [179]. Aleaciones amorfas de base Ni-Nb-Pt se utilizan también en la electrooxidación de etanol y bioetanol [180].

2.5.3. Propiedades magnéticas

Los átomos de las aleaciones amorfas no se encuentran ordenados, por lo que su resistividad eléctrica es alta con respecto a las que son cristalinas. Las características B-H (inducción magnética-campo coercitivo) pueden resultar muy amplias según la aplicación a la que vaya destinado el material, y esto es debido al diverso diseño de estas aleaciones y distintos posibles tratamientos térmicos a los que se pueden someter [181].

Por su composición, los materiales amorfos podrían presentar una fuerte magnetostricción, así como bajas magnetizaciones de saturación, características que a veces pueden no ser deseadas.

Las propiedades magnéticas blandas de los materiales amorfos son las que los hacen muy interesantes en el desarrollo de materiales para aplicaciones electrónicas, como motores y transformadores, que es justo el objeto de la presente investigación.

A. Materiales ferromagnéticos

Los efectos que se producen por la acción de un campo magnético en un material ferromagnético se pueden explicar mediante los dominios magnéticos del material [182].

Un electrón produce un campo magnético al girar alrededor del núcleo de un átomo, pero el electrón también puede girar sobre su propio eje, dando lugar, a su vez, a un campo magnético, que combinado con el anterior forman un momento magnético o dipolo. Estos dipolos forman dominios magnéticos que pueden considerarse como un imán microscópico de forma ideal. Cuando el material se somete a un campo magnético externo, los dominios se alinean en la misma dirección que este campo, por lo que su valor se ve reforzado y aumenta hasta que el material se satura.

Si el campo aplicado se reduce, los dominios resisten y conservan una alineación, la cual va a producir una magnetización residual si el campo llega a desaparecer. Esta resistencia de los dominios a la realineación es el efecto de histéresis (Figura 2.18).

La permeabilidad magnética de un material, μ , se define como el cociente entre la densidad del flujo magnético y la intensidad del campo aplicado, que no es más que la pendiente de la curva. La permeabilidad de un material ferromagnético depende de la temperatura.

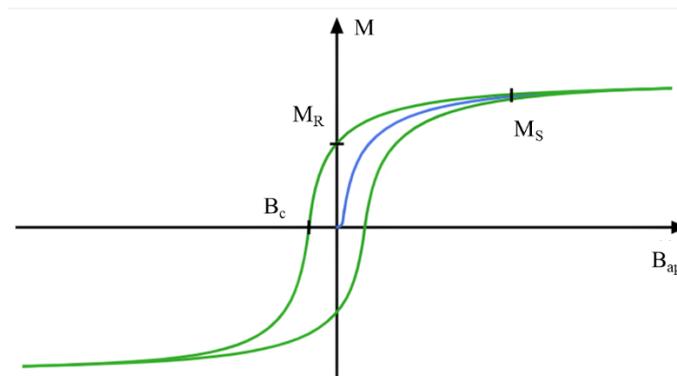


Figura 2.18. Curva de histéresis de un material ferromagnético.

B. Propiedades de materiales magnéticos blandos

Frente a otros materiales blandos, los amorfos tienen bajos campos coercitivos, altas permeabilidades, bajas pérdidas en los ciclos de histéresis y rápido cambio de flujo [181].

El área dentro de un ciclo de magnetización-desmagnetización, (Figura 2.18) representa la pérdida de energía magnética por ciclo y por unidad de volumen. Esta energía se disipa en forma de calor, aumentando la temperatura de la muestra. Por ello, la forma y tamaño de la curva puede utilizarse para la elección de un material.

Los materiales que presentan un valor elevado de la magnetización residual (que no es más que la magnetización que tiene el material cuando el campo magnético tiene valor nulo), y un valor pequeño del campo necesario para anularla, tendrán un ciclo de histéresis estrecho, y se denominan materiales magnéticos blandos. Si por el contrario un material tiene además de elevada magnetización residual, un valor grande del campo necesario para anular ésta, presentará un ciclo de histéresis ancho, y será un material magnético duro [182].

Un material duro necesita un campo elevado para hacer girar los dominios, y cuando el material está completamente magnetizado también se requiere un fuerte campo magnético inverso para decrecer la densidad de flujo magnético. Estos materiales se utilizan en imanes permanentes y se usan comúnmente para la generación de campos magnéticos en motores eléctricos y generadores. Ejemplos de estos materiales son la aleación de cobalto (Co), aluminio (Al) y níquel (Ni), a veces llamada Alnico, una aleación de samario (Sm) y cobalto (Co) o una aleación de neodimio (Nd), hierro (Fe) y boro (B) designada NdFeB.

Los materiales magnéticos blandos, por otro lado, pueden conseguir una alta densidad de flujo con un valor relativamente bajo de intensidad de campo magnético. Estos materiales pueden ser fácilmente magnetizados y desmagnetizados. Dentro de los materiales magnéticos blandos se incluyen las ferritas [183, 184], acero al silicio, aleaciones de hierro y níquel (Fe-Ni), aleaciones de hierro-cobalto-vanadio (Fe-Co-V) y aleaciones amorfas [185].

Además de las pérdidas por histéresis, los materiales magnéticos bajo la acción de campos variables tienen otro tipo de pérdidas asociadas a las corrientes eléctricas inducidas por las variaciones de flujo magnético. Estas corrientes se denominan *Corrientes de Foucault*. Estas pérdidas se deben al efecto Joule y acortan la vida del material. La potencia perdida por estas corrientes es directamente proporcional al cuadrado de la frecuencia del campo, y es menor cuando la resistividad del material es elevada. Para aumentar la resistividad a un material hay que sacrificar la permeabilidad magnética.

Como se describía en el apartado 2.3.2 los huecos e imperfecciones juegan un papel importante en el estudio de la amorfización del material, así como su estructura. Un buen

material blando ha de tener granos grandes y pocos defectos. Por eso, los materiales amorfsos son interesantes para aplicaciones magnéticas, ya que no poseen límites de grano, y sí tienen más isotropía que los materiales cristalinos. Además, presentan alta resistividad, lo que minimiza las pérdidas por corrientes parásitas.

2.5.4. Aleaciones amorfas de base hierro

El metal más usado es el hierro cristalino, ya que representa el 95% en peso de la producción mundial de metal. Para núcleos magnéticos es mejor usar aleaciones Fe-Si, que Fe puro, porque las soluciones sólidas como Fe-Si poseen una resistividad más elevada que el material puro. Los vidrios metálicos son muy buenos para transformadores debido a su gran permeabilidad magnética y resistividad eléctrica, cuyos valores aumentan más de un orden de magnitud sobre los valores de un material cristalino.

Los principales metales amorfsos son las aleaciones base hierro, cobalto o níquel con adición de elementos como carbono, silicio, boro o fósforo. Pero los materiales amorfsos no suelen ser rentables por la dificultad de obtener estos materiales en masa. Este es precisamente uno de los objetivos que se pretenden alcanzar en esta tesis, ya que el formato más común obtenido es en cintas de muy pequeño espesor.

En 1967 fue descubierta la primera aleación amorfa de base hierro, aleación de Fe-P-C [186, 187], y a partir de ese momento el estudio de aleaciones metálicas amorfas fue muy productivo. Algunas de las aleaciones más estudiadas han asumido un papel casi genérico, como son: *Metglas* (Fe-Si-B) [188], *Finemet* (Fe-Si-B-Cu-M siendo M = Zr o Nb) [189], *Nanoperm* (Fe-B-Cu-M siendo M = Zr o Nb) [190-192] o *Hitperm* (Fe-Co-Zr-B) [193, 194].

El *Metglas* se utiliza por su bajo coste, sus buenas propiedades mecánicas y propiedades magnéticas blandas. Añadiéndoles metaloides y metales de transición se consigue la aleación *Finemet*, siendo el silicio y el boro la base de estas aleaciones. Estos elementos le confieren una mejora de las propiedades mecánicas, además de mejorar la capacidad de formación vítrea [195].

Con una mejor estabilidad de la fase amorfa, que las *Finemet*, se introdujeron las aleaciones *Nanoperm* que, sin embargo, tenían una alta tendencia a la oxidación. Por último, las aleaciones *Hitperm* poseen excelentes propiedades magnéticas blandas a elevadas temperaturas [196].

Es importante volver a remarcar el gran interés que tienen las aleaciones amorfas de base hierro debido a sus buenas propiedades magnéticas blandas [147, 197], especialmente por el bajo valor de fuerza coercitiva [198, 199], su permeabilidad elevada [198, 199, 200] y su alto valor de resistencia eléctrica [201, 202] que reduce las corrientes parásitas inducidas [203, 204]. Esta combinación de las propiedades no se obtiene con la fase cristalina de las aleaciones de base hierro.

Las propiedades magnéticas que tienen las aleaciones amorfas y nanocristalinas de hierro indican que tienen gran interés en la aplicación para diferentes tipos de piezas magnéticas, como son los núcleos para transformadores eléctricos [199, 200, 205, 206], reactores [199, 200], extensómetros [199], y sensores magnéticos [203], entre otros muchos. Además, los materiales amorfos de base hierro, debido a sus pérdidas extremadamente bajas, juegan un papel importante en el problema de ahorro de energía [207-209].

2.5.5. Aplicaciones de los metales amorfos

En varios de los apartados anteriores ya se han comentado muchas de las aplicaciones a las que se destinan los metales amorfos. Estas aleaciones se utilizan en los sectores industrial, militar y de consumo.

Uno de los primeros usos de los metales amorfos fue en la fabricación de cabezas de los palos de golf. [175, 210]. Se diseñaron con ellos por su gran resistencia, que hace que la energía transferida en el impacto del palo a la bola sea más eficiente. La dureza es dos veces mayor que la del titanio y aceros utilizados convencionalmente, también lo es su elasticidad, a lo que se une valores bajos de densidad.

La marca *liquidmetal*® introdujo en el mercado una línea de raquetas de tenis, con estas aleaciones en zonas muy efectivas para la transferencia de la energía de impacto [211, 212]. En otros artículos de deporte también se utilizan estos materiales como por ejemplo bates de béisbol, equipos de pesca, armas de caza, ciclismo, etc.

También es usual el empleo de estas aleaciones en la industria electrónica y de telecomunicaciones [175, 213], como en la fabricación de carcasas para móviles, dispositivos electrónicos como reproductores MP3, USBs, ya que presentan muy buena elasticidad y resistencia.

Las aplicaciones militares son las más rigurosas y exigentes [175, 212, 214]. Los principales requisitos son su fiabilidad y gran movilidad. La alta resistencia y su baja densidad reducen el peso en el diseño de componentes como cubiertas delgadas, componentes electrónicos, elementos de fijación de aviones, etc. Algunos investigadores trabajan con la *US Army Research Office*, para desarrollar penetradores metálicos amorfos contra el blindaje de los tanques [215, 216], en lugar de los elementos de uranio utilizados, de elevada toxicidad.

La industria aeronáutica y la aeroespacial también exigen muy buenas propiedades en sus materiales [175, 212]. La nave espacial Génesis de la NASA, diseñada para la primera misión sobre el estudio de partículas de viento solar ayudó a refinar en la definición básica de las características del sol y a entender como nuestro complejo sistema solar se formó a partir de la nebulosa solar (una nube grande de gas y polvo). Esta nave constaba de un colector metálico de material amorfo, que fue el que recogió las primeras muestras de viento solar con valiosa información [217]. En los aviones, se exige que soporten sus condiciones de trabajo como resistencia mecánica, a cambios de presión y temperatura, impactos, etc. Su bajo peso reduce, además, costes en combustible y carga útil del avión.

También se utilizan materiales magnéticos amorfos en el sector automovilístico [175]. Se usan en sensores de presión, temperatura, en limpiaparabrisas, pequeños motores para la apertura/cierre de ventanas, etc. Permiten obtener coches más eficientes, más seguros y de conducción más agradable.

La industria de joyería introduce aleaciones amorfas entre sus materiales preciosos [175, 212], ya que pueden alcanzar un acabado de alta gama. Su fácil manejabilidad puede conseguir diseños únicos, siendo materiales duros y resistentes a arañazos.

Otra área de gran interés de los materiales amorfos es la medicina, requiriendo materiales biocompatibles, resistentes a la corrosión y desgaste, no alérgicos [175, 181, 211, 212]. Por estas propiedades son utilizados en implantes ortopédicos, elementos de fijación, etc. *Surgical Specialities* comenzó a fabricar a partir de aleaciones metálicas amorfas escalpelos oftálmicos con más calidad que los que utilizaban antes [211, 218].

2.6. Referencias

- [1] W.J. Walker Jr, “High volume production for high performance ceramics”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 33 (8) (2013), 25-33.
- [2] K.A. Terrani, J.O. Kiggans, Y. Katoh, K. Shimoda, F.C. Montgomery, B.L. Armstrong, C.M. Parish, T. Hinoki, J.D. Hunn and L.L. Snead, “Fabrication and characterization of fully ceramic microencapsulated fuels”, *Journal of Nuclear Materials*, 426 (1-3) (2012), 268-276.
- [3] C. Freódy, R.B. Canto, N. Schmitt, S. Roux and R. Billardon, “Modelling of the mechanical behavior of two pure PTFE powders during their compaction at room temperature”, *AIP Conference Proceedings*, 1542 (2013), 1246-1249.
- [4] B. Sreenu, R. Sarkar, S.S.S. Kumar, S. Chatterjee and G.A. Rao, “Microstructure and mechanical behaviour of an advanced powder metallurgy nickel base superalloy processed through hot isostatic pressing route for aerospace applications”, *Materials Science and Engineering A*, 797 (2020), 140254.
- [5] V. Chak, H. Chattopadhyay and T.L. Dora, “A review on fabrication methods, reinforcements and mechanical properties of aluminum matrix composites”, *Journal of Manufacturing Processes*, 56 (2020), 1059-1074.
- [6] J.J. Shah and A. Mathew, “Experimental Investigation of the STEP Form-Feature Information Model”, *Computer Aided Design*, 23(4) (1991), 282-296.
- [7] Z. Yan, D. Yin, L. Luo, G. He and Z. Dai, “Integrated product and process development of powder metallurgy hub for automotive clutch”, *Powder Metallurgy*, 62(4) (2019), 247-257.
- [8] J.J. Shah et al., “The ASU Features Testbed: An Overview”, *Proceedings of the ASME International Computers in Engineering Conference and Exhibition*, Boston, MA, 1(1991), 233-241.
- [9] P. Gay, “Un procedimiento o sistema de fabricación de aglomerados metálicos o metalogemíferos constituyendo útiles o herramientas, destinadas para el trabajo de los metales, piedras, rocas y en general de toda sustancia susceptible de ser trabajada por el desgaste”, *ES Patent*, (1833), No. ES3750.A1.

- [10] M. Biesuz, S. Grasso and V.M. Sglavo, “What’s new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 24 (2020), 100868.
- [11] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel and M. Herrmann, “Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials and Technology Developments”, *Advanced Engineering Materials*, 16(7) (2014), 830-849.
- [12] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, “Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008”, *Science and Technology of Advances Materials*, 10 (5), (2009), 053001.
- [13] Espacenet Patent Search (2021); www.worldwide.espacenet.com.
- [14] A L. Duval D’Adrian, “Article of Fused Metallic Oxide and Process of Producing the same”, *US Patent*, (1922), No. 1.430.724.
- [15] R. Orrú, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cicontti and G. Cao, “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering”, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 63 (4-6), (2009), 127-287.
- [16] Z A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Oyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method”, *Journal of Materials Science*, 41 (3), (2006), 763-777.
- [17] A.G. Bloxam, “Improved Manufacture of Electric Incandescence Lamp Filaments from Tungsten or Molybdenum or an Alloy thereof”, *GB Patent*, (1906), No. 27.002.
- [18] A.G. Bloxam, “Improved Manufacture of Filaments of Tungsten or Molybdenum for Electric Incandescence Lamps”, *GB Patent*, (1906), No. 9020.
- [19] G. Weintraub and H. Rush, “Process and Apparatus for Sintering Refractory Materials”, *US Patent*, (1913), No. 1.071.488.
- [20] N R. Davis, “Improvement Process for the Sintering of Refractory Metals”, *GB Patent*, (1927), No. 274.283.
- [21] G.F. Taylor, *GB Patent*, (1932), No. 385.629.
- [22] G.F. Taylor, N. Niskaynna, “Method for making wire drawing dies”, *US Patent* (1932), No. 2.076.356.

- [23] G F Taylor, “Apparatus for Making Hard Metal Compositions”, *US Patent*, (1933), No. 1.896.854.
- [24] C.F. Sherwood, “Porous Metal and Processes of Forming the Same”, *GB Patent*, (1931), No. 365.068.
- [25] C.F. Sherwood, “Improvements in or relating to Porous Metal Bodies, and Process of Producing the Same”, *GB Patent*, (1931), No. 364.546.
- [26] C.F. Sherwood, “Porous Metal and Process of Producing Same”, *GB Patent*, (1933), No. 391.155.
- [27] British Thomson Houston Co., Ltd., “Improvements in and relating to the Manufacture of Abrasive Wheels”, *GB Patent*, (1935), No. 436.430.
- [28] A. Kratky, “Method for the production of bodies of extreme hardness”, *US Patent*, (1937), No. 2.089.030.
- [29] E.W. Engle, “Method and apparatus for making hot pressed hard metal compositions”, *US Patent*, (1940), No. 2.195.297.
- [30] W.D. Jones, *The Metal Industry*, I, (1940), 69-73.
- [31] G.D. Cremer, “Powder Metallurgy”, *US Patent*, (1944), No. 2.355.954.
- [32] W.F. Ross, “Method and Apparatus for Making Solid Objects from Metal Powders”, *US Patent*, (1945), No. 2.372.605.
- [33] F.V. Lenel, “Resistance Sintering Under Pressure”, *Journal of Metals*, 7, (1955), 158-167.
- [34] J.C. Parker, “Method of Bounding Particles into Unitary Bodies”, *US Patent*, (1968), No. 3.567.903.
- [35] K. Okazaki, “Method of Sintering Powder”, *US Patent*, (1990), No. 4.929.415.
- [36] W. Knoess, “Process for Producing Sintered-Iron Molded Parts with Pore-Free Zones”, *US Patent*, (1995), No. 5.453.242.
- [37] W. Knoess and M. Schlemmer, “Pressing electroconductive powders in mold, then more pressing while applying electric current pulsations yields very high density, high strength, defect-free moldings”, *US Patent*, (1996), No. 5.529.746.
- [38] K. Inoue, “Electric-discharge sintering”, *US Patent*, (1966), No. 3.241.956.

- [39] K. Inoue, "Powder activation", *US Patent*, (1971), No. 3.598.566.
- [40] K. Inoue, "Method of electrically sintering discrete bodies", *US Patent*, (1967), No. 3.340.052.
- [41] G. Degroat, "One-Shot Powder Metal Parts", *American Machinist*, 109 (21), (1965), 107-110.
- [42] G. Degroat, Special Report 594, *American Machinist*, 110 (23), (1966), 149-154.
- [43] R.W. Boesel, M.I. Jacobson and I.S. Yoshida, "Spark Sintering Tames Exotic PM Materials", *J. Mater. Eng.*, 70 (4), (1969), 32-37.
- [44] T. Suzuki and S. Saito, *J. Japan Soc. Powders And Powder Met.*, 18, (1971), 28-33.
- [45] C.G. Goetzel and V.S. De Marchi, "Electrically Activated Pressure Sintering (Spark Sintering) of Titanium-aluminium-vanadium Alloy Powders", *Mod. Devel. In Powder Met.*, 4, (1971), 127-132.
- [46] C.G. Goetzel, V.S. de Marchi, "Electrically Activated Pressure Sintering (Spark Sintering) of Titanium Powders", *Powder Metall. Int.*, 3, (1971), 80-87.
- [47] C.G. Goetzel, V.S. de Marchi, "Electrically Activated Pressure Sintering (Spark Sintering) of Titanium Powders", *Powder Metall. Int.*, 3, (1971), 134-136.
- [48] D.G. Rogers, "Method of Producing Porous Tantalum", *US Patent*, (1971), No. 3.627.520.
- [49] R.W. Boesel, "Where Powder Metallurgy is growing. Spark Sintering. An-unusual Method", *Met. Progr.*, 99 (4), (1971), 74-77.
- [50] S. Saito, T. Ishiyama and A. Sawaoka, *Bull. Tokyo Inst. Of Tech.*, 120, (1974), 137-142.
- [51] Z. Hara and K. Akechi, "Influence of transformation on sintering of Ti powder", *Titanium '80*, (1982), 2265-2274.
- [52] T.I. Istomina, A.A. Baidenko, A.I. Raichenko, M.A. Goldberg, A.V. Svechkov, "Influence of premolding pressure in electric-discharge sintering of the physico-mechanical properties of a copper-tin-abrasive composite, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 22 (11), (1983), 957-960.

- [53] A.I. Raichenko, E.S. Chernikova, “A mathematical model of electric heating of the porous medium using current-supplying electrode/punches”, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 28 (5), (1989), 365-371.
- [54] O.V. Sukhov, A.A. Baidenko, T.I. Istamina, A.I. Raichenko, V. P. Popov, A.V. Svechkov and M.A. Goldberg, “Densification kinetics of a copper-tin powder composite during electric-discharge sintering”, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 26 (7), (1987), 530-532.
- [55] N.F. Medvedenko, M.Z. Kolchiskii, V.V. Skorokhod, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 6, (1977), 562, (in Russian).
- [56] V.V. Meshkov, N.K. Myshkin, A.I. Sviridenko, “Method of calculating the process parameters of the electric-discharge sintering of conducting powders”, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 23 (3), (1984), 200-203.
- [57] A.I. Raichenko, “Theory of metal powder sintering by an electric-pulse discharge”, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 24 (1), (1985), 26-30.
- [58] G.L. Burenkov, A.I. Raichenko, A.M. Suraeva, “Dynamics of interparticle reactions in spherical metal powders during electric sintering”, *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*, 26 (9), (1987), 709-712.
- [59] M. Omori, *8th Int. Conf. on Microwave High Frequency Heat* (Bayreuth, Germany, Sept. 3-7, 2001).
- [60] Tokita M, “Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology”, *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, 30 (11), (1993), 790-804.
- [61] K. Inoue, *JP Patent*, (1991), No. JP3236402.
- [62] K. Inoue, *JP Patent*, (1991), No. JP3236403.
- [63] M. Tokita, “Method and system for automatic electrical sintering”, *US Patent*, (2002), No. US6383446.
- [64] M. Tokita, K. Nakagawa and S. Ishida, *JP Patent*, (2004), No. JP2004244662.
- [65] D.P. Bauer and D.C. Newman, “System for Consolidating Powders”, *US Patent*, (2003), No. US6612826.B1.
- [66] D.P. Bauer and D.C. Newman, “System and Method for Consolidating Powders”, *US Patent*, (2008), No.7.361.301.B2.

- [67] M. Cologna, B. Rashkova and R. Raj, “Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010), 3556–3559.
- [68] C.E.J. Dancer, “Flash sintering of ceramic materials”, *Materials Research Express*, 3 (2016), 102001.
- [69] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders and M.J. Reece, “Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling”, *Advances in Applied Ceramics*, 116 (2017), 24–60.
- [70] B. Mattan Ze’ev, N. Shomrat and Y. Tsur, “Recent Advances in Mechanism Research and Methods for Electric-Field-Assisted Sintering of Ceramics”, *Advanced Materials*, 30 (2018), 1706369.
- [71] M. Biesuz and V.M. Sglavo, “Flash sintering of ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2019), 115–143.
- [72] S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal, O. Cedillos-Barraza, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee and M.J. Reece, “Flash spark plasma sintering (FSPS) of pure ZrB₂”, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014), 2405–2408.
- [73] D.N.F. Muche, J.W. Drazin, J. Mardinly, S. Dey and R.H.R. Castro, “Colossal grain boundary strengthening in ultrafine nanocrystalline oxides”, *Materials Letters*, 186 (2017), 298–300.
- [74] T.H. De Beauvoir, A. Sangregorio, C. Elissalde and M. Josse, “Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials”, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 2229–2233.
- [75] E.A. Olevsky, E.V. Aleksandrova, A.M. Ilyina, D.V. Dudina, A.N. Novoselov, K.Y. Pelve and E.G. Grigoryev, “Outside mainstream electronic databases: review of studies conducted in the USSR and post-soviet countries on electric current-assisted consolidation of powder materials”, *Materials*, 6(10) (2013), 4375–4440.
- [76] T.I. Istomina, A.A. Baidenko, A.I. Raichenko, M.A. Goldberg and A.V. Svechkov, “Influence of premolding pressure in electric discharge sintering on the physicomechanical properties of a coppertin-abrasive composite”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 22(11) (1983), 957–960.

- [77] V.V. Meshkov, N.K. Myshkin and A.I. Sviridenko, “Method of calculating the process parameters of the electric-discharge sintering of conducting powders”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 23(3) (1984), 200–203.
- [78] A.I. Raichenko and E.S. Chernikova, “A mathematical model of electric heating of the porous medium using current-supplying electrode/punches”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(5) (1989), 365–371.
- [79] G.L. Burenkov, A.I. Raichenko and A.M. Suraeva, “Macroscopic mechanism of formation of interparticle contact in electric current sintering of powders”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(3) (1989), 186–191.
- [80] M. Yoneya and T. Ikeshoji, “A numerical calculation method advantageous for complex boundary problems: an application to the pulse discharge sintering process”, *Materials Transactions*, 42(11) (2001), 2165–2171.
- [81] J.M. Montes, “Modelado de la sinterización por resistencia eléctrica bajo presión de polvos metálicos”, Tesis Doctoral, UNED, Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla, (2003).
- [82] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama and O. Yanagisawa, “Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders”, *Journal of Materials Processing Technology*, 134(2) (2003), 225–232.
- [83] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, J.R. Groza and Z.A. Munir, “Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process”, *Materials Science and Engineering*, 394(1–2) (2005), 139–148.
- [84] E. Olevsky and L. Froyen, “Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials”. *Scripta Materialia*, 55(12) (2006), 1175–1178.
- [85] X. Wang, G. Casolco, G. Xu and J.E. Garay, “Finite element modeling of electric current-activated sintering: the effect of coupled electrical potential, temperature and stress”, *Acta Materialia*, 55(10) (2007), 3611–3622.
- [86] J. Zhang, “Field Activated Sintering Technology: Multi-physics Phenomena Modeling. A Coupled Thermal–Electrical–Densification Framework”, (LAP LAMBERT Academic Publishing AG & Co. KG, London, 2010).
- [87] E.A. Olevsky, W.L. Bradbury, C.D. Haines, D.G. Martin and D.

Kapoor, “Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability”, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (2012), 2406–2413.

[88] Z.A. Munir, D.V. Quach and M. Ohyanagi, “Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering Process”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1) (2011), 1–19.

[89] E.A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W.L. Bradbury, C.D. Haines, D.G. Martin and D. Kapoor, “Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability”, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (2012), 2414–2422.

[90] J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas and P. Urban, “A one-dimensional model of the electrical resistance sintering process”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46 (2015), 963–980.

[91] J.M. Montes, F.G. Cuevas, F.-J.V. Reina, R. Astacio, E.S. Caballero and J. Cintas, “Modelling and Simulation of the Electrical Resistance Sintering Process of Iron Powders”, *Metals and Materials International*, 26 (2020), 1045-1059.

[92] J.M. Montes, J.A. Rodríguez and E.J. Herrera, “Consolidation of iron powder by electrical resistance sintering”, *Revista de metalurgia (Madrid)*, 39(2) (2003), 99-106.

[93] J.M. Montes, J.A. Rodríguez, F.G. Cuevas and J. Cintas, “Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder”, *Journal of Materials Science*, 46(15) (2011), 5197-5207.

[94] A. Fais, “A faster FAST: Electro-Sinter-Forging”, *Metal Powder Report*, 73(2) (2018), 80-86.

[95] E. Brisson, P. Carre, H. Desplats, P. Rogeon, V. Keryvin and A. Bonhomme, “Effective Thermal and Electrical Conductivities of AgSnO₂ during sintering. Part I: Experimental Characterization and Mechanisms”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47 (2016), 6304-6318.

[96] E. Cannella, C.V. Nielsen and N. Bay, “Process Investigation and Mechanical Properties of Electro Sinter Forged (ESF) Titanium Discs”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 104 (2019), 1985-1998.

- [97] U. Anselmi-Tamburini and J.R. Groza, “Critical assessment: Electrical field/current application. A revolution in materials processing/sintering”, *Materials Science Technology*, 33 (2017), 1855-1862.
- [98] J.M. Montes, F.G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero and J. Cintas, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Oxidized C.P- Iron Powder”, *Metals*, 8 (2018), 426.
- [99] J.M. Montes, F.J. de la Viña, I. Agote, T. Schubert, F.G. Cuevas, Y. Torres, J.M. Gallardo and J. Cintas, “Simulation of the Electrical Resistance Sintering of Hardmetal Powders”, *Metals and Materials International*, 27 (2021), 352-364.
- [100] E.S. Caballero, F. Ternero, R. Astacio, F.G. Cuevas, J.M. Montes and J. Cintas, “Consolidation by MF-ERS of mechanically alloyed Al powder”, *Journal of Alloys and Compounds*, 79(2) (2019), 529-535.
- [101] R. Astacio, F. Ternero, J. Cintas, F.G. Cuevas and J.M. Montes, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Soft Magnetic Powder Metallurgy Iron Parts”, *Metals*, 11(6) (2021), 994.
- [102] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 46(1-2) (2001), 1-184.
- [103] M. Sherif El-Eskandarany, “Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials”, *William Andrew Inc. EE. UU.* (2001), ISBN 081551462X.
- [104] R. Aram, M. Abdollahy, P. Pourghahramani, A.K. Darban and M. Mohseni, “Dissolution of mechanically activated sphalerite in the wet and dry milling conditions”, *Powder Technology*, 386 (2021), 275-285.
- [105] M.O. Lai and L. Lu, “Mechanical alloying”, *Kluwer Academic Publishers, Boston (USA)*, 1998, 243-244.
- [106] L. Takacs In: C. Suryanarayana et al., editors, “Processing and properties of nanocrystalline materials”, *Warrendale, PA: TMS*, (1996), 453-464.
- [107] D. Gavrilov, O. Vinogradov and W.J.D. Shaw, “Proceedings of the international conference on composite materials”, (*ICCM-10, vol. III*), *Woodhead Publishing, Cambridge (UK)*, 1995, 11.

- [108] C. Suryanarayana, G.-H. Chen and F.H.(S.) Froes, “Milling maps for phase identification during mechanical alloying”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26 (11) (1992), 1727-1732.
- [109] C. Machio, H.K. Chikwanda and S. Chikocha, “Effect of process control agent (PCA) on the characteristics of mechanically alloyed Ti-Mg powders”, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111 (3) (2011), 149-153.
- [110] A. Nouri, P.D. Hodgson and C.E. Wen, “Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy”, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010), 1630-1639.
- [111] R. Juárez, J.J. Suñol, R. Berlanga, J. Bonastre and L. Escoda, “The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe-Zr based alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007), 472-476.
- [112] Y.F. Zhang, L. Lu and S.M. Yap, “Prediction of the amount of PCA for mechanical milling”, *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90 (1999), 260-265.
- [113] T. Ohno and M. Kubota, “Effect of mechanical milling atmosphere on hardness and constituent phases of pure titanium”, *Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals*, 60 (12) (2010), 647-653.
- [114] D.R. Askeland, “Ciencia e ingeniería de los materiales 3”, *An International Thomson Publishing Company*, (1998), 39-41, ISBN 9687529369.
- [115] W.D. Callister, “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 3”, *Editorial Reverte EE. UU.*, (1996), 61, ISBN 9788429172546.
- [116] S. Viorel, C. Cosmin and U. Ion, “Bulk amorphous soft magnetic iron based alloy with mechanical strength and corrosion resistance”, *Key Engineering Materials*, 399 (2009), 37-42.
- [117] A.H. Cai, G.X. Sun and Y. Pan, “Evaluation of the parameters related to glass-forming ability of bulk metallic glasses”, *Materials & Design*, 27(6) (2006), 479-488.
- [118] E. Eisenberg and A. Baram, “Random closest packing in a 2D lattice model”, *J. Phys. A, Math. Gen.*, 33 (2000), 1729-1734.
- [119] R. Zallen, “Models of amorphous solids”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 75(1-3) (1985), 3-14.

- [120] F. Duan and J. Guojun, "Introduction to condensed matter physics 1", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. EE. UU*, (2005) 79-82, ISBN 9812387110.
- [121] V.V. Hoang and T.B. Van, "Simulation of structural and magnetic inhomogeneities of amorphous Ni-P alloys", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 9 (2001), 5-20.
- [122] R. Sundaresan, A.G. Jackson, S. Krishnamurthy and F.H. Froes, "Study of the formation of the amorphous phase in metallic systems by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering*, 97 (1988), 115-119.
- [123] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Materialia*, 48(1) (2000), 279-306.
- [124] D. Kim, B.J. Lee and N.J. Kim, "Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys", *Intermetallics*, 12(10-11) (2004), 1103-1107.
- [125] J. Eckert, M. Seidel and L. Schultz, "Formation of amorphous alloys with significant supercooled liquid region by mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205-207 (1996), 500-503.
- [126] CH.K. Lin, CH.CH. Wang, R.R. Jeng, Y.L. Lin, CH.H. Yeh, J.P. Chu and P.Y. Lee, "Preparation and thermal stability of mechanically alloyed Ni-Zr-Ti-Y amorphous powders", *Intermetallics*, 12(7-9) (2004), 1011-1017.
- [127] L. Liu and J. Zhang, "Formation of Zr-Ni-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region by mechanical alloying", *Materials Research Bulletin*, 36(11) (2001), 2073-2082.
- [128] M. Seidel, J. Eckert and L. Schultz, "Mechanically alloyed Zr-Ti-Cu-Ni amorphous alloys with significant supercooled liquid region", *Materials Letters*, 23(4-6) (1995), 299-304.
- [129] Z.P. Lu and C.T. Liu, "A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials", *Intermetallics*, 12(10-11) (2004), 1035-1043.
- [130] X.Q. Zhang, Z.Q. Hu and J. Xu, "Mechanical alloying of La₅₅Al₂₅Cu₁₀Ni₅Co₅ glass-forming alloy with refractory metals" *Materials Science and Engineering A*, 381(1-2) (2004), 299-307.

- [131] C.K. Lin, Y.B. Feng, P.Y. Lee, L.Y. Wang, H.M. Lin and G.S. Chen, “Investigations of mechanically alloyed Ni–Zr–Ti–Si amorphous alloys with significant supercooled regions”, *Intermetallics*, 10(11-12) (2002), 1149-1155.
- [132] I.K. Jeng, P.Y. Lee, J.S. Chen, R.R. Jeng, CH.H. Yeh and Ch.K. Lin, “Mechanical alloyed Ti–Cu–Ni–Si–B amorphous alloys with significant supercooled liquid region”, *Intermetallics*, 10(11-12) (2002), 1271-1276.
- [133] Y.L. Wang, J. Xu and R. Yang, “Glass formation in high-energy ball milled $Ti_x(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{94-x}Si_4B_2$ alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 352(1-2) (2003), 112-117.
- [134] CH.J. Hu and P.Y. Lee, “Formation of Cu-Zr-Ni amorphous powders with significant supercooled liquid region by mechanical alloying technique”, *Materials Chemistry and Physics*, 74(1) (2002), 13-18.
- [135] A.A. Kündig, M. Ohnuma, D.H. Ping, T. Ohkubo and K. Hono, “In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure”, *Acta Materialia*, 52(8) (2004), 2441-2448.
- [136] L.C. Zhang and J. Xu, “Formation of glassy $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ alloy by high-energy ball milling”, *Materials Letters*, 56(5) (2002), 615-619.
- [137] A. Inoue, “Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems”, *Prog. Mater. Sci.*, 43 (1998), 365-520.
- [138] G. Shao, “Thermodynamic and kinetic aspects of intermetallic amorphous alloys”, *Intermetallics*, 11(4) (2003), 313-324.
- [139] T.C. Batista, B.A. Luciano, R.C.S. Freire, W.B. Castro and E.M. Araújo, “Influence of magnetic permeability in phase error of current transformers with nanocrystalline alloys cores” *Journal of Alloys and Compounds*, 615 (2014), S228–S230.
- [140] K. Draxler and R. Styblíková, “Use of nanocrystalline materials for current transformer construction”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157–158 (1996), 447–448.
- [141] C.T. Liu and Z.P. Lu, “Effect of minor alloying additions on glass formation in bulk metallic glasses”. *Intermetallics*, 13(3-4) (2005), 415-418.

- [142] Z.P. Lu and C.T. Liu, “A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses”, *Acta Materialia*, 50(13) (2002), 3501-3512.
- [143] L. Wang, L. Ma, H. Kimura and A. Inoue, “Amorphous forming ability and mechanical properties of rapidly solidified Al-Zr-LTM (LTM = Fe, Co, Ni and Cu) alloys”, *Materials Letters*, 52(1-2) (2002), 47-52.
- [144] Z.P. Lu, C.T. Liu and Y.D. Dong, “Effects of atomic bonding nature and size mismatch on thermal stability and glass forming ability of bulk metallic glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 341(1-3) (2004), 93-100.
- [145] O.N. Senkov and D.B. Miracle, “Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys”, *Materials Research Bulletin*, 36(12) (2001), 2183-2198.
- [146] Z.P. Lu and C.T. Liu, “Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review”, *Journal of Materials Science*, 9(12) (2004), 3965-3974.
- [147] H. Ogawa and H. Miura, “Compositional dependence of amorphization of M–C–Si (M=Fe, Co or Ni) materials by mechanical alloying”, *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144 (2003), 256-260.
- [148] L. Giri, A.K. Giri and J.M. González, “Soft magnetic properties of Fe-B prepared by mechanical alloying”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(10-11) (1995), 1725-1730.
- [149] J. Robertson, J.T. Im, I. Karaman, K.T. Hartwig and I.E. Anderson, “Consolidation of amorphous copper-based powder by equal channel angular extrusion”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3179(12) (2003), 144-151.
- [150] M. Seidel, J. Eckert, E. Zueco-Rodrigo and L. Schultz, “Mg-based amorphous alloys with extended supercooled liquid region produced by mechanical alloying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205-207(2) (1996), 514-517.
- [151] N. Schlorke, J. Eckert and L. Schultz, “Synthesis of multicomponent Fe-based amorphous alloys with significant supercooled liquid region by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering A*, 226-228 (1997), 425-428.
- [152] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, “New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure”, *Journal of Applied Physics*, 64 (1988), 6044.

- [153] Documentos sobre oportunidades tecnológicas: Materiales Magnéticos, vol 19, *Fundación COTEC*, marzo 2003.
- [154] W.L. Johnson, “Metallic Glasses in Properties and Selection: nonferrous alloys and special-purpose materials” ASM handbook, Vol.2, *ASM International* (1990), 804-821.
- [155] N.A. Spaldin, “Magnetic Materials: Fundamentals and Applications”, 2nd edition, *Cambridge University Press*, (2011).
- [156] R.C. O’Handley, “Modern Magnetic Materials: Principles and Applications”, *John Wiley & Sons* (2000), London, UK.
- [157] H. Gleiter, “Nanocrystalline materials”, *Progress in Materials Science*, 33 (1989), 223–315.
- [158] H. Zoz, D. Ernst, H. Weiss, M. Magini, C. Powell, C. Suryanarayana and F.H. Froes, “Mechanical alloying of $Ti_{24}Al_{11}Nb$ (at%) using the simoloyer”, *Materials Science Forum*, 235-238(1) (1997), 59-66.
- [159] T. Kulik, “Nanocrystallization of metallic glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287(1-3) (2001), 145-161.
- [160] R.C. Da Silva, M.L. Sartorelli, M. Sardela and A.A. Pasa, “Electrodeposition of Co-P on silicon”, *Physica Status Solidi*, 1 (2001), 85–89.
- [161] P. Evans, C. Scheck, R. Schad and G. Zangari, “Electrodeposition of epitaxial nickel films on GaAs”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 260 (2003), 467–472.
- [162] J.A. Pero-Sanz Elorz, “Ciencia e ingeniería de materiales, estructura, transformaciones, propiedades y selección”, *CIE Inversiones Editoriales Dossat España*, (2000), ISBN 9788496437449.
- [163] A.L. Greer, “Metallic glasses. *Science*”, 267 (1995), 1947-1953.
- [164] J. Mattson, E. Theisen and P. Steen, “Rapid solidification forming of glassy and crystalline ribbons by planar flow casting”, *Chemical Engineering Science*, 192 (2018), 1198-1208.
- [165] E.A. Theisen and S.J. Weinstein, “An overview of planar flow casting of thin metallic glasses and its relation to slot coating of liquid films”, *Journal of Coatings Technology and Research*, (2021), Open Access.
- [166] K.S. Pervakov and V.A. Vlasenko, “Synthesis of electron and hole-doped bulk $BaFe_2As_2$ superconductors by mechanical alloying”, *Ceramics International*, 46 (2020), 8625-8630.

- [167] C.J. Shuai, S. Li, C.D. Gao, Y.W. Yang, Z.Y. Zhao and W. Liu, “Supersaturated solid solution of mg in fe produced by mechanical alloying followed by selective laser melting (slm) to accelerate degradation for biomedical applications”, *Lasers in Engineering*, 47(4) (2020), 375-391.
- [168] E. Artz and L. Schultz, “New materials by mechanical alloying techniques”, *Materials and Manufacturing Processes*, 6 (1991), 733.
- [169] R.K. Bhuyan, R.K. Mohapatra, G. Nath, B.K. Sahoo, D. Das and D. Pamu, “Influence of high-energy ball milling on structural, microstructural, and optical properties of Mg₂TiO₄ nanoparticles”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(1) (2020), 628-636.
- [170] W. Chen, C. Zou and X. Li, “Application of large-scale prepared MWCNTs nanofluids in solar energy system as volumetric solar absorber”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200 (2019), 109931.
- [171] C. Suryanarayana, E. Ivanov and V.V. Boldyrev, “The science and technology of mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001), 151-158.
- [172] J. Eckert, M. Seidel, L.Q. Xing, I. Börner and B. Weib, “Nanophase composites in easy glass forming systems”, *Nanostructured Materials*, 12(1-4) (1999), 439-442.
- [173] S. Scudino, J. Eckert, C. Mickel and L. Schultz, “On the amorphous-to-quasicrystalline phase transformation in ball-milled and melt-spun Zr_{58.5}Ti_{8.2}Cu_{14.2}Ni_{11.4}Al_{7.7} glassy alloys”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(10-11) (2005), 856-862.
- [174] F.H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell and C.G. Li, “Synthesis of intermetallics by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering A*, 192-193(2) (1995), 612-623.
- [175] M.M. Trexler and N.N. Thadhani, “Mechanical properties of bulk metallic glasses”, *Progress in Materials Science*, 55(8) (2010), 759-839.
- [176] A. Inoue and D.V. Louzguine, “Bulk nanocrystalline and nanocomposite alloys produced from amorphous phase”, *Nanostructured Metals and Alloys: Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications*, (2011), 152-177.
- [177] P. Yu, H.Y. Bai, J.G. Zhao, C.Q. Jin and W.H. Wang, “Pressure effects on mechanical properties of bulk metallic glass”, *Applied Physics Letters*, 90(5) (2007), 051906.

- [178] C.L. Zhu, Q- Wang, J. Zhang, Y.M. Wang and C. Dong, “Formation and corrosion properties of Fe-based bulk metallic glasses”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17(3) (2010), 323-326.
- [179] G.A. Lindsay, “Metallic glasses”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(4) (1997), 412-416.
- [180] N. Ruiz-Jiménez, “Obtención y caracterización de MEAs con aleaciones amorfas de base NiNbPtX como catalizadores para celdas de combustible PEM”, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (2014).
- [181] R. Hasegawa, “Applications of amorphous magnetic alloys in electronic devices”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287(1-3) (2001), 405-412.
- [182] J.M. Montes, F.G. Cuevas and J. Cintas, “Ciencia e ingeniería de los materiales”, *Editorial Paraninfo*, (2014), ISBN.
- [183] K. Praveena, K. Sadhana, S. Bharadwaj and S.R. Murthy, “Development of nanocrystalline Mn–Zn ferrites for high frequency transformer applications”, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 321 (2009), 2433–2437.
- [184] J. Patel, K. Parekh and R.V. Upadhyay, “Prevention of hot spot temperature in a distribution transformer using magnetic fluid as a coolant”. *International Journal of Thermal Science*, 103 (2016), 35–40.
- [185] E.N. Andreev and L.I. Chubraeva, “Investigation of a model HTSC transformer with amorphous alloy cores”, *Journal of Materials Processing Technology*, 181 (2007), 25–30.
- [186] C.Y. Lin, T.S. Chin, S.X. Zhou, Z.C. Lu, L. Wang, F.F. Chen, M.X. Pan and W.H. Wang, “Magnetic properties and glass-forming ability of modified Fe–P–Si–B bulk amorphous alloys”, *International Symposium on Advanced Magnetic Technologies, Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282 (2004), 156-162.
- [187] D.Y. Liu, W.S. Sun, A.M. Wang, H.F. Zhang and Z.Q. Hu, “Preparation, thermal stability, and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B bulk metallic glass”, *Journal of Alloys and Compounds*, 370(1-2) (2004), 249-253.
- [188] Metglas (2021); www.metglas.com.
- [189] Hitachi-Metals (2021); www.hitachi-metals.co.jp/e/index.html.

- [190] J. Sitek, J. Degmová, K. Sedlačková and P. Butvin, “External influence on magnetic properties of Fe-based nanocrystalline alloys” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304(2) (2006), 697-699.
- [191] M.E. Mchenry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V.R.V. Ramanan and D.E. Laughlin, “The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials”, *Scripta Materialia*, 48(7) (2003), 881-887.
- [192] *Magnetec* (2021); www.magnetec.de/magnetec.htm
- [193] J.E. May, M.F. De Oliveira and S.E. Kuri, “The effect of Nb substitution for Zr in soft magnetic FeCoZrCuB alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 369(1-2) (2004), 121-124.
- [194] J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde and J.M. Grenèchè, “Influence of Mn and Cu addition on the hyperfine parameters of amorphous and nanocrystalline FeCoNbB alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 370(1-2) (2004), 36-42.
- [195] I.A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara and J.A. Verduzco, “Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005), 3075–3080.
- [196] H.R. Lashgari, Z. Chen, X.Z. Liao, D. Chu, M. Ferry and S. Li, “Thermal stability, dynamic mechanical analysis and nanoindentation behavior of FeSiB(Cu) amorphous alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 626 (2015), 480–499.
- [197] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth and L. Schultz, “Preparation of bulk amorphous Fe–Cr–Mo–Ga–P–C–B alloys by copper mold casting”, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 399-402.
- [198] R.B. Seymour, “Introducción a la química de los polímeros”, *Editorial Reverté*, (1995), ISBN.
- [199] D. Szewieczek, A. Baron and G. Nawrat, “Electrochemical behaviour of Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy in sulphate and chloride solution”, *Journal of Materials Processing Technology*, 175(1-3) (2006), 411-415.
- [200] D. Szewieczek and A. Baron, “Electrochemical corrosion properties of amorphous Fe₇₈Si₁₃B₉ alloy”, *Journal of Materials Processing Technology*, 157-158 (2004), 442-445.

- [201] K.G. Raval, K.N. Lad, A. Pratap, A.M. Awasthi and S. Bhardwaj, “Crystallization kinetics of a multicomponent Fe-based amorphous alloy using modulated differential scanning calorimetry”, *Thermochimica Acta*, 425(1-2) (2005), 47-57.
- [202] K. Ikarashi, T. Mizushima, A. Makino and A. Inoue, “Preparation of the bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys in a ringed form by copper mold casting”, *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001), 763-766.
- [203] H. Chiriac and N. Lupu, “Design and preparation of new soft magnetic bulk amorphous alloys for applications”, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 255-259.
- [204] P. Pawlik, K. Pawlik, H.A. Davies, J.J. Wyslocki, W. Kaszuwara and M. Leonowicz, “Glass forming abilities and magnetic properties of soft magnetic Fe-Co-Zr-W-B bulk glassy alloys”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304(2) (2006), 733-735.
- [205] Y. Ogawa, M. Naoe, Y. Yoshizawa and R. Hasegawa, “Magnetic properties of high Bs Fe-based amorphous material”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304(2) (2006), 675-677.
- [206] W.J. Lee, B.K. Min, J.S. Song and J.S. Heo, “Microstructural investigation of Fe-Zr-B-Ag soft magnetic thin films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 232(3) (2001), 189-193.
- [207] K.F. Yao, L.X. Shi, S.Q. Chen, Y. Shao, N. Chen and J.L. Jia, “Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys”, *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica*, 67(1) (2018), 016101.
- [208] R. Hasegawa, A.C. Lee and L.A. Lowdermilk, “Amorphous alloy core distribution transformers”, *Proceedings of the IEEE*, 79(11) (1991), 1608-1623.
- [209] R. Hasegawa, “Applications of amorphous magnetic alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 90-97.
- [210] M. Ashby and K. Johnson, “Materials and Design”, *Elsevier Reino Unido*, (2002), ISBN 0750655542.
- [211] M. Telford, “The case for bulk metallic glass”, *Materials Today*, 7(3) (2004), 36-43.
- [212] *Liquidmetal (2021)*; www.liquidmetal.com.

- [213] J. Schroers and N. Paton, “Amorphous metal alloys form like plastics”, *Advanced Materials and Processes*, 164(1) (2006), 61-63.
- [214] Materials for Kinetic energy penetrators. *Darpa* (2021); www.darpa.mil/dso/thrust/matdev/sam/presentations/bdowding.pdf
- [215] L.J. Kecskes, L.S. Magness and B.E. Schuster, “Impact, flow, and deformation behavior of high-density alloys during penetration into armor steel”, *Proceedings of the 7th International Conference on Tungsten, Refractory and Hardmaterials*, (2008), 639-652.
- [216] T. Cul, Q. Qin, W. Yan, T. Wang and J. Zhang, “Ballistic Resistance of Novel Amorphous Alloy Reinforced Perforated Armor”, *Acta Mechanica Solida Sinica*, 34(1) (2021), 12-26.
- [217] A.J.G. Jurewicz, D.S. Burnett, K.D. Rieck, R. Hervig, T.A. Friedmann, P. Williams, C.P. Daghljan and R. Wiens, “Understanding heterogeneity in Genesis diamond-like carbon film using SIMS analysis of implants”, *Journal of Materials Science*, 52(19) (2017), 11282-11305.
- [218] *Surgical Specialities* (2021); www.surgicalspecialties.com.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

Índice

3.1. Introducción	89
3.2. Procesado primario: Aleado mecánico	89
3.2.1. Tipo de molino	90
3.2.2. Relación de carga	90
3.2.3. Tamaño y densidad de las bolas.....	90
3.2.4. Atmósfera de la molienda.....	91
3.2.5. Agente controlador del proceso (ACP)	92
3.2.6. Velocidad y tiempo de molienda.....	92
3.2.7. Temperatura de refrigeración.....	92
3.2.8. Descripción del proceso.....	93
3.3. Caracterización de los polvos	95
3.3.1. Muestreo del polvo.....	95
3.3.2. Fluidimetría.....	95
3.3.3. Densidad aparente	96
3.3.4. Densidad de golpeo	96
3.3.5. Densidad absoluta.....	97
3.3.6. Densidad relativa.....	100
3.3.7. Granulometría	100
3.3.8. Compresibilidad	101
3.3.9. Curva resistividad-porosidad	103
3.3.10. Caracterización microestructural.....	104
A. Difracción de rayos X.....	104
B. Microscopía electrónica de barrido	105
C. Microscopía electrónica de transmisión.....	106
3.4. Procesado secundario: Sinterización	107

3.4.1.	Prensado en frío y sinterización convencional	107
3.4.2.	Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)	109
3.4.3.	Elementos y modificaciones del equipo SRE-MF	110
3.5.	Caracterización de los compactos	120
3.5.1.	Densidad y porosidad	120
3.5.2.	Energía térmica específica (ETE)	121
3.5.3.	Resistividad eléctrica	121
3.5.4.	Análisis estructural	123
A.	Preparación metalográfica	123
B.	Macrografías	125
C.	Microscopía Óptica	126
3.5.5.	Microdureza Vickers	126
3.5.6.	Medidas magnéticas	128
3.6.	Referencias	131

3.1. Introducción

En este capítulo se describen cada una de las técnicas empleadas en el desarrollo de esta tesis y las propiedades medidas en los materiales en estado pulverulento y en los que se encuentran en forma de compactos.

Es importante señalar que el método empleado para el tratamiento primario de los polvos de partida, junto con la técnica de consolidación escogida para el mismo, van a determinar la estructura de los compactos finales y, sobre todo, sus propiedades mecánicas y magnéticas.

3.2. Procesado primario: Aleado mecánico

El medio escogido para procesar el polvo hasta su amorfización ha sido el aleado mecánico, que consiste en la molienda del polvo o de una mezcla de diferentes polvos en un molino de bolas de alta energía para obtener un material homogéneo. Se lleva a cabo en un molino de bolas, el cual está constituido por un rotor y un tambor estático, en seco por lo general, aunque también se realiza en húmedo [1-6].

El aleado mecánico es un complejo proceso en el que intervienen un gran número de variables que condicionan las características del polvo obtenido y la evolución de la molienda. En la Figura 3.1 se muestran las variables a optimizar en el proceso y, a continuación, se detallan los criterios generales seguidos para la obtención de las características del polvo deseadas.

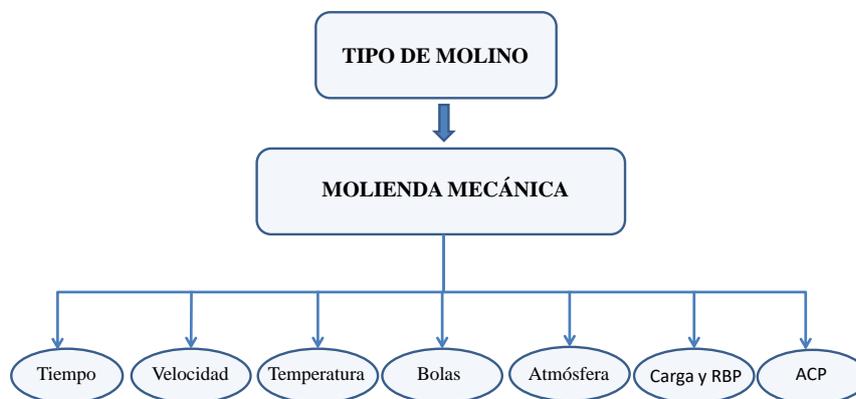


Figura 3.1. Variables del proceso de aleado mecánico.

3.2.1. Tipo de molino

El molino *attritor* se considera uno de los mejores para el proceso de aleado mecánico [7-9]. Además, permite procesar una cantidad considerable de polvo en tiempos no muy elevados. Por estos motivos, el molino empleado es un molino vertical *attritor* de bolas de la empresa *Union Process*, el cual consta de un motor eléctrico de ¼ HP (186 W) con variador continuo de velocidad entre 0 y 650 rpm.

La vasija está hecha de acero inoxidable, está refrigerada por una camisa y tiene una capacidad de 1400 cm³. El agitador es también de acero inoxidable y los brazos del mismo son de *colmonoy* (Ni-17Cr-3Fe). Dispone de un barrefondo que tiene como función la de desplazar la zona muerta del fondo de la vasija las bolas [10] hacia regiones más activas, de forma que mejora la circulación de las bolas y del polvo.

3.2.2. Relación de carga

En base a experiencias realizadas con este molino en trabajos anteriores llevados a cabo en nuestro laboratorio [11-13], se han utilizado distintas relaciones de carga para la obtención del polvo amorfo. Las relaciones de carga que se han empleado son de 20:1, 30:1 y 40:1. Tras intentar alcanzar un equilibrio entre el rendimiento de la molienda y el estado amorfo conseguido del polvo, se ha decidido utilizar una relación de 30:1. Así, las moliendas se han llevado a cabo con una carga del molino de 72 g de polvo y 2160 g de bolas.

3.2.3. Tamaño y densidad de las bolas

Las bolas utilizadas en las experiencias han sido bolas de acero al cromo-níquel, empleadas en rodamientos, con un diámetro de 4.65 mm, y una densidad de 7.9 g/cm³, Figura 3.2. Este acero se ajusta a las especificaciones DIN 1.3505 y AISI E52100 y se puede encontrar comercialmente con las denominaciones SKF-3 o Rodfor, Forjas Alavesas.



Figura 3.2. Bolas de acero al cromo-níquel empleadas en la molienda.

3.2.4. Atmósfera de la molienda

Las moliendas se han realizado con sobrepresión del gas inerte argón. Para poder controlar la atmósfera del proceso, se ha utilizado una tapadera, Figura 3.3, que está diseñada especialmente para la vasija del molino.

Para moliendas con sobrepresión, en primer lugar, se hace vacío en la vasija ($5 \cdot 10^{-1}$ bar, $5 \cdot 10^4$ Pa), llenándola a continuación con argón. Este proceso se repite tres veces con el fin de asegurar que el gas en la vasija es exactamente el deseado, minimizando la presencia de oxígeno de la atmósfera. La sobrepresión de 0.3 bar ($3 \cdot 10^4$ Pa) del gas en la vasija evita el acceso de aire procedente del ambiente.



Figura 3.3. Tapadera de la vasija del molino.

El equipo de vacío está formado por una bomba rotativa Edwards E2M2 de dos etapas y $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$, una bomba difusora de aceite Edwards de 150 L/s y un controlador de presión Baltzers TPG 300.

3.2.5. Agente controlador del proceso (ACP)

Tal y como se comentó en el apartado 2.3.1, la elevada energía de colisión entre las bolas deforman plásticamente a las partículas de polvo que hay entre ellas y se crean nuevas superficies. Estas nuevas superficies tienden a oxidarse. Por ello, y para prevenir la excesiva soldadura entre las partículas, se adiciona un lubricante, también denominado agente controlador del proceso (ACP). El lubricante empleado como ACP ha sido etilén-bisestearamida, $C_{38}H_{76}N_2O_2$, Licowax C Powder del fabricante Clariant. La cantidad inicial de ACP utilizada en las moliendas fue de 1.5 %, sin embargo, esta cantidad resultó elevada produciendo así problemas en la sinterización de los polvos, como se describirá en el apartado 5.3.3. Por ello, finalmente se redujo la cantidad a un porcentaje de 1 % de ACP en todas las moliendas.

3.2.6. Velocidad y tiempo de molienda

Todas las moliendas se han realizado a 500 rpm para obtener una alta tasa de energía introducida en el polvo molido. Debido a la larga duración de las moliendas, y para evitar un deterioro de los utensilios utilizados a estas revoluciones tan altas, se han parado las moliendas a lo largo de su duración en ciertos intervalos de tiempo.

Los tiempos ensayados se han variado desde moliendas de 60 horas hasta moliendas de 300 horas, siempre con paradas de 30 minutos cada 10 horas. La elección del mejor tiempo de molienda se ha llevado a cabo a partir de un equilibrio entre conseguir alcanzar un estado amorfo del polvo, y el hecho de que un exceso de tiempo de molienda puede resultar perjudicial para la amorfización [14].

3.2.7. Temperatura de refrigeración

En las paredes interiores de la vasija y en la superficie de las bolas se alcanzan temperaturas locales muy altas, por lo que es necesario refrigerar utilizando un circuito cerrado de refrigeración. El líquido refrigerante utilizado es agua a una temperatura de 18 °C.

3.2.8. Descripción del proceso

Inicialmente se realizaron varias moliendas, con diferentes combinaciones de las variables. Estas moliendas eran interrumpidas en distintos tiempos para la extracción de una pequeña cantidad de polvo que se ha analizado. Después de esta extracción, se reestablece la atmósfera adecuada y continúa el proceso hasta la siguiente parada. Una vez analizados dichos polvos (mediante distintas técnicas como XRD, SEM, TEM, etc.) y seleccionadas las condiciones finales, no son necesarias las interrupciones intermedias y las moliendas se realizan de forma continuada.

El primer paso en el proceso de molienda es la mezcla de los diferentes polvos de la aleación, antes de ser introducidas en el molino. Para ello se ha usado un molino mezclador Turbula Type T2 C, como el de la Figura 3.4, que agita la mezcla para homogeneizarla. La duración de la agitación de los polvos fue durante 30 minutos, y a continuación se introduce en la vasija para ser aleado.



Figura 3.4. Molino mezclador.

Cuando el polvo está preparado, se cierra la vasija, se introducen las bolas a través de un orificio diseñado para ello, y seguidamente se añade el ACP. A continuación, el conjunto se sitúa en el molino, se fija con cuidado, y se conecta la refrigeración que estará en funcionamiento durante todo el proceso. El molino se pone en funcionamiento durante 5 minutos a 300 rpm, para que el ACP recubra bien las bolas y las paredes de la vasija. Transcurrido este tiempo, la masa de polvo se introducen en el molino sin desmontar el conjunto, utilizando un embudo, se establece la atmósfera de la molienda y se pone en marcha la molienda subiendo las revoluciones hasta 500 rpm, manteniéndose esta velocidad hasta la finalización de la misma.

Tras la molienda, se utiliza un tamiz para verter el contenido de la vasija, y se vibra el conjunto 10 minutos, a efecto de separar el polvo de las bolas, que quedarán retenidas. El polvo se pesa a continuación y se calcula el rendimiento de la molienda realizando el cociente entre la masa de polvo extraído tras su aleado y la introducida inicialmente en la vasija, expresado en tanto por ciento. Este dato es muy importante para tener información acerca de las posibles incidencias que se pudieran producir durante el proceso de molienda.

La limpieza de la vasija, la tapadera, las bolas y resto de utensilios utilizados en el proceso es vital para evitar la contaminación del polvo. Se realiza una limpieza inicial mecánica ya que, debido a la larga duración de las moliendas, el grado de soldadura de las partículas es severo. Para ello, se introducen en la vasija unos 15 cm³ de una solución de agua y jabón, y el molino se pone en funcionamiento a 300 rpm durante 2 o 3 horas. A continuación, se terminan de limpiar los utensilios con agua y se rocían con etanol para secarlos bajo un chorro de aire caliente. Finalmente, si la vasija no termina de quedar totalmente limpia, se procede a limpiarla con ácido nítrico diluido en agua, relación 1:1, para eliminar los posibles restos de las partículas de hierro que puedan quedar adheridas, evitando que influyan en la siguiente molienda.

El último paso en el procesado de los polvos es la eliminación de la mayor cantidad posible de cera en la aleación de los polvos molidos. Se trata de una eliminación por vía química, no térmica, mediante diversos baños por inmersión del polvo en disolvente universal de tipo comercial. Este tratamiento se ideó para solventar problemas que presentaban los polvos obtenidos directamente de la molienda en la sinterización por resistencia eléctrica en los ensayos preliminares, como se detallará en el apartado 5.3.3.

Se realizan cuatro lavados de 30 minutos cada uno, en una proporción de 20 g de polvo en 100 ml de disolvente. El disolvente utilizado es el disolvente universal MPL, cuya composición es de xileno, acetato de metilo, metanol y propanona, y tiene una densidad de 0.9 g/cm³. Los lavados se realizan calentando a una temperatura inferior a 50 °C haciendo uso de un agitador eléctrico con calentador, para así asegurar la correcta disolución de la cera en el disolvente. Tras estos lavados, se procede a la evaporación del disolvente en un baño de arena, hasta conseguir el secado total de los polvos molidos.

3.3. Caracterización de los polvos

Es importante caracterizar los materiales en estado de recepción, ya que las características finales que se obtienen tras el procesado de los polvos dependen directamente de las propiedades iniciales de estos. En esta investigación, los polvos han sido caracterizados antes y después del proceso de molienda, para comparar sus propiedades.

Se han realizado, en general, medidas de fluidez, densidad aparente, absoluta y de golpeo, granulometría, estudios morfológicos y microestructurales.

3.3.1. Muestreo del polvo

Desde el transporte y almacenaje de los polvos hasta su utilización, en los mismos puede producirse una segregación por tamaños, ocupando el fondo del recipiente las partículas de menor tamaño, mientras que las más gruesas se desplazan hacia capas superiores [15]. Por consiguiente, para utilizar muestras representativas se ha procedido siguiendo las consideraciones tipificadas en las normas UNE-EN 23954 [16] y ASTM B 215 [17], también recogidas en el «Manual de Laboratorio del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla» [18]. El método empleado consiste en introducir un tubo de vidrio, de 300 mm de longitud y 10 mm de diámetro, verticalmente en la masa de polvo hasta el fondo del contenedor, permitiendo extraer una muestra representativa de todos los tamaños de partícula. La cantidad de polvo requerida se obtiene por varias extracciones que se mezclan para su uso inmediato.

3.3.2. Fluidimetría

La fluidez de un polvo es su capacidad para pasar a través de un orificio situado en la base del recipiente cónico que lo contiene. Según la norma ASTM B 213 *Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders* [19], se toma una muestra de 50 g de polvo y se introduce en un fluidímetro de Hall, Figura 3.5. La muestra se vierte dentro del cono mientras se mantiene tapado el orificio de descarga con un dedo. Un cronómetro se pone en marcha justo al retirar el dedo del orificio, y se detiene en el instante en que el polvo deja de pasar totalmente por el mismo. La velocidad de fluidez se define como el tiempo (en segundos) que tarda todo el polvo en pasar a través del fluidímetro.

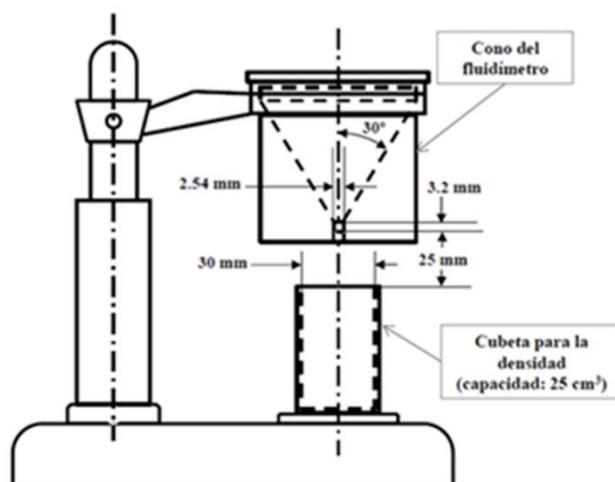


Figura 3.5. Montaje del fluidímetro de Hall.

Los polvos obtenidos en esta investigación no fluyen, por lo que este dato no se mostrará en la mayoría de los casos.

3.3.3. Densidad aparente

La densidad aparente se define como la cantidad de masa de polvo por unidad de volumen de la misma, incluyendo el espacio de los huecos existentes entre partículas. Se ha determinado según la norma ASTM B 212 *Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel* [20], según la cual, se llena el fluidímetro de Hall (Figura 3.5), con 50 g, colocado a una altura de 25 cm³ de una cubeta de latón, que se ha tarado previamente. Se deja fluir el polvo a través del fluidímetro, llenando y rebosando la cubeta. Finalmente, esta cubeta es enrasada y se pesa, calculándose así la densidad aparente.

3.3.4. Densidad de golpeo

La densidad de golpeo representa el volumen ocupado por una masa de polvo, pero reduciendo los espacios entre las partículas mediante vibrado. Este valor de densidad, junto con la densidad aparente, define la capacidad de densificación del polvo sin que sea comprimido. Se calcula de acuerdo con la norma ASTM B 527 *Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds* [21]. Se vierten 5 g de polvo en una probeta seca y graduada de 10 cm³, con sensibilidad de 0.1 cm³. La probeta se

coloca en una base vibratoria de goma dura, y se somete a vibración durante un minuto, para después calcular la densidad con el volumen final alcanzado por la columna de polvo.

3.3.5. Densidad absoluta

Se define densidad absoluta como cantidad de masa de polvo por unidad de volumen, excluyendo el espacio que ocupan los huecos entre partículas. Se ha determinado con un picnómetro automático Accupyc II 1340 (Figura 3.6), que mide el volumen de una muestra sólida, tras eliminar su porosidad abierta e interna, por el cambio de presión que sufre un gas al pasar desde un volumen que contiene la muestra a otro sin ella. El gas que se ha utilizado es helio, ya que se comporta de forma similar al de un gas ideal.



Figura 3.6. Picnómetro automático Accupyc II 1340.

El esquema del funcionamiento del picnómetro automático [22] se puede ver en la Figura 3.7. Es un sistema compuesto por dos cámaras, tres válvulas y un medidor de presión. Se mantiene una temperatura uniforme en todo el sistema, siendo el cierre de ambas cámaras completamente hermético. Hay tres tamaños de portamuestras, de 1, 3.5 y 10 cm³ de volumen, ya que debe ser de un tamaño acorde a la cantidad de muestra que se va a medir, porque para minimizar errores de medida, es necesario que se rellene prácticamente la totalidad de la cámara.

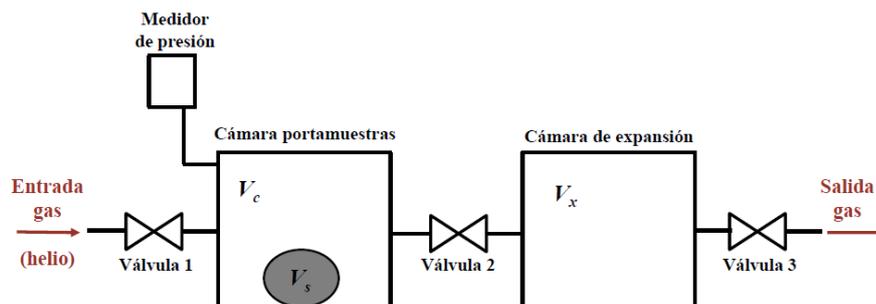


Figura 3.7. Diagrama del esquema de funcionamiento de un picnómetro automático.

Antes de su utilización, se necesita realizar una calibración del equipo, a partir de la cual se obtienen los valores de la cámara portamuestras (V_c) y de la cámara de expansión (V_x), que quedan registrados en la memoria del programa y posteriormente los usa para los cálculos de la muestra de volumen V_s .

Las etapas de este calibrado inicial son las siguientes:

1. Se cierra el sistema y se utiliza la presión atmosférica como presión de partida.
2. Se abre la válvula 1. Se llena con gas helio la cámara portamuestras, aumentando progresivamente la presión. Una vez llena esta primera cámara, se cierra la válvula 1 y se mide la presión alcanzada (P_1).
3. A continuación, se abre la válvula 2, dejando que el helio se expanda hasta la segunda cámara. Se vuelve a medir la presión tras alcanzar el equilibrio entre ambas cámaras (P_2).
4. Por último, se abre la válvula 3, para que salga el gas al exterior.

Este ciclo se repite tantas veces como sea necesario, hasta determinar de forma precisa los valores de los volúmenes V_c y V_x .

Según la ley de comportamiento de un gas ideal, se ha de cumplir:

$$P_1 \cdot V_c = P_2 \cdot (V_c + V_x) \quad (3.1)$$

Si se realiza el procedimiento, introduciendo en este caso una muestra patrón de volumen conocido (V_k) en la primera cámara (V_c), la expresión anterior quedaría de la siguiente forma:

$$P_3 \cdot (V_c - V_k) = P_4 \cdot (V_c - V_k + V_x) \quad (3.2)$$

donde P_3 y P_4 son las presiones equivalentes a P_1 y P_2 , medidas para el volumen V_k .

Al resolver la primera ecuación se obtiene V_x en función de las presiones medidas:

$$V_x = \frac{V_c \cdot (P_1 - P_2)}{P_2} \quad (3.3)$$

En esta expresión se sustituye la relación de la ley de los gases para el segundo caso (con P_3 , P_4 y V_k), y se resuelve para V_c :

$$V_k = \frac{V_c \cdot (P_3 - P_4)}{(P_3 - P_4) - (P_1 - P_2) \cdot (P_4/P_2)} \quad (3.4)$$

Una vez calibrado el sistema, y conocidos los volúmenes de ambas cámaras, se procede a determinar la densidad absoluta de una muestra sólida, determinando su volumen, V_s .

Se realiza un desarrollo similar al anterior, y se llega a la siguiente expresión:

$$V_s = V_c - \frac{V_x}{1 - (P_6/P_5)} \quad (3.5)$$

donde P_5 y P_6 son las equivalentes a P_1 y P_2 , medidas ahora para la muestra V_s .

Como se puede observar en la expresión final, determinar el volumen de una muestra se resume a medir dos presiones (P_5 y P_6) y los volúmenes de calibración (V_c y V_x). Y para calcular su densidad absoluta se aplica la fórmula que la define:

$$\gamma_0 = \frac{M}{V_s} \quad (3.6)$$

donde M es la masa en seco de la muestra V_s , medida previamente al ensayo con el picnómetro.

En la presente investigación se ha utilizado el portamuestras de 1 cm^3 para determinar la densidad absoluta. Se llena este recipiente portamuestras (Figura 3.8) con el polvo, y se introduce en la cámara del picnómetro.

El picnómetro realiza un muestreo previo llamado *muestreo de purga*, que consiste en realizar unos 15 barridos de helio que eliminan el vapor de agua, aire u otro contaminante de la muestra, y termina de definir los parámetros necesarios para los cálculos con mayor precisión.



Figura 3.8. Vasito portamuestras para medida de la densidad de polvos del picnómetro automático Accupyc II 1340.

Una vez terminado este muestreo previo, el picnómetro realiza de manera automática los ciclos necesarios y ofrece directamente el resultado de la densidad absoluta de la muestra.

3.3.6. Densidad relativa

La densidad relativa se define como el cociente entre la densidad de la muestra y su densidad absoluta, y se expresa en tanto por ciento:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{abs}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

siendo ρ_{abs} la densidad absoluta y ρ la densidad de la muestra. En el caso de una muestra en forma de polvo, su densidad podrá ser la densidad aparente, o bien la densidad de golpeo.

3.3.7. Granulometría

La distribución granulométrica de las diferentes muestras de polvo se ha determinado con el equipo *Mastersizer 2000* comercializado por la empresa *Malvern Instruments* (Figura 3.9). Este equipo utiliza difracción láser para medir la granulometría de los polvos. Las partículas dispersan la luz con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. El *Mastersizer* incorpora un conjunto de detectores y dos fuentes láser, una de He-Ne para tamaños de partículas grandes y una fuente de luz azul de 466 nm de longitud de onda para la medida de tamaños pequeños. La luz de los láseres se difracta por las partículas y la recogen los detectores que están colocados a diferentes ángulos. De este modo, el equipo mide tamaños en un rango entre 0.2 y 2000 μm . El procedimiento es el siguiente:

- 1) Se pone a cero el equipo.
- 2) Se dispersa la muestra en una solución acuosa con un tensoactivo (Igepal CA630 de Fluka) para evitar la aglomeración de las partículas.
- 3) Se coloca la muestra en el dispositivo agitador-bomba que activa la circulación de la suspensión en el interior del equipo.
- 4) Se conecta el láser. La detección de los ángulos de dispersión y el cálculo de la distribución granulométrica es realizada de forma automática por el equipo.



Figura 3.9. Equipo Mastersizer 2000 utilizado para determinar la distribución granulométrica de las muestras de polvo.

Los parámetros $D(0.1)$ y $D(0.9)$ son los tamaños de partícula, en μm , por debajo de los cuales se encuentra el 10 y 90% del volumen de la muestra de polvos, respectivamente. El parámetro $D(0.5)$ es el tamaño de partícula, en μm , correspondiente a la mediana, que divide la población de partículas en gruesas ($>D(0.5)$) y finas ($<D(0.5)$). Finalmente, $D(4/3)$ es el tamaño medio de partícula, en μm , de la muestra de polvos.

Para cada una de las muestras se ha realizado un total de cuatro medidas, aplicando ultrasonidos en las tres últimas para evaluar su efecto en la aglomeración del polvo.

3.3.8. Compresibilidad

La curva de compresibilidad representa la densidad relativa del polvo en función de la presión aplicada. Es de gran interés en pulvimetalurgia pues determina la forma en que densifican los polvos.

Para su determinación es necesario prensar el polvo a diferentes presiones, y pesar y medir las dimensiones de los compactos obtenidos para calcular su densidad relativa (normas MPIF *Standard* 45 [23] y ASTM B 331 [24]).

El procedimiento utilizado en este trabajo ha sido el utilizado por diferentes investigadores [25-28], y permite trazar la curva de compresibilidad obteniendo un solo compacto cilíndrico con los puntos experimentales necesarios. De este modo, se evita tener que fabricar un compacto por cada punto experimental.

El equipo utilizado ha sido una máquina de ensayos universal Instron 5505 (Figura 3.10).



Figura 3.10. Máquina universal de ensayos Instron 5505.

Se ha fabricado un compacto cilíndrico de 8 mm de diámetro y de masa 3g, que viene determinada por la densidad del material, en función de la altura mínima del compacto que se quiere obtener.

En la Figura 3.11 se muestra el montaje del sistema. La matriz lubricada se llena con el polvo y se aplican dos rampas de subida continua hasta llegar a la carga final. La primera rampa está definida a una velocidad de $60 \text{ kgf}\cdot\text{min}^{-1}$ (588.4 N/min) hasta 25 MPa. La siguiente rampa a una velocidad de $600 \text{ kgf}\cdot\text{min}^{-1}$ (5884 N/min), hasta llegar al valor final fijado en 1300 MPa, manteniendo esta carga durante dos minutos previo a la descarga.

La limpieza de la matriz, punzón y sufridera es de vital importancia en este ensayo, si no se quieren introducir factores que puedan alterar los resultados.

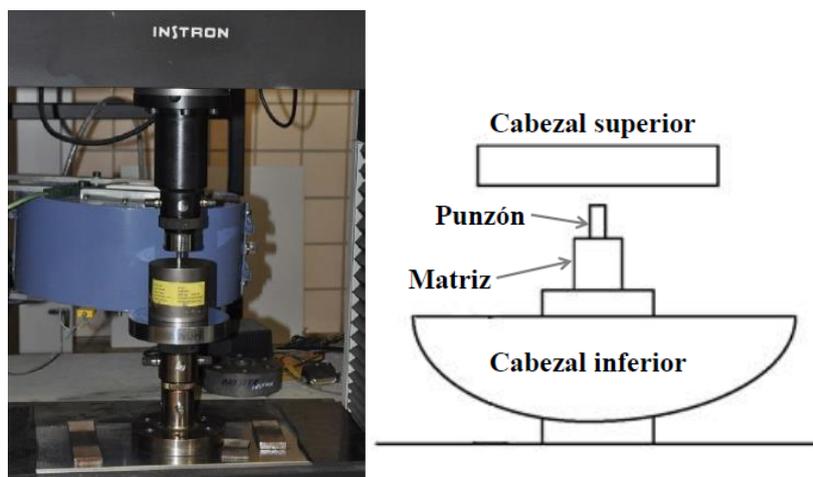


Figura 3.11. a) Imagen y b) esquema del montaje de matriz y punzones, con el polvo en su interior, para la realización del ensayo de compresibilidad en la máquina universal de ensayos Instron 5505.

3.3.9. Curva resistividad-porosidad

Durante la compactación de un material en forma de polvo su resistividad eléctrica varía. El modo en el que evolucione esta propiedad es significativo en los procesos de consolidación eléctrica, como la SRE-MF. Por esto se estudia la curva de resistividad-porosidad (o conductividad-porosidad) en los polvos después de la molienda, para justificar el comportamiento que tendrán durante la sinterización eléctrica.

Para realizar la medida, se disponen dos electrodos (de cobre electrolítico) y una matriz cilíndrica cerámica, zunchada en una matriz de acero. Se coloca el polvo en el interior, según se observa en la Figura 3.12. Se vibra todo el conjunto durante un minuto, para que el polvo alcance el estado de su porosidad de golpeo, y se coloca el electrodo superior. Se toma medida de esta posición inicial y de su resistencia eléctrica inicial. Este conjunto se coloca en una máquina de ensayos universal (Figura 3.10) y se aplica presión sobre electrodo superior con una precisión de 1 μm en el movimiento del plato que realiza la compresión.

Realizando varias medidas a distintos valores de presión y anotando la resistividad en cada caso, se obtiene la curva de la evolución de la resistividad eléctrica frente a la porosidad.

La porosidad puede calcularse por medio de:

$$\theta = 1 - \frac{M}{S \cdot H \cdot \gamma_0} \quad (3.8)$$

donde γ_0 es la densidad absoluta del polvo, M es la masa de polvo, S es la sección transversal y H es la altura de la columna de polvo.

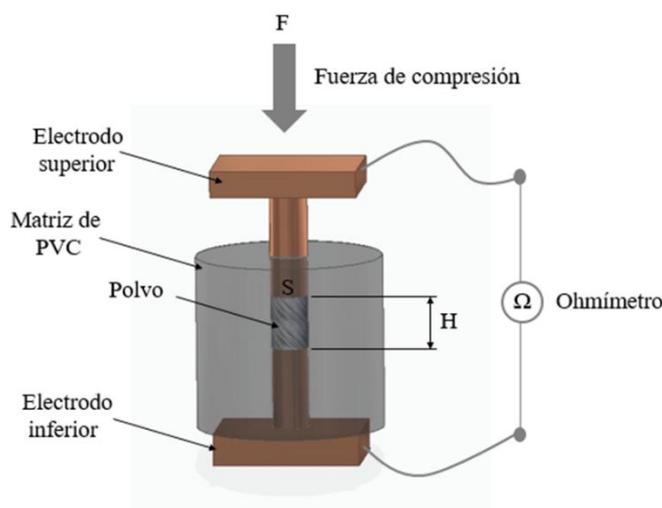


Figura 3.12. Esquema del montaje de medida de la resistividad del polvo durante su compactación.

La resistencia eléctrica se ha medido utilizando un puente Kelvin, cuyo rango de medida se encuentra entre $0.01 \mu\Omega - 1000 \Omega$. A partir de la resistencia eléctrica (R_{medida}) se puede calcular la conductividad eléctrica efectiva del polvo (σ_E):

$$\sigma_E = \left[R_{medida} \frac{S}{H} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

3.3.10. Caracterización microestructural

Las características a nivel atómico de los sólidos metálicos son las que determinan sus propiedades fundamentales. No obstante, la estructura definida por agregados de número elevado de átomos (granos), tiene un efecto importante sobre las propiedades, como la ductilidad y la resistencia. Además, para piezas sólidas obtenidas a partir de materiales pulverulentos, su porosidad, y la morfología y tamaño de las partículas tienen un importante efecto sobre las propiedades finales del material. Por lo tanto, se requiere el estudio y el análisis a nivel microscópico para la adecuada comprensión del comportamiento mecánico del material.

A. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales cristalinos. Es una técnica no destructiva con la cual se realizan análisis cuantitativos, determinación de imperfecciones estructurales e identificación de fases.

Se hace incidir un haz de rayos X sobre un material cristalino y se difracta produciendo interferencia en la mayoría de las direcciones. Sin embargo, las ondas dispersadas se amplifican en ciertas direcciones definidas según la ordenación de los átomos del material (ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.10)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la distancia entre planos $\{h k l\}$ que producen la difracción, θ es el ángulo entre el haz y los planos que producen difracción, y n es un número entero.

En un cristal hay distintas familias de planos con distintos espaciados y, por tanto, hay varios ángulos para los que se cumple la ley de Bragg. Pero cada fase tiene una estructura

cristalina característica, de modo que no hay dos fases distintas con la misma estructura, por lo que tampoco lo será el espaciado entre sus planos. Esto quiere decir que no habrá dos fases cristalinas con el mismo diagrama de difracción, de modo que se pueden identificar las fases que forman un material.

Se ha usado para las medidas el difractómetro Bruker D8 Advance A25, del Servicio de Rayos X de la Universidad de Sevilla (Figura 3.13), usando radiación $\text{CuK}\alpha$, y colocando aperturas de 1° , 1° , 1° y 0.05° . Los difractogramas para identificación de fases se han realizado con un paso de 0.05° y 3 s.



Figura 3.13. Difractómetro Bruker D8 Advance A25.

B. Microscopía electrónica de barrido

Se ha caracterizado con detalle, mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (*Scanning Electron Microscopy*), la morfología de las partículas tanto del polvo de partida, como del polvo aleado mecánicamente. Esta técnica es fundamental para el estudio superficial de polvos, ya que su principal ventaja es la gran profundidad de campo que alcanzan, obteniendo imágenes con apariencia tridimensional. A través de la señal de electrones secundarios, SE (*Secondary Electrons*), se puede distinguir la geometría, rugosidad y porosidad superficial abierta de la muestra.

El SEM empleado ha sido un FEGSEM FEI Teneo del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla, Figura 3.14, donde se ha depositado una pequeña cantidad de polvo sobre cinta adhesiva conductora sobre un portamuestras.



Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido FEI Teneo.

C. Microscopía electrónica de transmisión

La alta resolución y magnificación de la microscopía electrónica de transmisión (*TEM*, *Transmission Electron Microscopy*) hacen de esta una herramienta idónea para la caracterización de polvos amorfos/nanocristalinos como los obtenidos en esta investigación.

Los microscopios empleados han sido un Philips CM-200 con microanálisis por EDX y un FEGTEM FEI Talos, ambos del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla, Figura 3.15 y Figura 3.16.



Figura 3.15. Microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200.



Figura 3.16. Microscopio electrónico de transmisión FEI Talos.

3.4. Procesado secundario: Sinterización

A continuación, se describe el proceso de sinterización convencional usado en PM, y también el proceso de SRE. El primero de los procedimientos tiene como única finalidad la de comparar resultados con respecto al proceso de SRE, y ha resultado de poca aplicabilidad dadas las características obtenidas de los compactos.

3.4.1. Prensado en frío y sinterización convencional

Los compactos fabricados por este primer procedimiento, el más común en la pulvimetalurgia, son piezas cilíndricas de 12 mm de diámetro y una masa de polvo de 3 g. La compactación se realizó mediante prensado mecánico en frío, empleando lubricación de la pared con el mismo ACP utilizado en las moliendas. Para ello, se preparó una suspensión de 5 g de ACP en 25 mL de acetona, que se depositó de forma uniforme sobre la pared de la matriz.

La matriz empleada es de acero 1.2419 (95 MnWCr 5) bonificado. Para el prensado se ha utilizado una máquina universal de ensayos Suzpecar MUE-60 con control automático (Figura 3.17) con una velocidad de carga de 588 N/s hasta alcanzar el valor final. Se han fabricado compactos empleando presiones entre 150 y 500 MPa con el fin de observar la evolución de los resultados. Una vez se llega a la presión final, se mantiene la carga durante 2 minutos, para que se produzca la relajación del polvo, y se descarga hasta anular la presión, para extraer el compacto.



Figura 3.17. Máquina universal de ensayos Suzpecar MUE-60.

En cuanto a la sinterización se refiere, ésta se ha realizado en un horno de tubo horizontal de alto vacío Carbolite HVT 15/50/450 (Figura 3.18), en una atmósfera de vacío de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar ($5 \cdot 10^{-2}$ Pa). Los compactos prensados obtenidos se colocan en un portamuestras cerámico de tal forma que la variación de temperatura entre los mismos sea menor a 1°C .

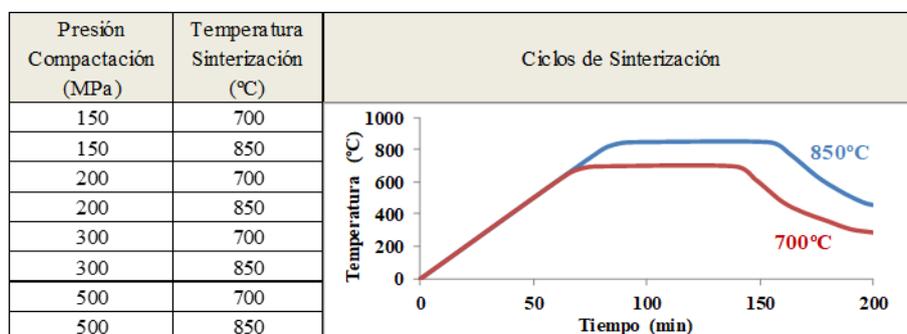


Figura 3.18. Horno de tubo horizontal de alto vacío Carbolite HVT 15/50/450.

Los ciclos de sinterización utilizados para los compactos consisten en un calentamiento a velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 50°C por debajo de la temperatura de sinterización. A continuación, el incremento de temperatura se reduce hasta $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante los siguientes 45°C , y finalmente se disminuye a la velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de sinterización. El tiempo que los compactos se mantienen a esta temperatura es de una hora, y el proceso concluye con el apagado del horno para que se produzca el enfriamiento lento, de forma no forzada, de los compactos.

Las distintas condiciones de sinterización convencional se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de sinterización convencional de las muestras.



3.4.2. Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)

La sinterización por resistencia eléctrica utiliza la energía térmica generada por efecto Joule como fuente de calor. La potencia (P) disipada por la masa del polvo es proporcional a la resistencia del material (R) y a la intensidad de corriente (I) al cuadrado que lo atraviesa:

$$P = I^2 R \quad (3.11)$$

Interesa que los valores de la resistencia y de la intensidad sean lo más altos posible para conseguir la cantidad necesaria de energía para que el material sinterice, cumpliendo las restricciones que impone la *ley de Ohm* ($V=I \cdot R$). Dado que la potencia viene fijada por el equipo, se necesita una resistencia pequeña, típica de los buenos conductores, para obtener valores altos de intensidad que consigan la temperatura necesaria en el proceso de sinterización. Dicho esto, se necesita un equipo de tensión lo más elevada posible, y alta intensidad de corriente.

No existen equipos destinados a la sinterización por resistencia eléctrica, pero las máquinas de soldadura por resistencia proporcionan una intensidad elevada a la vez que aplican una presión de compresión. La máquina de soldadura dispone de un transformador de potencia de unos 100 kVA, y suministra una tensión secundaria de 10 V, aproximadamente, e intensidades que superan los 20 kA. Además, consta de un actuador eléctrico para efectuar la compresión necesaria en un proceso de sinterización por resistencia eléctrica, ya que se necesita conseguir la densificación del polvo asegurando el contacto eléctrico.

En la presente investigación se ha utilizado una máquina de soldadura por resistencia eléctrica, del fabricante Serra Soldadura S.A., modelo Beta-214 MF (Figura 3.19), convenientemente adaptada.



Figura 3.19. Equipo de soldadura por resistencia eléctrica (Beta-214 MF) adaptado como equipo de SRE-MF.

3.4.3. Elementos y modificaciones del equipo SRE-MF

Dos controladores electrónicos se encargan del funcionamiento de la máquina. El controlador principal se encarga de la secuencia global del proceso de sinterización, mientras que el segundo se centra en la unidad de esfuerzo. El controlador principal, denominado MFC-3000 se encarga de relacionar los distintos elementos del proceso, del control de las secuencias de paso de corriente, activar la unidad de esfuerzo para aproximar los electrodos y aplicar la carga. Dicho controlador se ha obtenido modificando el firmware del equipo para poder conseguir en todo momento los datos de la posición y esfuerzo del cabezal del mismo, que anteriormente eran datos internos y no estaban a disposición del usuario. El otro controlador se denomina PES-20, y controla el motor eléctrico del cabezal. Estos controladores disponen en el equipo de una interfaz CPC-Connect, suministrado por el fabricante de Serra Soldadura S.A. (Figura 3.20).

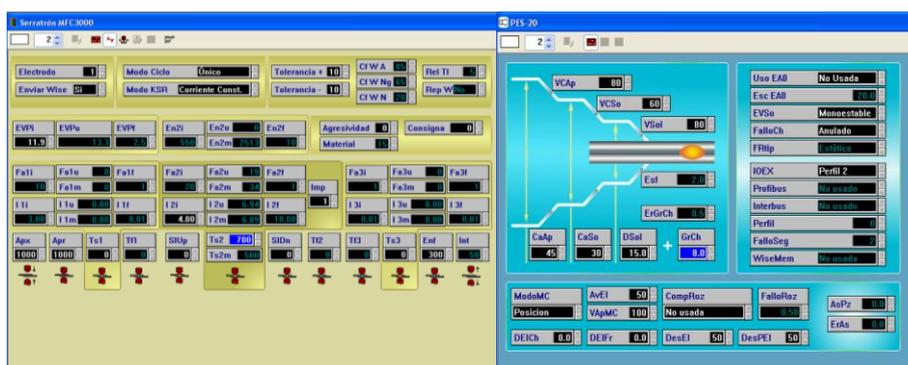


Figura 3.20. Interfaz del CPC-Connect (MFC-3000 y PES-20) para la programación de los dispositivos.

El dispositivo de puesta en marcha del equipo se trata de un mando a dos manos, con dos botones que deben pulsarse simultáneamente y mantenerse pulsados durante el proceso de sinterizado. De no ser así, se para la secuencia. Además, la máquina dispone de un pulsador de emergencia, que está situado junto al pulsador derecho del dispositivo de marcha, para poder interrumpir la secuencia en caso de que se produzca una avería o situación anómala en el funcionamiento (Figura 3.21).

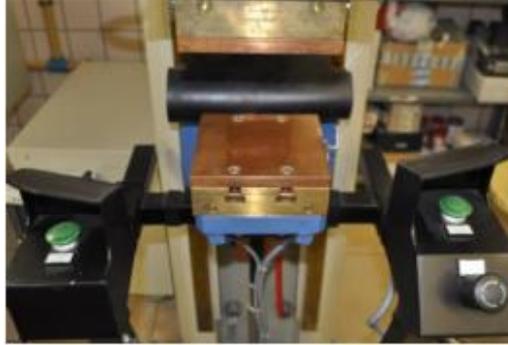


Figura 3.21. Puesta en marcha y de emergencia del equipo de soldadura.

En la Figura 3.21 también se puede observar otra de las modificaciones necesarias, que consistió en la modificación de las superficies de las bancadas superior e inferior. Estas deben ser, necesariamente planas para conseguir un reparto uniforme de la presión y la colocación de la matriz de sinterización. Para ello, se colocaron dos placas de cobre macizo sobre las originales de la máquina, por la óptima conductividad eléctrica y térmica de este material para garantizar un buen paso de la corriente eléctrica y evacuar el calor de forma rápida.

El equipo dispone de sensores que registran la intensidad, tensión, así como el desplazamiento del cabezal y la fuerza ejercida, pero este registro no estaba disponible en principio, como se ha comentado al principio de este apartado, y lo realiza para un control interno. Es así que se ha modificado el *firmware* del equipo para poder adquirir y almacenar estos datos, función que realiza el propio MFC-3000. Para la representación de dichos resultados adquiridos se ha programado una hoja de cálculo Microsoft Excel (Figura 3.22). Los datos adquiridos son desplazamiento, fuerza, intensidad y tensión, y son interpretados y escalados para después representarlos bajo las condiciones de cada experiencia en particular, mostrando así: la altura del compacto, su porosidad y resistencia globales, la presión nominal, la potencia suministrada y energía disipada.

El proceso de muestreo de los datos del equipo se inicia con la etapa de apriete y concluye con el final de la etapa de enfriamiento, Figura 3.23. En todas las experiencias el prensado y la sinterización por paso de corriente eléctrica tienen lugar simultáneamente. La carga comienza a aplicarse antes de que comience a pasar la corriente eléctrica durante un corto periodo de tiempo. Así, el tiempo de aproximación indica los milisegundos que tarda el cabezal superior de la máquina en bajar y tocar el punzón superior de la matriz, Figura 3.24, momento en el cual comienza a aplicarse la presión establecida. Esta carga seguirá

aplicándose durante un corto periodo de tiempo, llamado tiempo de apriete, antes de que comience a pasar la corriente eléctrica, y se mantiene hasta el final del proceso de consolidación.

Ensayo	Programa:	Fecha:			
Características polvo	Material	Referencia polvo	Densidad de golpeo g/cm ³	Densidad aparente	Densidad absoluta g/cm ³
	FeSiB	100h 1:30 1%ACP	2.78		6.94
Activación externa	PRECOMPRESIÓN	No	* MPa		
	ACTIVACIÓN ELEC.	No	* V	* A	
Condiciones eléctricas	Duraciones (ms)				
	Apriete	PreCal (Ts1)	Subida (SIUp)	Cal (Ts2)	Enfriamiento
Condiciones mecánicas	Intensidades				
	Agresividad	I li (kA)	I 2i (kA)	Ieq (kA)	Energía (kJ)
Características Sinterizados	Carga (kN)	Presión (MPa)			
	11.4	#DIV/0!			
Otros Datos	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Masa (g)	Seco (cm ²)	
				#DIV/0!	
Observaciones				Yolumen (cm ³)	
				#DIV/0!	
				Densid (g/cm ³)	
				#DIV/0!	
				Porosidad (%)	
				#DIV/0!	
	T: Inicial (°C)	Lubricante	Diám Punzón (mm)	h punzones (mm)	h obleas (mm)
	18.3	Grafito	7.89	110.30	8.10
Ensayos con Fe Si B, calibracion 1 oblea. Polvo disuelto para eliminar cera.					

Figura 3.22. Captura de pantalla del archivo Excel de adquisición de datos.



Figura 3.23. Esquema de los tiempos principales que intervienen en las experiencias SRE-MF.

El ciclo de sinterizado consta, de una etapa de aproximación, una segunda etapa de calentamiento, seguido de una etapa final de enfriamiento. Durante el enfriamiento, se anula el paso de corriente, siendo esta la etapa previa a la retirada de la carga y final de la experiencia.

En la sinterización por resistencia eléctrica se utiliza una matriz o molde (Figura 3.24) para confinar y dar forma a los polvos que van a ser sinterizados. Se ha elegido una forma cilíndrica debido a la simplicidad y simetría de la pieza, ya que su modelado es sencillo.

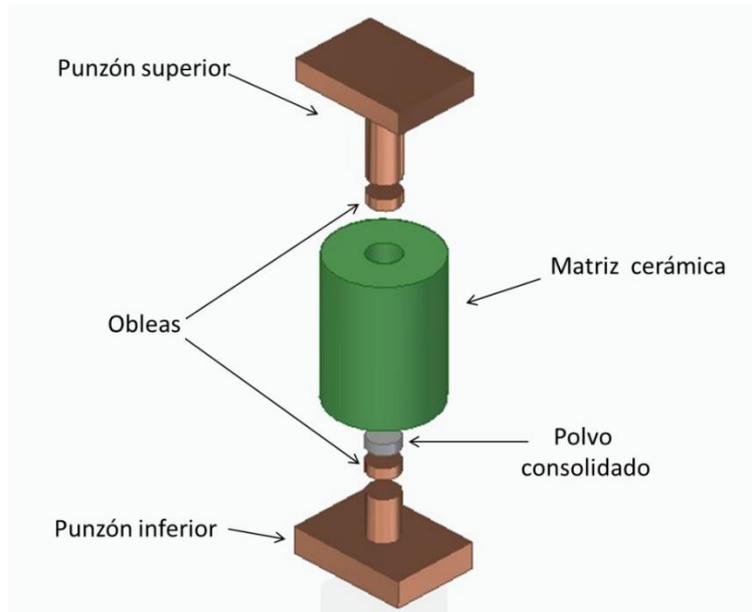


Figura 3.24. Esquema de montaje en la SRE-MF.

La corriente eléctrica ha de pasar atravesando el polvo, y no a través de la matriz, para que la energía térmica se libere a través del material. Es por ello que la matriz ha de ser eléctricamente aislante, además de ser también aislante térmicamente para que no haya una evacuación intensa de calor durante la sinterización.

En investigaciones previas, llevadas a cabo por los directores de esta Tesis, se han probado una gran variedad de matrices fabricadas de distintos materiales y con geometrías distintas. Se ha podido comprobar que la que reúne mejores características de resistencia mecánica, aislamiento eléctrico y térmico, es una matriz de tubo cerámico. La cerámica no resiste tensiones a tracción, y por ello, la primera solución que se empleó en esta tesis fue abrazar el tubo cerámico con una matriz metálica partida (Figura 3.25).



Figura 3.25. Zuncho de acero envolviendo a la matriz cerámica.

Esta idea fue empleada por Lenel, pionero en esta técnica, pero presentaba el inconveniente de que pueden aparecer tensiones internas en el tubo cerámico al aplicar la tensión a una superficie circular. Como consecuencia de ello, el tubo cerámico tenía una durabilidad muy corta, y esto elevaba el coste de material. Por tanto, se hacía necesario buscar una solución a este inconveniente.

Además, entre las distintas posibilidades de acoplar el tubo cerámico al zuncho metálico, había que buscar una que no requiriera un reemplazo lento y costoso si la cerámica llegaba a romperse, ya que la principal ventaja de esta sinterización es la rapidez del experimento.

Finalmente, se ha utilizado una matriz cerámica de sialon, de mayor grosor que los tubos cerámicos anteriores, para evitar así el zuncho metálico que le ofrecía resistencia mecánica pero no garantizaba una distribución uniforme de tensiones de precompresión en todos los puntos de la cerámica al estar partido. Esta matriz de sialon no zunchada restringe eficientemente el desplazamiento radial proporcionando una distribución de tensiones más uniforme, y presentando unas propiedades que mejoran el comportamiento y la durabilidad de las matrices durante las experiencias (Figura 3.26).



Figura 3.26. Matriz de sialon.

El material escogido para estas matrices es sialon (nitruro de silicio Si_3N_4 suministrado por la empresa International Syalons), que presenta una escasa porosidad y una relativamente baja conductividad térmica (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Propiedades físicas de la matriz cerámica de sialon.

Composición	α/β -Sialon
Densidad	3.23 g/cm ³
Límite elástico	290 GPa
Dureza	94 HRA
Resistividad eléctrica	1012 $\Omega \cdot \text{cm}$
Conductividad térmica	20 W/(m ² K)

Los elementos encargados de transmitir a los polvos la fuerza de compresión y la corriente eléctrica que proporciona la máquina de sinterización son los punzones. Estos han de ajustarse perfectamente con la matriz para que el polvo no ascienda por las paredes durante la experiencia, pero se ha de tener en cuenta que, si el ajuste fuera excesivo, parte de la fuerza aplicada se emplearía en vencer la fricción, por lo que la eficiencia mecánica del proceso disminuiría. Los punzones van roscados a unas bases del mismo material, para garantizar un perfecto contacto eléctrico entre estas bases y los electrodos, evitando la electroerosión y asegurando la perpendicularidad de dichos punzones durante la experiencia.

El material utilizado para estos punzones ha sido una aleación de cobre, cromo y circonio (Tabla 3.3). Han sido fabricados mediante torneado, con las dimensiones necesarias para el ajuste con el diámetro interior de la matriz cerámica.

Tabla 3.3. Propiedades físicas del material de los punzones.

Composición	98.9% Cu, 1% Cr, 0.1% Zr
Densidad	8.92 g/cm ³
Límite elástico	127 MPa
Resistencia a la tracción	370 MPa
Dureza	110 HB
Conductividad eléctrica	$4.1322 \cdot 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ (71 IACS)
Conductividad térmica	295 W/(m ² K)
Temperatura de ablandamiento	525 °C

Se han utilizado unas obleas cilíndricas entre los punzones y el polvo, para evitar el deterioro de los punzones (Figura 3.24). Estas obleas son de aproximadamente unos 4 mm de altura, y en un principio se hicieron del mismo material que los punzones, pero se dañaban en exceso durante las experiencias. Por ello, tras las experiencias iniciales se

sustituyeron por un material más resistente: una aleación de cobre-wolframio A15WC, CuW 30/70 sinterizado, del fabricante Ampco Metal (Tabla 3.4). Se fabricaron también por torneado, partiendo de una barra de diámetro de 14 mm de diámetro y unos 200 mm de longitud. Este material tiene mayor resistencia mecánica cuando se alcanzan temperaturas altas. Además, presenta una menor conductividad térmica que hace que la evacuación del calor que genera el polvo hacia los electrodos no se produzca tan rápido.

Tabla 3.4. Propiedades físicas del material de las obleas (CuW).

Composición	70% W, 30% Cu
Densidad	14.25 g/cm ³
Dureza	90-96 HRB
Conductividad eléctrica	44-52 IACS
Conductividad térmica	227 W/(m·K)

Tanto las paredes interiores de la matriz como la superficie de las obleas en contacto con el polvo se han lubricado con una suspensión de grafito en acetona. El hecho de introducir las obleas entre los punzones y el polvo podría liberar más energía calorífica de contacto. Para evitarlo, se ha asegurado que estas superficies estén siempre muy limpias.

Etapa previa a la sinterización mediante SRE-MF

En experiencias anteriores llevadas a cabo en el laboratorio, los polvos que presentan agentes orgánicos, como el polvo de la presente investigación que contiene cera utilizada en la molienda como ACP, presentan problemas durante su procesado por SRE. En anteriores experiencias bastaba con una desgasificación en horno, a baja temperatura y de corto tiempo (usualmente 400 °C y 30 min), para eliminar dicha cera, algo que no funcionó con los polvos fabricados en esta tesis. Para eliminar la cera incorporada a los polvos durante el proceso de molienda, se requería una desgasificación muy severa para la total erradicación de los gases, con temperaturas en horno elevadas y tiempos prolongados. Así, las condiciones de desgasificación ensayadas fueron de 400 °C y 500 °C durante un tiempo entre 30 min y 45 min.

Pese a ello, los polvos así desgasificados siguieron provocando problemas durante la consolidación eléctrica, produciendo fallos en la experiencia sin poder concluirse satisfactoriamente la consolidación, e incluso interrumpiendo el proceso. Únicamente la

condición de 400°C y 30 min de desgasificación, permitió realizar experiencias de SRE.MF. A pesar de obtener un compacto bien sinterizado, las curvas de adquisición del equipo seguían mostrando la presencia de gases y, además, tras analizar mediante difracción de rayos X estos polvos desgasificados, se observó que perdían el carácter amorfo/nanocristalino que se alcanzó en la molienda. Estos resultados se detallan más adelante, en el apartado 5.3.3 del capítulo 5 de resultados.

Por todos estos inconvenientes, se decidió que el desgasificado no era el procedimiento adecuado para eliminar el exceso de cera de estos polvos molidos, y se buscó una vía alternativa que no destruyese el carácter amorfo/nanocristalino de los mismos, Figura 3.27.

Esta nueva vía consiste en una eliminación de la cera por procesos químicos, mediante diversos baños del polvo en disolvente universal de tipo comercial (Disolvente Universal MPL). Tras numerosas experiencias, se determinó que la proporción adecuada polvo/disolvente es de 20 g de polvo por cada 100 ml de disolvente. Cada tipo de polvo se sometió a 4 inmersiones, de 30 minutos, en el disolvente, siendo la mezcla agitada y calentada por debajo de una temperatura de 40°C, para la mejor disolución de la cera en el disolvente. Finalmente, se realiza un secado del polvo en baño de arena, estando así ya listo para su sinterizado por resistencia eléctrica.

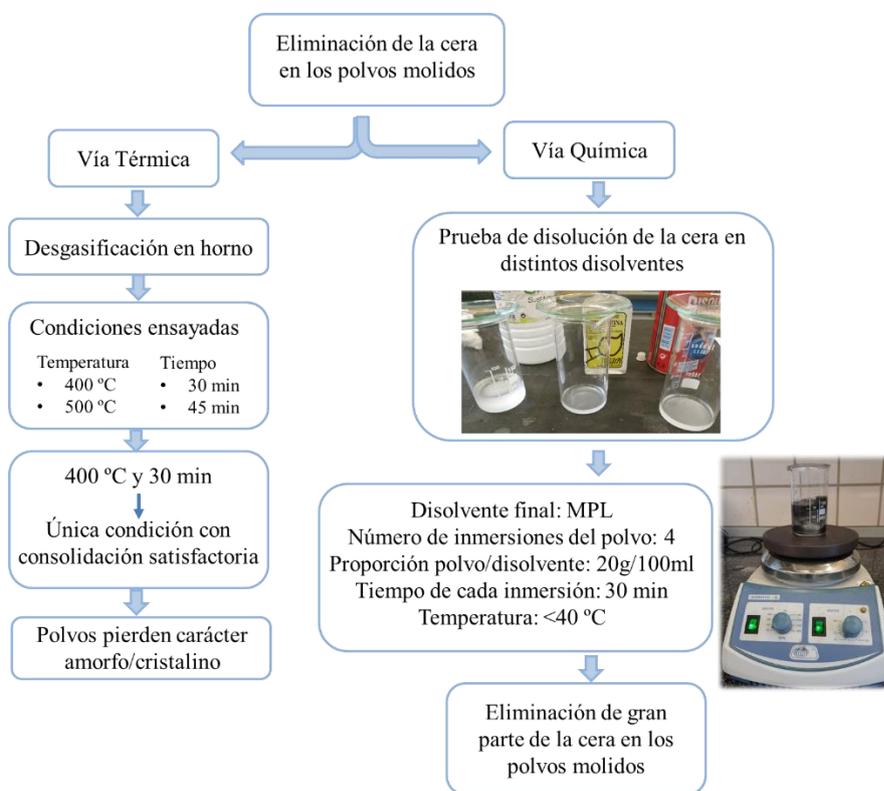


Figura 3.27. Esquema del procedimiento seguido para la eliminación de la cera en los polvos molidos.

Esta etapa finaliza con la limpieza de todas las superficies de las obleas, punzones y matriz, y su posterior lubricación con la suspensión de grafito en acetona. A continuación, se coloca la matriz sobre el punzón inferior, la oblea inferior y se vierte el polvo en el interior de la matriz, para después cerrar el montaje con la oblea superior y punzón superior. El montaje completo se coloca sobre la bancada del equipo, y ya se procede a la realización de la experiencia de SRE-MF.

Ejecución de una experiencia SRE-MF

La experiencia es programada a través del CPC-Connect, introduciendo las condiciones de la misma. Se establece conexión entre el archivo Excel de adquisición y el equipo, de forma que se recogerán todos los datos y parámetros de la experiencia para después procesar los resultados. En la Figura 3.28 se representa la secuencia del proceso de ejecución de una experiencia SRE-MF.

Durante esta configuración de los parámetros de la experiencia, la temperatura del montaje se equilibra con la temperatura de las placas de cobre de la bancada inferior del equipo, la cual dispone de un sensor de temperatura para ello. Se anotará en el archivo Excel esta temperatura además de los datos del polvo, dimensiones de los electrodos y obleas utilizadas, entre otros.

Cuando el archivo de adquisición se encuentra en modo “*espera de datos*”, y el equipo está preparado para la soldadura, se procede a ejecutar la experiencia SRE-MF. Para ello hay que activar los dos mandos de activación del equipo simultáneamente (Figura 3.21) y mantenerlos pulsado hasta el final de la experiencia (secuencia total: bajada del cabezal superior hasta tocar el electrodo superior del montaje, aplicación de la presión y de la corriente y a continuación la subida del cabezal superior hasta su posición de inicio).

Es entonces, cuando ha terminado la experiencia de sinterización, y se sueltan los pulsadores, mientras se espera a que el archivo Excel adquiera los datos de la experiencia para procesarlos. En este momento se vuelcan todos los parámetros a través del CPC-Connect, datos de Intensidad, Tensión, Fuerza y Posición durante la experiencia SRE-MF.

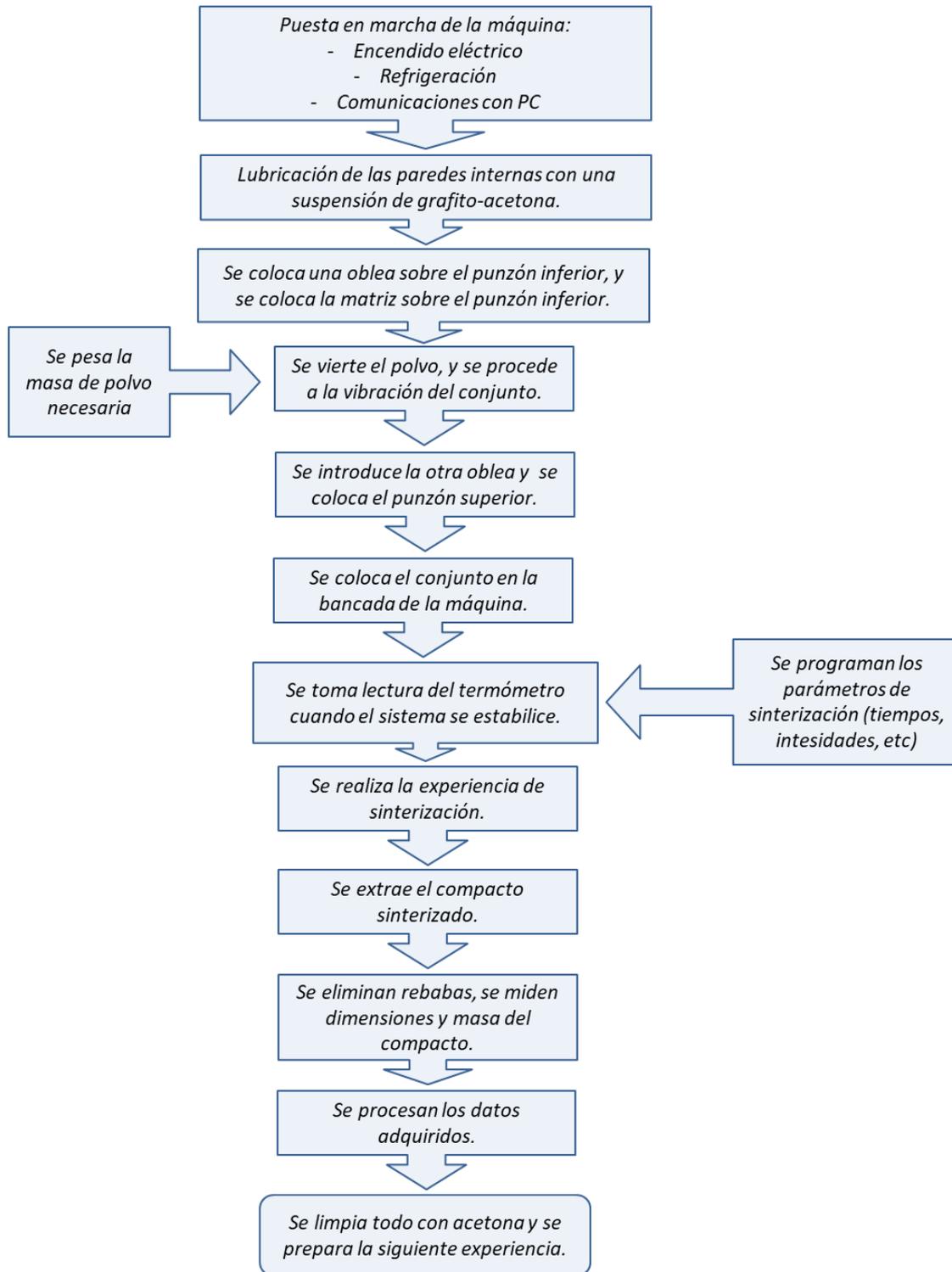


Figura 3.28. Secuencia del proceso de ejecución de una experiencia SRE-MF.

Finalmente, el compacto se extrae del montaje una vez que se haya enfriado. A este compacto sinterizado se le mide su masa, altura y diámetro y estos valores se introducen en el archivo Excel. Entonces, con ellos, se procesan los datos adquiridos de la experiencia y

se obtienen valores, tablas y gráficas de resultados correspondientes a la experiencia de SRE-MF acabada de realizar.

3.5. Caracterización de los compactos

Los compactos fabricados tanto por sinterización convencional como mediante SRE-MF, se han caracterizado usando distintas técnicas. Se han medido la densidad por dimensiones, la porosidad y resistividad eléctrica, las cuales se han relacionado con la energía específica que se ha aportado en el proceso de sinterización eléctrica. Se ha caracterizado además su estructura a escala micro y macro.

Se han realizado ensayos de microdureza Vickers, relacionando los valores obtenidos con la energía específica aportada en la sinterización y, por último, se han medido las curvas de histéresis y las pérdidas en los compactos, con el fin de analizar las características magnéticas estáticas como el campo coercitivo, H_c , entre otras.

3.5.1. Densidad y porosidad

Los compactos se pasan por un papel de lija, nada más salen de la sinterización eléctrica y, mediante abrasión en seco, se eliminan las rebabas. A continuación, se procede a medirles su masa y dimensiones, para el cálculo de su densidad aparente.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (3.12)$$

donde m es la masa, r es el radio y h es la altura.

Para medir las masas se ha utilizado una balanza Denver SI-2002, cuya precisión es hasta las centésimas de gramo, y para medir las dimensiones, diámetros y alturas, de los compactos se ha utilizado un calibre digital Mitutoyo con precisión de centésimas de milímetro. Se han realizado 8 medidas tanto para la altura como para el diámetro, en distintas zonas del compacto, para obtener un promedio de cada uno de dichos valores.

El valor de la porosidad de los compactos (%), se ha obtenido a partir del cálculo con la densidad anterior y la densidad absoluta según la ecuación:

$$\theta = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100 \quad (3.13)$$

3.5.2. Energía térmica específica (ETE)

En los procesos de sinterización por resistencia eléctrica (SRE) se genera, debido al efecto Joule, una cierta cantidad de energía térmica en la fabricación de los compactos. Esta es la energía térmica específica (ETE), y se designa por la letra griega η . Se define como la integral en el tiempo de la curva de potencia eléctrica disipada en el agregado de polvo durante el proceso de consolidación, dividida por la masa del compacto:

$$\eta = \frac{1}{M} \int_0^t I^2 \cdot R(\tau) d\tau \quad (3.14)$$

donde M es la masa del compacto, R la resistencia eléctrica del agregado de polvo, I la intensidad de corriente eléctrica y t el tiempo de paso de la corriente eléctrica.

Los valores de R e I en cada instante son capturados por el equipo de SRE-MF y la energía térmica específica (kJ/g) se calcula con las medidas realizadas de dimensiones y peso de cada compacto. Se ha programado una macro en Excel para obtener este valor a partir del tratamiento de los datos de adquisición del equipo de SRE-MF (Figura 3.22).

Por definición, la energía térmica específica aumenta a medida que lo hacen la intensidad de corriente eléctrica y el tiempo de paso de la misma durante la sinterización. Es por ello que el valor de la ETE da una información muy concreta de la consolidación de la pieza, ya que considera las tres variables en las experiencias de SRE-MF: intensidad, tiempo y presión.

3.5.3. Resistividad eléctrica

Los valores de la resistividad eléctrica (ρ) se obtienen a partir de la medida de los valores de resistencia eléctrica (R), tomados con un medidor digital (micro-ohmiómetro) modelo CA-6240 de la empresa Chauvin Arnoux (Figura 3.29), con capacidad para medir valores del orden de hasta los $\mu\Omega$.

Su funcionamiento se basa en un puente de Kelvin, determinando así el valor de la resistencia eléctrica por el método de los cuatro puntos representado en la Figura 3.30. Una corriente continua (I) pasa por los dos puntos de los extremos, a través de la resistencia, y se realiza una medida de tensión (V) en los bornes de la misma. El equipo de medida devuelve el valor de la resistencia V/I .



Figura 3.29. Micro-ohmiómetro modelo CA-6240, Chauvin Arnoux.

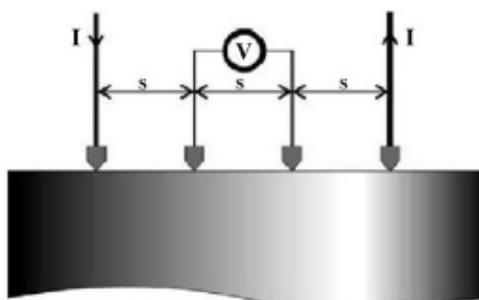


Figura 3.30. Esquema de la sonda de medida de la resistencia eléctrica.

Con el puente de Kelvin, al cual se conectan los electrodos, se obtiene el valor de la resistencia eléctrica (R), siendo la distancia, s , de separación de estos electrodos siempre la misma e igual a 2 mm. A partir de estos datos se puede calcular directamente la resistividad eléctrica:

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot R \quad (3.15)$$

Para cada compacto se han tomado cuatro valores de resistencia eléctrica (R_i), a temperatura ambiente, que se corresponden con ocho medidas, puesto que cada uno de estos cuatro valores es el resultado del promedio de dos medidas con polaridades invertidas $R_i(+)$ y $R_i(-)$.

$$R_i = \frac{R_i(+)+R_i(-)}{2} \quad (3.16)$$

A cada valor de R_i le corresponde un valor de resistividad eléctrica ρ_i y con la media aritmética de estos cuatro valores, se obtiene el valor final de la resistividad eléctrica del compacto, ρ_i .

$$\rho_i = 2\pi \cdot S \cdot R_i \quad (3.17)$$

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^4 \rho_i}{4} \quad (3.18)$$

3.5.4. Análisis estructural

A. Preparación metalográfica

Cada uno de los compactos se prepara metalográficamente para obtener una superficie plana y especular del mismo, con el fin de estudiarlo a nivel macro y microscópico. El procedimiento a seguir, aunque sencillo, requiere de cierta experiencia de laboratorio.

Corte y empastillado

Las probetas de pequeño tamaño requieren ser empastilladas para su preparación metalográfica para facilitar su manipulación a la hora del desbaste y del pulido de la misma.

Los compactos fabricados tienen forma cilíndrica, y por ello se realiza un corte en el plano radial de la probeta, que es el más adecuado para estudiar su estructura al completo. El corte se realiza con una cortadora Struers de modelo Secotom-10 (Figura 3.31).



Figura 3.31. Cortadora Struers modelo Secotom-10.

Con el compacto cortado, se prepara metalográficamente una de las mitades, embutiéndola en una resina de muy rápido endurecimiento en frío (10 minutos) y muy resistente a la acción de los reactivos de ataque que se emplean en la preparación. La resina que se ha seleccionado es DMT AceCold de Metcon, Figura 3.32, ya que es de fácil disolución en acetona y se puede recuperar el compacto si se requiere.

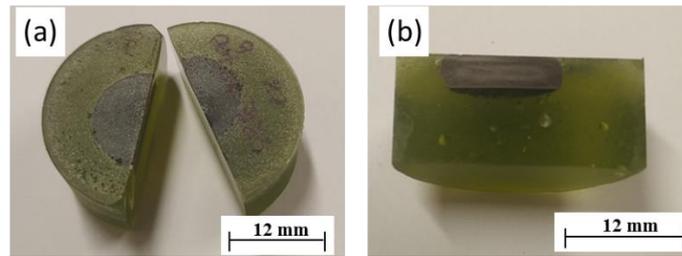


Figura 3.32. Compacto embutido en resina.

Desbaste

Una vez empastillada la probeta, se rebajan sus bordes con una lija gruesa para eliminar los filos cortantes y poder manipularla fácilmente. A continuación, se realiza un desbaste fino de la sección a estudiar, empleando lijas de 300, 600, 1000 y finalmente 2400 (o 4000 en algunos casos). Se ha utilizado una lijadora orbital Struers Knuth-Rotor-2 (Figura 3.33).



Figura 3.33. Lijadora orbital Struers Knuth-Rotor-2.

Este desbaste se realiza siempre refrigerado con agua directamente sobre la lija, que impide el sobrecalentamiento de la muestra, y permite retirar los restos desprendidos de su superficie. Además, después de usar cada una de estas lijas, es importante, limpiar la muestra con agua antes de empezar con la siguiente. Esta fase de la preparación es esencial para conseguir una superficie bien plana, y libre de rayas que no puedan eliminarse en el pulido posterior.

Pulido

Se ha empleado una pulidora Struers LaboPol-6, Figura 3.34, con un paño especial sobre el que se aplica una disolución de partículas abrasivas de alúmina (de 0.4 a 1.0 μm) en agua.

Tras el pulido es necesario limpiar la muestra con agua, para evitar que queden restos de abrasivo en la posible porosidad abierta de la muestra, y posteriormente con alcohol, para eliminar el agua atrapada en esta porosidad y evitar así problemas de oxidación.



Figura 3.34. Pulidora Struers LaboPol-6.

Ataque

Tras el pulido se lleva a cabo el ataque, cuyo objetivo es revelar la microestructura del material. Para ello se utiliza un reactivo apropiado para este material como es el Nital, (Ácido Nítrico diluido al 5% con alcohol etílico). Este reactivo se emplea por frotación durante 5-10 segundos sobre la muestra.

Realizado el ataque, se hacen visibles al microscopio óptico las partes elementales de la muestra, como fases y límites de granos.

B. Macrografías

Es necesaria primero una visión global de la estructura del material, para emplear posteriormente técnicas con mayor magnificación y resolución, y así completar el análisis estructural.

Es por ello que se realizan en primer lugar las macrografías de las muestras. Para ello se ha empleado una lupa estereoscópica Nikon SMZ 25, Figura 3.35.



Figura 3.35. Lupa estereoscópica Nikon SMZ 25.

C. Microscopía Óptica

Los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) y de Barrido (SEM) tienen, respectivamente, una gran resolución y profundidad de campo. Sin embargo, la microscopía óptica sigue siendo una técnica esencial para estudiar adecuadamente la microestructura de los materiales,

El microscopio que ha sido utilizado es el Nikon Eclipse modelo MA100N (Figura 3.36). Las imágenes son recogidas mediante una cámara digital acoplada a este microscopio. Para cada muestra analizada, se han tomado imágenes a diferentes aumentos (50X, 100X, 200X, 500X y 1000X).



Figura 3.36. Microscopio óptico Nikon Eclipse modelo MA100N.

3.5.5. Microdureza Vickers

Para evaluar la distribución de dureza en las diferentes regiones de los compactos sinterizados, se les ha realizado un estudio de microdureza Vickers, tras ser preparados metalográficamente.

Este ensayo se lleva a cabo por la aplicación de una carga mediante un indentador piramidal de diamante sobre la superficie del material, tal y como se describe en las normas ASTM E 384 [29] y UNE-EN 6507-1 [30].

La Figura 3.37 muestra un esquema con los puntos donde se han realizado las indentaciones en cada uno de los compactos fabricados. Estos puntos están escogidos de forma que, aprovechando las simetrías de los compactos, se recoge información de las distintas zonas del compacto (zona central, zona interior y superficies laterales y de las bases), con solo medir dureza en cinco puntos.

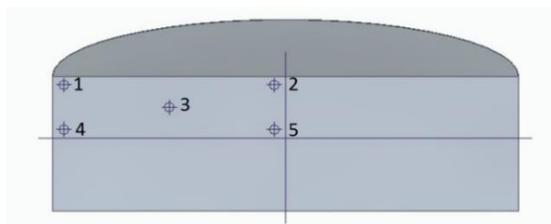


Figura 3.37. Esquema de la muestra con las posiciones correspondientes a los puntos donde se han medido las propiedades.

Se ha utilizado un microdurómetro Struers modelo Duramin-A300 (Figura 3.38), que está conectado a un ordenador con el *software* del fabricante, el cual permite obtener directamente la dureza del material a partir de las medidas de la longitud de las diagonales de la huella.



Figura 3.38. Microdurómetro Struers Duramin A300.

El *software* del equipo permite realizar medidas de la dureza en diferentes puntos de la muestra de forma automatizada. De esta forma, se pueden particularizar las medidas para que se realicen siempre en las mismas zonas, y así realizar después un estudio comparativo.

3.5.6. Medidas magnéticas

Para la medición de los ciclos de histéresis y las pérdidas de los compactos se ha utilizado el equipo AMH-1KS de *Laboratorio Elettrofisico*, Figura 3.39. Este equipo realiza las mediciones de acuerdo a las normas IEC 60404-4, IEC 60404-2, IEC 60404-6 y ASTM A773.



Figura 3.39. Equipo AMH-1KS para las medidas magnéticas de los compactos.

La medida de las propiedades magnéticas requiere que la muestra tenga geometría anular y de pequeño espesor. Para conseguirlo, se ha realizado un taladro en el centro a algunos de los compactos y se han extraído las rodajas de 1 mm de espesor con el equipo Leica EM TXP, Figura 3.40, instalado en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Muchos de los compactos finales de la aleación seleccionada han requerido que la preparación fuera llevada a cabo por electroerosión, ya que no podían ser taladrados por la fragilidad que presentaban a pesar de su dureza.



Figura 3.40. Leica EM TXP para la preparación de los compactos.

Los compactos anulares se envuelven en dos devanados, primario y secundario, tal y como se muestra en la Figura 3.41, para introducirlos posteriormente en el equipo AMH-1KS para la medición de sus propiedades magnéticas.



Figura 3.41. Muestra preparada con los devanados primario y secundario para su medición.

La muestra ha de estar preparada de modo que los devanados tengan un conjunto primario de N_H vueltas alrededor de la muestra para su excitación, y un conjunto secundario de vueltas N_B para detectar el flujo magnético (Figura 3.42). El campo $H(t)$ se determina midiendo la corriente en el devanado primario $i(t)$, según la fórmula:

$$H(t) = N_H \cdot \frac{i(t)}{l} \quad (3.19)$$

donde l es el camino medio magnético. La corriente se mide a través del voltaje de la resistencia R . Un generador de funciones arbitrarias genera un voltaje a la frecuencia deseada que es amplificada por un amplificador de potencia para aumentar el nivel de la excitación.

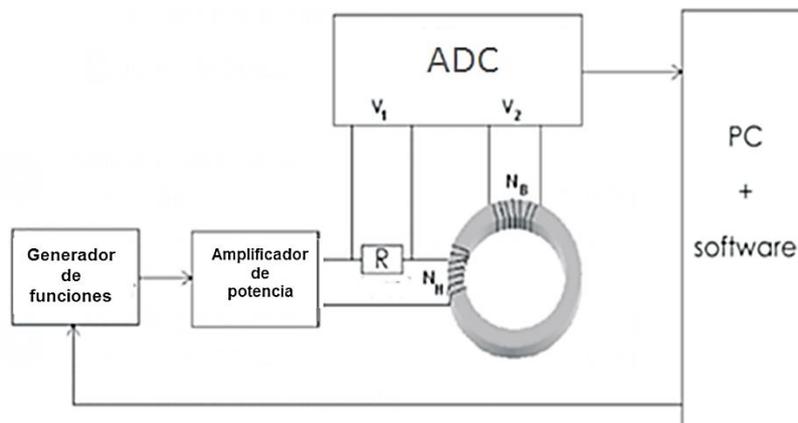


Figura 3.42. Esquema del funcionamiento del equipo AMH-1KS.

3. Procedimiento Experimental

El AMH-1KS dispone de un *software*, Soft2015, que gestiona automáticamente las mediciones, incluyendo la comparación de diferentes curvas y su análisis estadístico. Se muestra en la Figura 3.43.

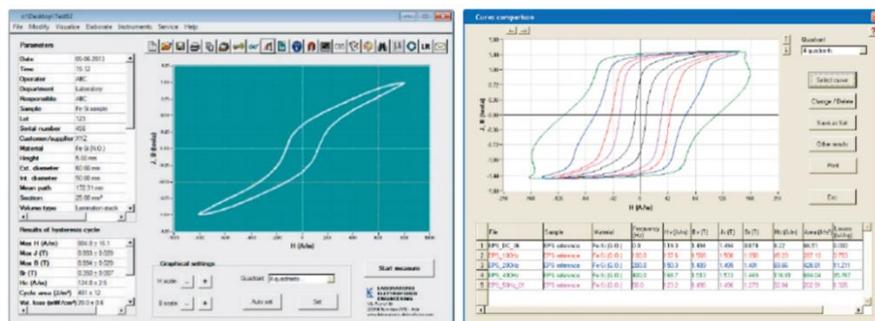


Figura 3.43. Software del equipo AMH-1KS.

Se han analizado las medidas de algunas propiedades magnéticas como son la remanencia, B_R , la coercitividad, H_C , y la inducción magnética máxima, B_{max} . Los resultados obtenidos se muestran y discuten en el apartado 5.4.7 del capítulo 5.

3.6. Referencias

- [1] K. Okada, S. Kikuchi, T. Ban and N. Otsuka, “Difference of mechanochemical factors for Al_2O_3 powders upon dry and wet grinding”, *Journal of Materials Science and Letters*, 11 (12) (1992), 862-864.
- [2] A. Bellosi, F. Montverde, S. Botti and S. Martelli, “Development and characterization of nanophase Si_3N_4 -based ceramics”, *Materials Science Forum*, 235-238 (Part 1) (1997), 255-260.
- [3] T. Yamazaki, K. Terayama, T. Shimazaki and K. Sugimoto, “Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga”, *Journal of Materials Science Letters*, 16 (16) (1997), 1357-1359.
- [4] C.L. Ye, D. Chen and H.-Y. Liu, “Study on synthesis of ZnFe_2O_4 nanocrystal by solid-liquid reaction ball milling assisted by ultrasonic”, *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, 40 (1) (2011), 132-138.
- [5] Q. Hou, Z.C. Shi, R.H. Fan, L.C. Ju, “Cryomilling and Characterization of Metal/ceramic Powder”, *Key Engineering Materials*, 512-515 (2012), 127-131.
- [6] J.S. Benjamin, “Mechanical Alloying”, *Scientific American*, 234 (5) (1976), 40-48.
- [7] J.J. Fisher and R.M. Haerberle, “Commercial status of mechanically alloyed materials”, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 21 (1988), 461-477.
- [8] D. Maurice and T.H. Courtney, “Milling dynamics: Part III. Integration of local and global modelling of mechanical alloying devices”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (1996), 1981-1986.
- [9] D.R. Maurice and T.H. Courtney, “The physics of mechanical alloying: A first report”, *Metallurgical Transactions A*, 21(2) (1990), 289-303.
- [10] W. Rydin, D. MAURICE and T.H. Courtney, “Milling dynamics: Part I. Attritor”, *Metallurgical Transactions A*, 24 (1993), 175-185.
- [11] M. Espigares, “Obtención, procesado y caracterización de aleaciones Al-5Ti preparadas por aleado mecánico bajo atmósfera de aire”, Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1997).
- [12] J. Strittmatter, “Desarrollo de materiales industriales por métodos pulvimetalúrgicos”, Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1994).
- [13] P. Urban, “Estudio de la amorfización y consolidación mediante sinterización por resistencia eléctrica de polvos metálicos”, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (2012).
- [14] E. B. Yekta, A. H. Taghvaei and S. Sharafi, “Glass formation and magnetic study of new $\text{Fe}_{70}\text{Ta}_5\text{Si}_{10}\text{C}_{15}$ powders prepared by mechanical alloying with high thermal stability”, *Powder Technology*, 332 (2017), 241-249.

- [15] American Society of Metals, Metals Handbook, Vol. 7, "Powder Metallurgy", ASM, Metals Park, Ohio (USA), (1995).
- [16] UNE-EN ISO 3954, "Polvos para uso en pulvimetalurgia. Tomas de muestras", (2008).
- [17] ASTM B215-10, "Standard Practices for Sampling Metal Powders", ASTM International, West Conshohocken, PA, (2010).
- [18] M.F. Chaves, "Manual de laboratorio", Proyecto fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla (2000).
- [19] ASTM B213-97, "Standard test method for flow rate of metal powders", Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [20] ASTM B212-99, "Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders using the hall flowmeter funnel", Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [21] ASTM B527-93(2000), "Standard test method for determination of tap density of metallic powders and compounds", Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [22] Paul A. W. and O. Clyde, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Nocrass, GA USA, (1997).
- [23] MPIF Standard 45, "Determination of compressibility of metal powders. Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products", MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
- [24] ASTM B331-95(2002), "Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction", Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [25] J.S. Hirschhorn, *Introduction to powder metallurgy*, APMI, New York, USA, (1969).
- [26] W.J. Huppmann, K. Dalal, P. Wellner and G. Elssner, "Metallographic characterization of PM materials", *Powder Metallurgy*, 26 (1) (1983), 23-30.
- [27] J.M. Gonzalez, "Contribución al estudio de la consolidación de polvos metálicos mediante presión en frío", Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1979).
- [28] J.M. Gallardo, "Fabricación de aceros rápidos por procedimientos pulvimetalúrgicos", Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1985).
- [29] ASTM E384-11e1, "Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials", Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2011).

[30] UNE-EN ISO 6507-1, “Materiales metálicos: Ensayo de dureza Vickers, Parte 1: Método de ensayo”, Madrid, (2006).

Capítulo 4

Materiales

Índice

4.1.	Descripción de los polvos elegidos	139
4.2.	Hierro Atomet 1001HP.....	139
4.2.1.	Morfología y microestructura	140
4.3.	Silicio Amperit 170.084	141
4.3.1.	Morfología y microestructura	142
4.4.	Boro cristalino.....	142
4.4.1.	Morfología y microestructura	143
4.5.	Granulometrías.....	144
4.6.	Curvas de compresibilidad	145
4.7.	Curvas de resistividad-porosidad.....	145
4.8.	Cera orgánica (Agente Controlador del proceso)	147
4.9.	Grafito KS4.....	147

4.1. Descripción de los polvos elegidos

En la presente investigación se ha utilizado la aleación amorfa $Fe_{78}Si_9B_{13}$, por ser una de las aleaciones Metglas que, como ya se mencionó en el apartado 2.5.4, es una de las aleaciones más estudiadas y utilizadas por su bajo coste, sus buenas propiedades mecánicas y sus propiedades magnéticas blandas.

Se presentan a continuación las características proporcionadas por el fabricante y las propiedades medidas de los materiales de partida en estado de recepción:

- Hierro Atomet 1001HP
- Silicio
- Boro

Las características de la aleación conseguida, depende de las condiciones del aleado mecánico, empleadas para su obtención, por ello, se estudiarán en el capítulo 5 de resultados, diferenciándose así las distintas propiedades que presentan las distintas condiciones estudiadas.

Finalmente se muestran las características de la cera empleada como agente controlador del proceso en las moliendas y del grafito utilizado como lubricante en el proceso de sinterización por resistencia eléctrica.

4.2. Hierro Atomet 1001HP

El polvo de hierro utilizado ha sido suministrado por la empresa canadiense Rio Tinto *Fer Et Titane Inc.* Su referencia es Atomet 1001HP y ha sido fabricado mediante atomizado acuoso. Es de elevada pureza (>99.4%) y su contenido de impurezas es Mn (0.091%), O (0.06%), C (0.004%) y S (0.0053%).

Las principales características y propiedades de este material se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades de los polvos de Fe elemental en estado de recepción

Número atómico		26
Peso atómico	(g/mol)	55.85
Estructura cristalina		bcc (α) $a = 0.287 \text{ nm}$ $\downarrow \quad 912^\circ\text{C}$ fcc (γ) $a = 0.365 \text{ nm}$ $\downarrow \quad 1394^\circ\text{C}$ bcc (δ) $a = 0.293 \text{ nm}$
Electronegatividad Pauling		1.8
Forma de partícula		Irregular, esponjosa
Tamaño de partícula	d(0.1) (μm)	55.32
	d(0.5) (μm)	149.99
	d(0.9) (μm)	290.33
Densidad absoluta (ρ_{abs})	(g/cm^3)	7.86
Densidad aparente (ρ_a)	(g/cm^3)	2.96
Densidad relativa (ρ_{rel})	(%)	37.66
Densidad de golpeo (ρ_g)	(g/cm^3)	3.57
Fluidez	50g, 2.54mm \varnothing , (s)	24.96
Dureza Mohs		4.0

4.2.1. Morfología y microestructura

La morfología del polvo de hierro se ha analizado mediante microscopía electrónica SEM-SE que se muestran en la Figura 4.1.

Las imágenes (a), (b) y (c) se han realizado a los aumentos 500X, 1000X y 2000X respectivamente. Puede observarse su forma irregular, el tamaño de partícula no uniforme y la superficie esponjosa que poseen estos polvos.

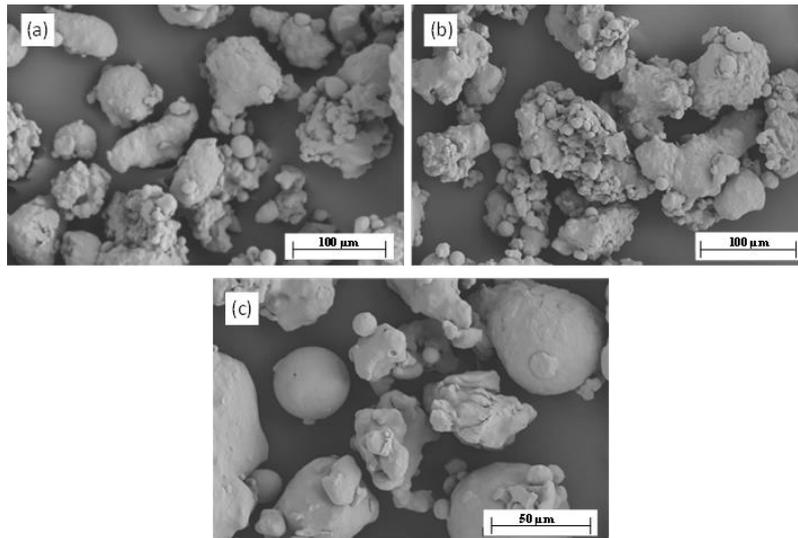


Figura 4.1. Imágenes SEM del polvo de hierro Atommet 1001HP

4.3. Silicio Amperit 170.084

El polvo de silicio que se ha empleado en esta investigación ha sido suministrado por la empresa alemana HC Stark. Este polvo tiene una pureza del 99.6%, siendo sus impurezas de aluminio (0,08%), calcio (0,01%), hierro (0,04%), carbono (0,1%) y oxígeno (0,1%).

En la Tabla 4.2 se muestran las principales características de estos polvos.

Tabla 4.2. Propiedades del polvo de silicio elemental en estado de recepción

Número atómico		13
Peso atómico	(g/mol)	26.98
Estructura cristalina		Cúbica de Diamante a = 0.287 nm
Electronegatividad Pauling		1.8
Forma de partícula		Irregular
Tamaño de partícula	d(0.1) (μm)	24.44
	d(0.5) (μm)	51.71
	d(0.9) (μm)	96.52
Densidad absoluta (ρ_{abs})	(g/cm ³)	2.3
Densidad aparente (ρ_a)	(g/cm ³)	0.97
Densidad relativa (ρ_{rel})	(%)	42.17
Densidad de golpeo (ρ_g)	(g/cm ³)	1.25
Fluidez	50g, 2.54mm \varnothing , (s)	NO
Dureza Mohs		6.5

4.3.1. Morfología y microestructura

Se ha realizado el análisis mediante microscopía electrónica SEM-SE para observar su morfología, Figura 4.2.

Las imágenes (a), (b) y (c) se han realizado a los aumentos 250X, 500X y 1000X respectivamente. Puede observarse su forma irregular, en forma de lascas, y presentan un tamaño de partícula no uniforme.

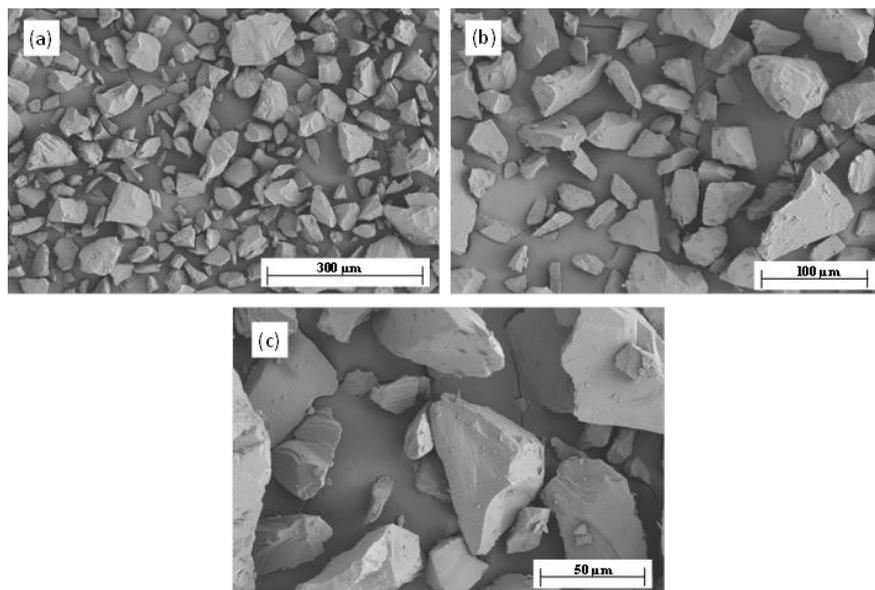


Figura 4.2. Imágenes SEM del polvo de silicio Amperit 170.084

4.4. Boro cristalino

El polvo de boro lo ha suministrado la empresa alemana Alfa Aesar GmbH, cuya denominación comercial es Boron powder crystalline 325 mesh. Tiene una pureza superior al 98%.

En la Tabla 4.3 se muestran las principales características de estos polvos.

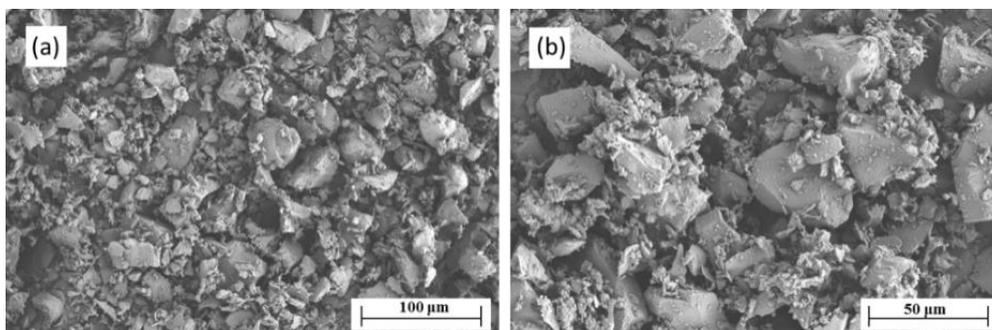
Tabla 4.3. Propiedades del polvo de boro elemental en estado de recepción

Número atómico		5
Peso atómico	(g/mol)	10.81
Estructura cristalina		Amorfo ↓ 800 °C Romboédrica (α) ↓ 1100 °C Tetraédrica (γ) ↓ 1300 °C Romboédrica (β)
Electronegatividad Pauling		2.0
Forma de partícula		Irregular
Tamaño de partícula	d(0.1) (μm)	4.89
	d(0.5) (μm)	22.08
	d(0.9) (μm)	48.75
Densidad absoluta (ρ_{abs})	(g/cm^3)	2.34
Densidad aparente (ρ_a)	(g/cm^3)	0.8
Densidad relativa (ρ_{rel})	(%)	34.19
Densidad de golpeo (ρ_g)	(g/cm^3)	1.02
Fluidez	50g, 2.54mm \varnothing , (s)	NO
Dureza Mohs		9.3

4.4.1. Morfología y microestructura

Al igual que en los polvos anteriores, la morfología del polvo de boro se ha analizado mediante microscopía electrónica SEM-SE que se muestran en la Figura 4.3.

Las imágenes (a) y (b) se han realizado a los aumentos 500X y 1000X respectivamente. Puede observarse que el tamaño es irregular al igual que su forma, presentando aglomeraciones de las partículas de tamaño más pequeño.

**Figura 4.3.** Imágenes SEM del polvo de boro

4.5. Granulometrías

La granulometría de los polvos determina de forma cuantitativa la distribución de las partículas en función de su tamaño. En la Figura 4.4 se han representado los resultados obtenidos del estudio granulométrico mediante difracción láser de los polvos de hierro, silicio y boro en estado de recepción

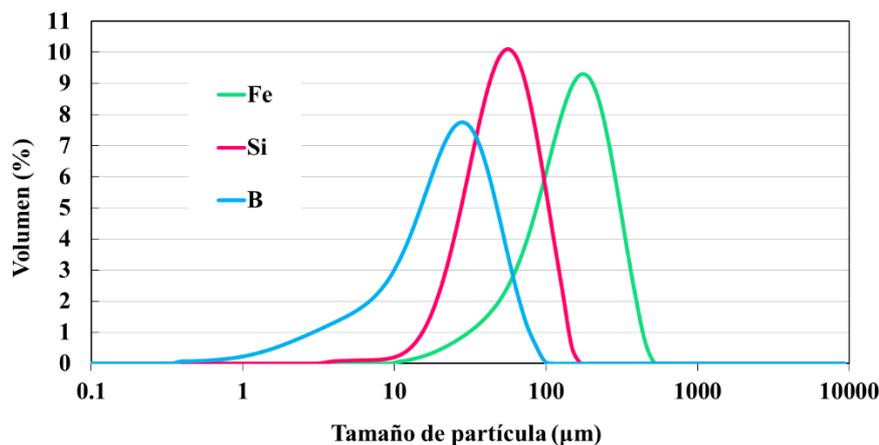


Figura 4.4. Granulometría de los polvos de Fe, Si y B.

Se puede observar que los tres polvos siguen la típica curva de granulometría, con forma de campana de Gauss. En el caso del hierro, casi la totalidad de las partículas, el 90%, tienen un tamaño menor a 290 μm ($d(0.9)$). El tamaño está principalmente comprendido en un rango entre 56 μm ($d(0.1)$) y 290 μm ($d(0.9)$), con un tamaño medio de partícula de 150 μm ($d(0.9)$).

Las curvas de los polvos de silicio y boro se encuentran desplazadas a la izquierda con respecto a la del hierro, por lo que tienen menor tamaño que éste. Este hecho puede afectar negativamente a la densificación del polvo para obtener una alta densidad de golpeo, característica muy importante para un buen prensado del polvo. El rango de tamaños de partícula (desde $d(0.1)$ hasta $d(0.9)$) para el silicio y boro es desde 24 hasta 97 μm para el silicio y desde 5 a 49 μm para el boro. El silicio tiene un tamaño medio de partícula de 52 μm y el boro de 22 μm .

4.6. Curvas de compresibilidad

Se ha representado la curva de compresibilidad de los distintos polvos en la Figura 4.5, que no es más que la representación de la densidad relativa frente a la presión de compactación de la probeta.

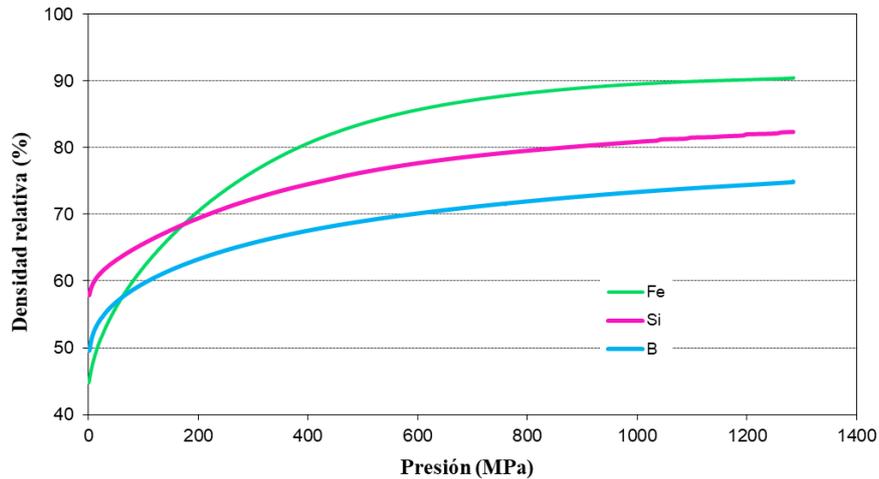


Figura 4.5. Curva de compresibilidad de los polvos de Fe, Si y B.

La curva del hierro parte de una densidad relativa en torno al 45% al inicio del ensayo y muestra una excelente compresibilidad, llegando al 90% de densidad relativa tras aplicar 1300 MPa. La densificación de los polvos de silicio y boro es mejor que la del hierro. El silicio parte de una densidad relativa en torno al 58% llegando hasta el 82% con 1300 MPa. En cambio, el boro solo alcanza el 75% de su densificación con 1300 MPa partiendo de una densidad relativa inicial de alrededor del 50%. Esto se debe a su muy baja densidad de golpeo y que presenta una elevada dureza, como se observa en la Tabla 4.3, que no permite una compresibilidad eficaz.

4.7. Curvas de resistividad-porosidad

Las curvas de resistividad-porosidad se han obtenido para los distintos polvos de partida, según el ensayo descrito en el apartado 3.3.9 del Capítulo 3. Dicho ensayo permite obtener la curva experimental de la resistividad en función de la fuerza de compresión que se aplica sobre la columna de polvo.

En la Figura 4.6 se han representado las curvas de resistividad frente a la porosidad de los polvos de partida, a excepción del boro, ya que no se pudieron medir datos de resistividad durante el ensayo. Esto es debido a la baja densificación del boro, como se observó en la Figura 4.5, junto a su baja conductividad a temperatura ambiente, que hace que la columna de polvo sea más resistiva, por lo que dificulta su medición, no presentando valores al llegar al valor límite de esfuerzo que alcanza la matriz utilizada.

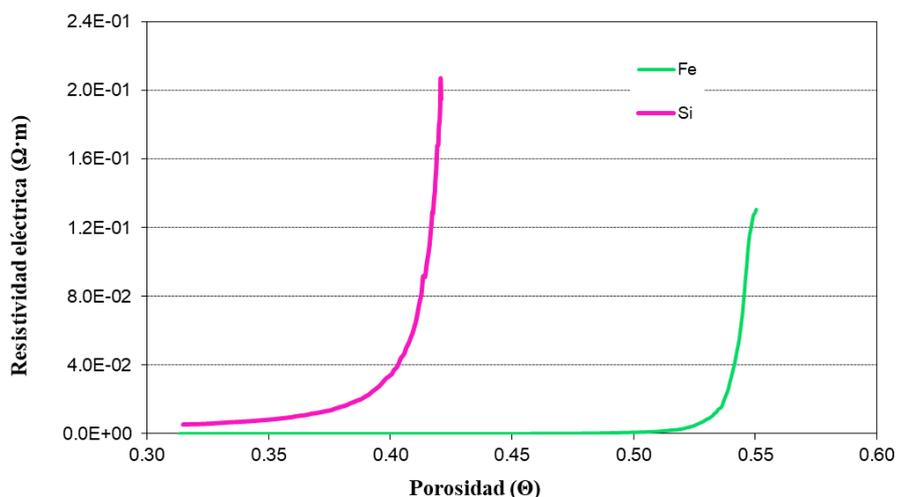


Figura 4.6. Curvas de resistividad-porosidad de los polvos de Fe y Si.

Para el hierro y el silicio, la forma de las curvas es bastante similar. El hierro presenta una resistividad del orden $1.3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot m$ al inicio del ensayo, para un valor de porosidad del 55% (45% de densificación). A medida que disminuye la porosidad por la aplicación de la carga de compresión, la resistividad disminuye rápidamente, de forma que al alcanzar un 50% de porosidad, ya tiene valores en torno a $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ llegando a valores finales del orden de $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$. En el caso del silicio, la resistividad al inicio del ensayo es en torno a $2 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot m$ para una porosidad de 42%, siendo más elevada que en el caso del hierro. A medida que disminuye la porosidad, la resistividad también disminuye hasta alcanzar valores finales del orden de $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ tras llegar a una porosidad del 32%. Esta disminución, aunque no es tan acusada como en el caso del hierro, sigue siendo significativa, por lo que el comportamiento de ambos polvos predice un buen comportamiento en el proceso de sinterización por resistencia eléctrica.

4.8. Cera orgánica (Agente Controlador del proceso)

Como agente controlador del proceso (ACP) se ha utilizado cera orgánica micropolvo (etilen bis-estearamida) de Clariant. Su uso es muy importante ya que dificulta la soldadura, tanto entre sus partículas, como de estas con las paredes de la vasija, bolas y paletas. Así, favorece o limita los procesos de fractura y soldadura durante la molienda, estableciendo un equilibrio entre ellos, que ayuda a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos. Además, esta cera se emplea mucho en la pulvimetalurgia convencional, por sus buenas propiedades como lubricante y porque se quema en su totalidad por debajo de 500°C, sin depositarse en las paredes del horno o en otros conductos.

También ha sido utilizada como lubricante en el caso de sinterización convencional, durante la etapa previa de prensado en frío, para reducir la fricción entre el polvo metálico y las paredes de la matriz y punzones. Se empleó mezclada en suspensión con acetona al 10% en peso.

En la Tabla 4.4 se muestran las propiedades y composición de la cera utilizada.

Tabla 4.4. Propiedades de la cera

Densidad a 20 °C	1 g/cm ³
Densidad aparente	0.3 g/cm ³
Tamaño máximo	40 μm
Tamaño medio	15 μm
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅

4.9. Grafito KS4

Se ha utilizado polvo de grafito como lubricante de la matriz. Ha sido suministrado por la empresa *Timcal Graphite and Carbon*, con la referencia KS4. El grafito posee una estructura cristalina formada por átomos de carbono situados en planos paralelos entre sí. En cada plano los átomos de carbono se encuentran fuertemente ligados entre ellos adoptando una disposición hexagonal, sin embargo, la unión entre planos es más débil. Estas características de su microestructura proporcionan una gran capacidad de deslizamiento de los planos, resultando ser un lubricante ideal. Se ha utilizado una

suspensión de grafito en acetona para facilitar la aplicación de este polvo en las paredes interiores de la matriz.

La composición del polvo de grafito KS4 según los datos suministrados por el fabricante se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Composición del polvo de grafito KS4 (datos del fabricante)

Impureza	Cantidad
Ceniza	0.07%
Humedad	0.10%
Hierro (Fe)	135 ppm
Silicio (Si)	90 ppm
Calcio (Ca)	90 ppm
Azufre (S)	50 ppm
Aluminio (Al)	10 ppm
Titanio (Ti)	7 ppm
Vanadio (V)	3 ppm
Níquel (Ni)	2 ppm
Plomo (Pb)	< 2 ppm

A continuación, se muestran las principales propiedades del polvo de grafito, Tabla 4.6. Se puede observar que el 90% de las partículas tiene un tamaño inferior a 4.7 μm , y que el 50% de las mismas queda por debajo del valor de 2.4 μm y solo un 10% por debajo a 0.9 μm .

Tabla 4.6. Propiedades del polvo de grafito KS4 (datos del fabricante).

Densidad Scott	0.07 g/cm ³
Superficie específica	26 cm ² /g
Tamaño de partículas d(0.1)	0.9 μm
Tamaño de partículas d(0.5)	2.4 μm
Tamaño de partículas d(0.9)	4.7 μm

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Índice

5.1.	Introducción	153
5.2.	Amorfización de la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$	153
5.2.1.	Rendimiento de la molienda	154
5.2.2.	Difracción de Rayos X	156
5.2.3.	Análisis microestructural mediante TEM.....	158
5.2.4.	Granulometrías.....	160
5.2.5.	Morfologías.....	161
5.2.6.	Calorimetría diferencial de barrido	164
5.3.	Consolidación del polvo	165
5.3.1.	Compresibilidad de los polvos molidos.....	166
5.3.2.	Sinterización convencional	168
5.3.3.	Sinterización por resistencia eléctrica (SRE).....	171
A.	Presión y altura de la columna de polvo.....	174
B.	Energía e Intensidad	176
C.	Porosidad y resistencia eléctrica	177
5.4.	Caracterización de compactos consolidados eléctricamente	179
5.4.1.	Energía térmica específica.....	179
5.4.2.	Porosidad final de los compactos	180
5.4.3.	Resistividad eléctrica.....	185
5.4.4.	Microscopía óptica y electrónica	188
5.4.5.	Difracción de Rayos X	195
5.4.6.	Microdureza Vickers	198
5.4.7.	Propiedades magnéticas.....	201
5.5.	Referencias.....	208

5.1. Introducción

En este capítulo se describen las condiciones de partida, y se muestran y discuten los resultados obtenidos.

Básicamente, el trabajo se divide en tres etapas, la primera es la obtención del polvo amorfo mediante aleado mecánico, la segunda es la consolidación del polvo en compactos usando la técnica de sinterización por resistencia eléctrica de media frecuencia, y la tercera, la caracterización de las propiedades de los compactos.

Para la obtención del polvo amorfo a partir de polvo cristalino, es necesario encontrar las condiciones de molienda ideales. Para ello, se ha partido de las condiciones halladas en trabajos previos realizados en el Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte de la Universidad de Sevilla [1, 2] y de varios artículos científicos [3-8]. Estas solo fueron un punto de partida que ha requerido modificaciones en función de los resultados obtenidos.

En la sinterización eléctrica de media frecuencia también es necesario conocer las condiciones necesarias para conseguir compactos perfectamente consolidados. Se ha elegido polvo de hierro en estado de recepción como punto de partida, debido a que la aleación investigada en esta tesis, tiene como componente principal el hierro.

5.2. Amorfización de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$

A fin de estudiar el efecto de las condiciones de molienda en la amorfización de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, se realizaron diferentes moliendas para las distintas condiciones de las variables descritas en el capítulo 3. La principal variable ensayada fue el tiempo de molienda, el cual se ha variado entre 60 y 300 horas. Esta variación se ha realizado para las distintas relaciones de carga ensayadas (20:1, 30:1 y 40:1).

Los precipitados de una aleación, sobre todo cuando son intersticiales, disminuyen la permeabilidad y aumentan las pérdidas por histéresis del material. Sin embargo, ciertos elementos forman soluciones sólidas de sustitución que sí producen beneficios. Al añadir silicio en solución sólida al hierro, la aleación contempla menores pérdidas de energía por histéresis, convirtiéndose en un material más blando magnéticamente [9]. Esto es debido a que disminuye la cantidad de oxígeno intersticial atrapado por el silicio, que son defectos

que hacen más difícil el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos. Además, la adición de Si produce un aumento en la resistividad eléctrica, disminuyendo así las pérdidas por corrientes parásitas, hecho de vital importancia en los transformadores y máquinas que funcionan en corriente alterna. Otra característica de la adición de Si es el aumento de la permeabilidad del material, ya que produce una disminución de anisotropía cristalina, lo que facilita la magnetización.

La adición de boro al hierro es más crítica, estando la proporción atómica escogida justo por encima de la composición eutéctica, para así eliminar la cristalización a baja temperatura [10, 11]. Con el aumento de la cantidad de boro, la temperatura de Curie aumenta, de forma que se garantiza el comportamiento ferromagnético en un amplio campo de temperaturas de trabajo [12].

5.2.1. Rendimiento de la molienda

Durante el proceso de molienda es usual que se pierda una cierta fracción del polvo, al quedar este adherido en las paredes de la vasija, en las bolas y en el eje del molino (Figura 5.1). Es por ello que el rendimiento de las moliendas no suele ser del 100%.

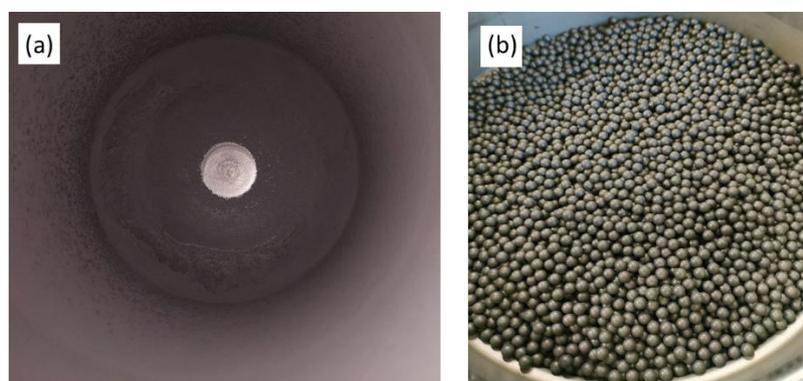


Figura 5.1. Polvo soldado en la molienda: (a) en la vasija y (b) en las bolas.

Con los polvos que son más blandos, este hecho se acentúa. Además, para tiempos elevados de molienda se puede producir un mayor desgaste de las piezas del molino (eje, vasija y bolas) fabricadas con acero inoxidable, que haría que el rendimiento fuese más desfavorable. En estudios anteriores [2] se ha comprobado que el efecto de la proporción de la cantidad de ACP no varía notablemente el rendimiento, pero sí aumenta la cantidad de elementos extraños en la molienda, aumentando la contaminación del polvo. Inicialmente

se empezó con la cantidad de ACP en las moliendas de 1.5%, pero posteriormente, debido a que esta cantidad producía problemas en la sinterización del polvo, como se verá en el apartado 5.3.3, se redujo la cantidad de ACP al 1%. Esta cantidad es la utilizada para la obtención del polvo final en las moliendas.

El aumento de la temperatura de la molienda hace que la fase amorfa tienda a desaparecer y se establezca la fase cristalina [13], mientras que, por el contrario, la disminución de la temperatura hace que disminuya el rendimiento. Para no perder gran cantidad de polvo y no favorecer que se produzca una conversión de fase amorfa a fase cristalina, la temperatura de refrigeración de la molienda se ha mantenido en torno a unos 18 °C, en función de experiencias previas realizadas en el laboratorio.

La duración de la molienda también influye en su rendimiento. En las primeras etapas de molienda (durante las primeras horas de molienda) es cuando el rendimiento disminuye considerablemente debido a la soldadura del polvo con los utensilios del molino [14]. En las etapas posteriores, el rendimiento se mantiene estable ya que las partículas más blandas están ya soldadas, y el resto de las partículas están endurecidas debido a la energía introducida en el sistema y también por la actuación del ACP, todo lo cual disminuye la tendencia a la soldadura.

Las condiciones de molienda definitivas fueron fijadas en: 1% de ACP, relación de carga de bolas de 30:1 y 100 horas de duración de la molienda. En los siguientes apartados, se justificará esta elección sobre el análisis de aspectos como la obtención de fase amorfa, y el tamaño de partícula, entre otros.

El rendimiento de la molienda, $\eta_{molienda}$, se calcula como:

$$\eta_{molienda} = \frac{m_{molienda}}{m_{inicial}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

donde $m_{molienda}$ es la masa final de polvo obtenida de la molienda, y $m_{inicial}$ es la masa introducida inicialmente en el molino.

En las moliendas se introducen inicialmente 72 g de la mezcla de polvos de hierro, silicio, boro y de ACP y, en las condiciones seleccionadas en el párrafo anterior (1% ACP, relación 30:1 y 100 h), se obtienen entre 25 y 30 g de polvo final. Por tanto, estas moliendas tienen un rendimiento alrededor del 42%.

5.2.2. Difracción de Rayos X

A los polvos molidos se les ha realizado un análisis por difracción de rayos X (DRX). Inicialmente se ensayó también la composición de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, no aleada mecánicamente, con vistas a comparar resultados.

En la Figura 5.2 se han representado los resultados de DRX de los polvos de composición $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ molidos a diferentes tiempos, junto con la difracción de los polvos mezclados inicialmente sin moler. La relación de carga correspondiente a estas moliendas es de 20:1. Debido a la diferencia de radio atómico del Fe y el B, se necesita una gran energía para disolver B en la red de Fe y, por tanto, son necesarios periodos de molienda largos [15].

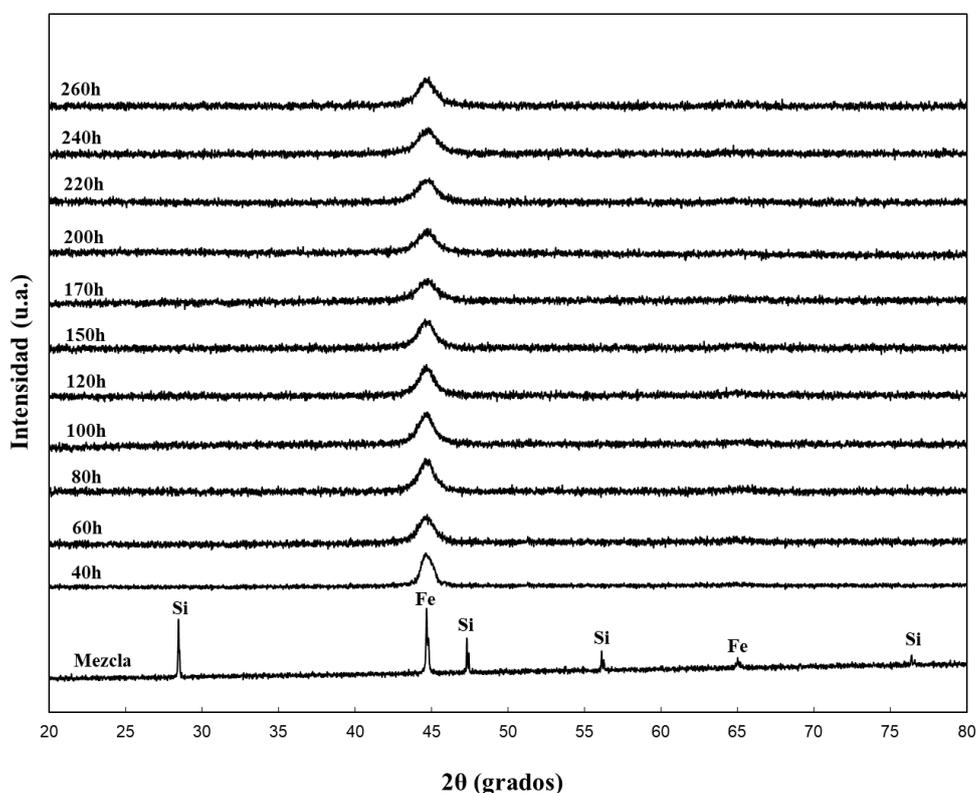


Figura 5.2. DRX del polvo $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ simplemente mezclado, y del molido durante diferentes tiempos de molienda.

Se observa que aparece un único pico amplio y difuso, característico de la fase amorfa, con el máximo alrededor de $2\theta = 45^\circ$ [16-18]. En las primeras etapas, se observa un pico más pronunciado, que disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda. A su vez, aumenta el ancho de los picos como consecuencia de la disminución del tamaño de cristalito y la coexistencia de capas heterogéneas. A partir de 200 horas de molienda, sin embargo, el pico vuelve a ser un poco más acusado, por la cristalización mecánica de la fase amorfa,

resultante de la acumulación de la energía de deformación por la elevada duración de la molienda, que incrementa su energía libre más allá de los valores de las soluciones sólidas que se forman [19]. Por ello, se considera óptimo un tiempo de molienda intermedio, donde los difractogramas muestran que existe una mejor fase amorfa del polvo.

Para terminar de definir las mejores condiciones de molienda en las que se obtiene la formación de fase amorfa del polvo, se ha estudiado el tiempo de molienda que da mejores resultados para diferentes relaciones de carga. En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas obtenidos para los polvos molidos con las relaciones de carga de 20:1, 30:1 y 40:1, y durante los tiempos de molienda que dan mejores resultados en la obtención de polvo amorfo. Mientras que para la relación de carga de 40:1, los picos resultan mucho más agudos en comparación con la relación 20:1, para una relación de carga de 30:1 se obtienen unos picos menos pronunciados y más anchos que los de la relación 20:1, siendo esto consecuente con una mejor amorfización del polvo aleado. Por tanto, se consigue que la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ tras 100 horas de molienda para una relación de carga de 30:1 se amorfice. Es por ello que se consideró esta relación 30:1 como la más adecuada, y se empleó a partir de entonces para todas las experiencias.

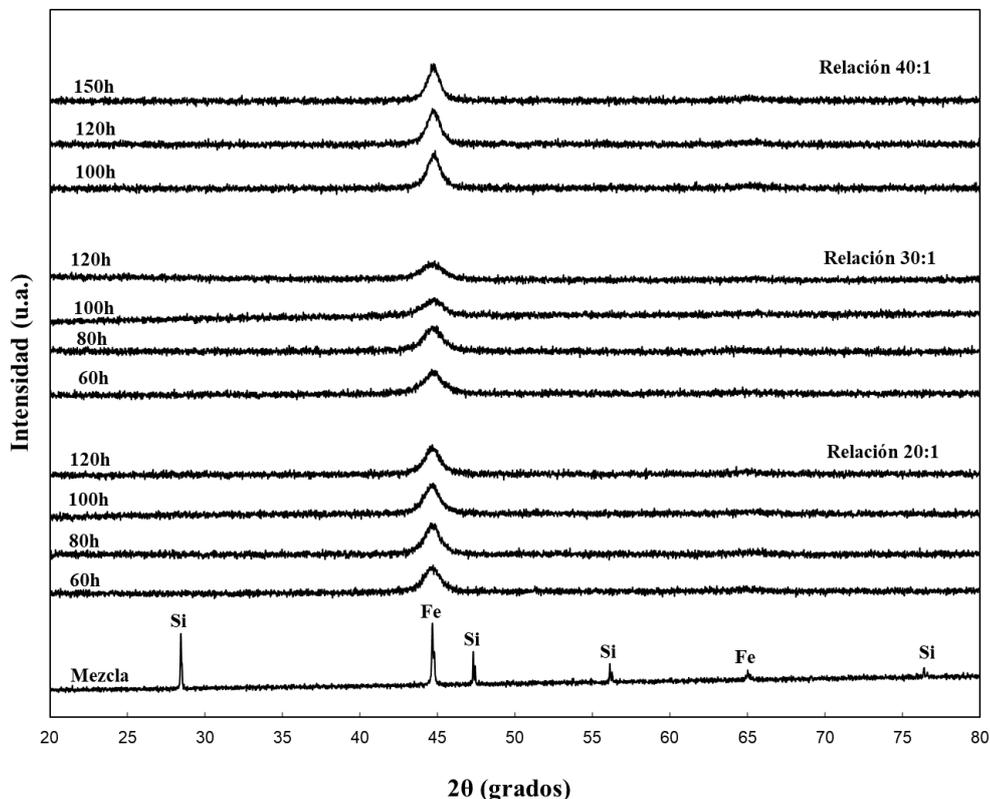


Figura 5.3. DRX de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ molido, durante diferentes tiempos de molienda, para las relaciones de carga de 20:1, 30:1 y 40:1.

5.2.3. Análisis microestructural mediante TEM

Para conseguir resultados que confirmen la presencia real de fase amorfa se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión para los polvos molidos durante diferentes tiempos de molienda. En la Figura 5.4 y Figura 5.5 se muestran las imágenes para polvos molidos durante 80, 100, 120 y 170 horas, empleando una relación de carga de 30:1.

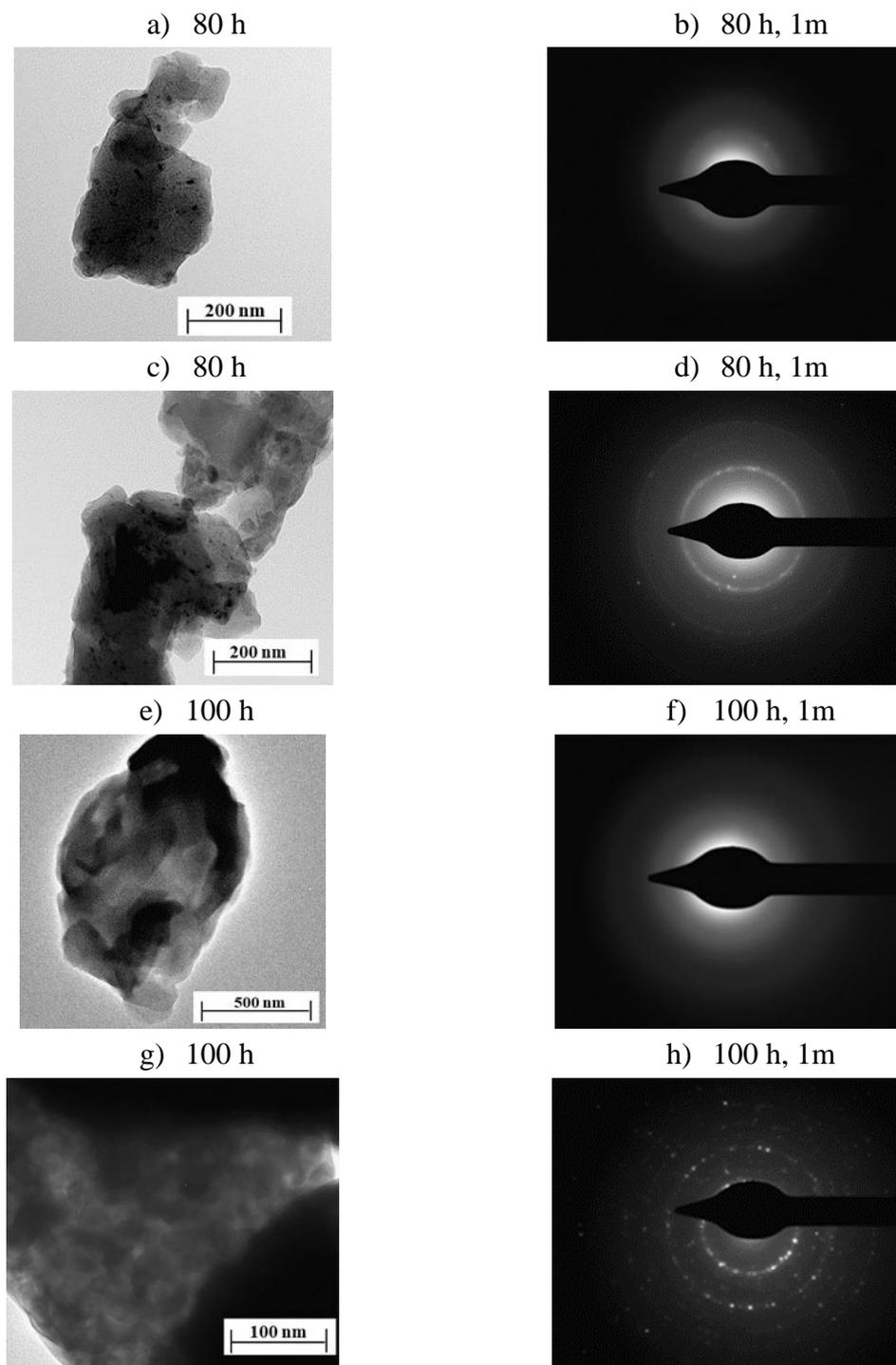


Figura 5.4. TEM de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ molido durante 80 y 100 horas.

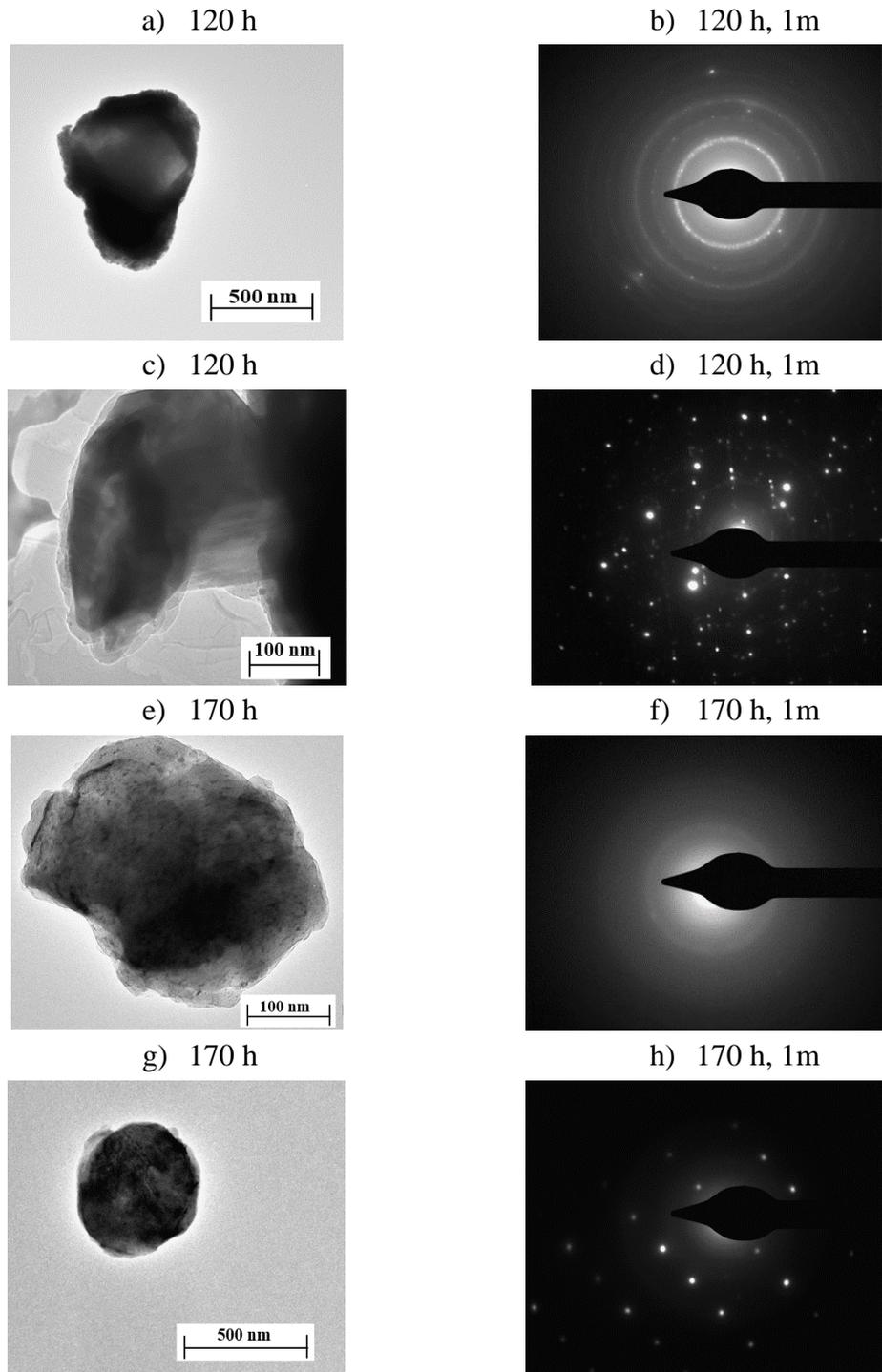


Figura 5.5. TEM de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ molido durante 120 y 170 horas.

Como se puede observar para cada duración de molienda representada, pueden encontrarse tanto zonas amorfas como zonas con fases nanocristalinas, apareciendo más zonas de fase completamente amorfa cuando la duración de la molienda es de alrededor de 100 horas.

Sin embargo, para duraciones elevadas de molienda, es más difícil encontrar zonas completamente amorfas, apareciendo siempre zonas cristalinas dispersas en una matriz amorfa, ya que para tiempos elevados de molienda el material tiende a cristalizar como se comentó en el apartado anterior debido a la acumulación de energía de deformación. El tamaño medio de los nanocristales que aparecen en las muestras para 100 horas de molienda es de unos 10 nm.

El anillo principal en el patrón de difracción se atribuye a la fase de Fe (Si), mientras que algunos patrones de anillos más tenues representan la existencia de una fracción de volumen más pequeña de las fases de Fe_2B y Fe_3B [20].

5.2.4. Granulometrías

El tamaño medio de partícula, $d(0.5)$, de los polvos de partida, es de $150\ \mu\text{m}$ para el hierro, $52\ \mu\text{m}$ para el silicio y $22\ \mu\text{m}$ para el boro. En la Figura 5.6 se han representado las granulometrías de los polvos para distintos tiempos de molienda, y de la mezcla sin moler.

La mezcla de los polvos de partida posee un tamaño medio de partícula de $90\ \mu\text{m}$, con un intervalo de tamaños bastante ancho, que se va estrechando conforme aumenta el tiempo de molienda.

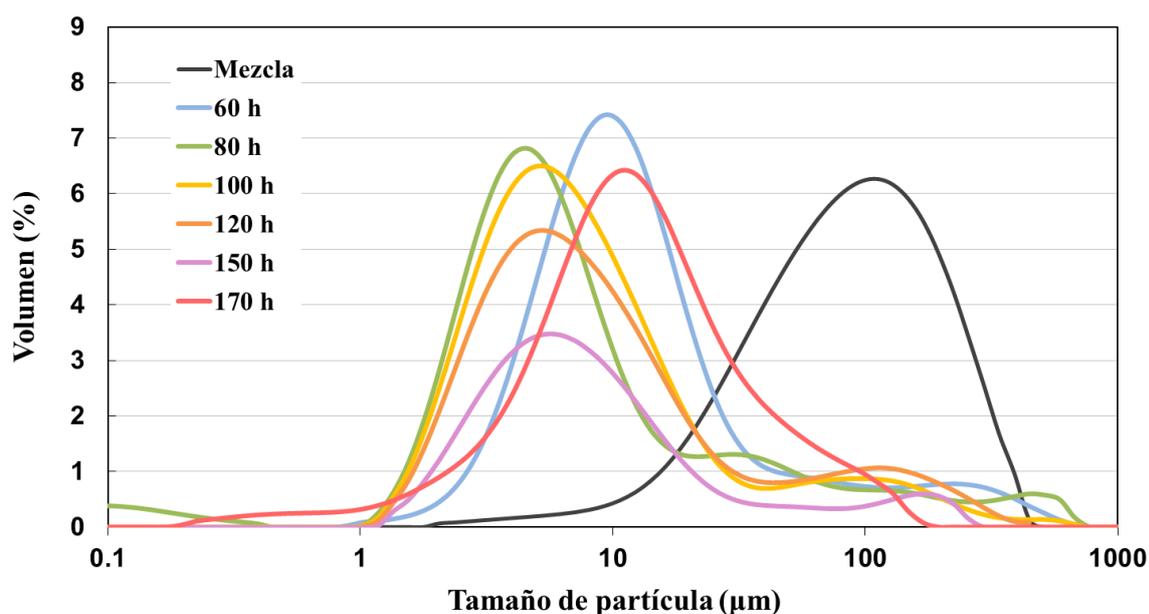


Figura 5.6. Granulometría de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ mediante difracción láser para los distintos tiempos de molienda.

Tras 60 horas de molienda, el tamaño medio de las partículas es de unos 10.7 μm , y para tiempos superiores el tamaño disminuye hasta alcanzar valores de entre 7 μm y 9 μm , valores que se mantienen hasta pasadas las 100 horas de molienda. Esto probablemente se debe a que el polvo se ha endurecido lo suficiente como para alcanzar su tamaño mínimo, lo que favorece la formación de una fase amorfa. A partir de las 150 horas de molienda, el tamaño medio de partícula comienza a aumentar.

En las curvas pueden observarse unos pequeños picos a partir de los 100 μm que podrían ser causados por una aglomeración de partículas más pequeñas.

5.2.5. Morfologías

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) puede observarse el cambio en el tamaño medio de las partículas de los polvos de la mezcla sin moler y de los polvos molidos para distintos tiempos de molienda (Figura 5.7).

En la Figura 5.7 (a) y (b) se muestra la mezcla homogeneizada, pero aún sin moler. Se pueden observar partículas de distinto tamaño, correspondientes a los distintos materiales. Las partículas más redondeadas corresponden al hierro, tal y como se mostró en la Figura 4.1 del capítulo 4 de materiales. Las partículas en forma de lascas irregulares corresponden al silicio, coincidiendo con lo observado en la Figura 4.2 del capítulo de materiales y, por último, también se observan partículas de boro de forma y tamaño irregular. Debido al mayor tamaño de estas partículas al inicio de la molienda, los aumentos utilizados son menores que los empleados para visualizar los polvos molidos, para poder observar una región con suficientes partículas de los tres materiales.

Tras 60 horas de molienda, Figura 5.7 (c) y (d), las partículas están más homogeneizadas y tienen una forma más redondeada, presentando un menor tamaño, tal y como se mostró también en la granulometría. En las imágenes correspondientes a 80 horas de molienda, Figura 5.7 (e) y (f), se aprecian partículas con tamaños dispersos, y parcialmente aglomeradas, fenómeno que se sigue produciendo hasta alrededor de las 100 horas de molienda. Es en esta etapa de la molienda donde se alcanzan los menores valores de tamaño medio de partícula, como se puede observar en las imágenes de la Figura 5.7 (g) y (h).

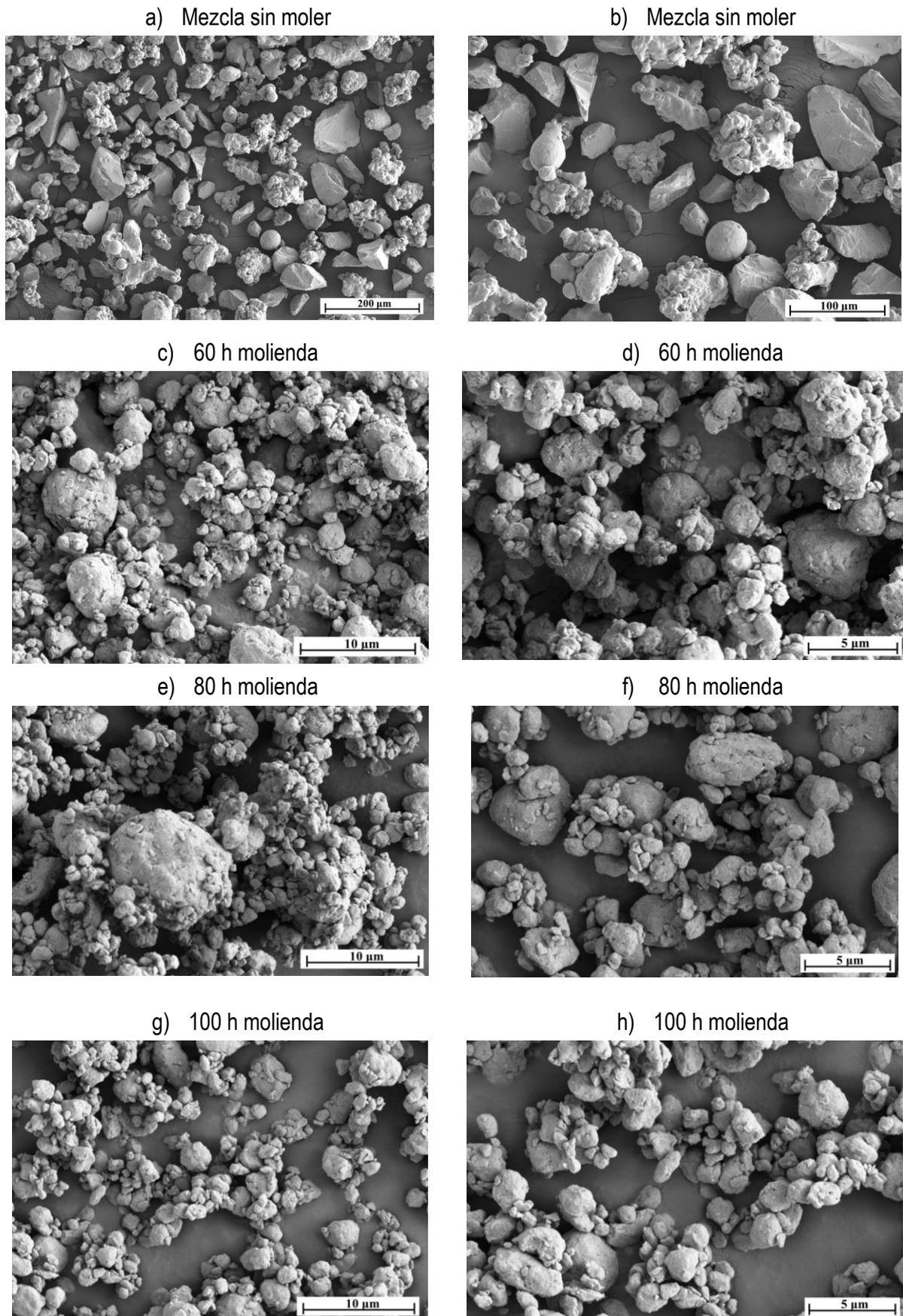


Figura 5.7. Micrografías SEM de la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$.

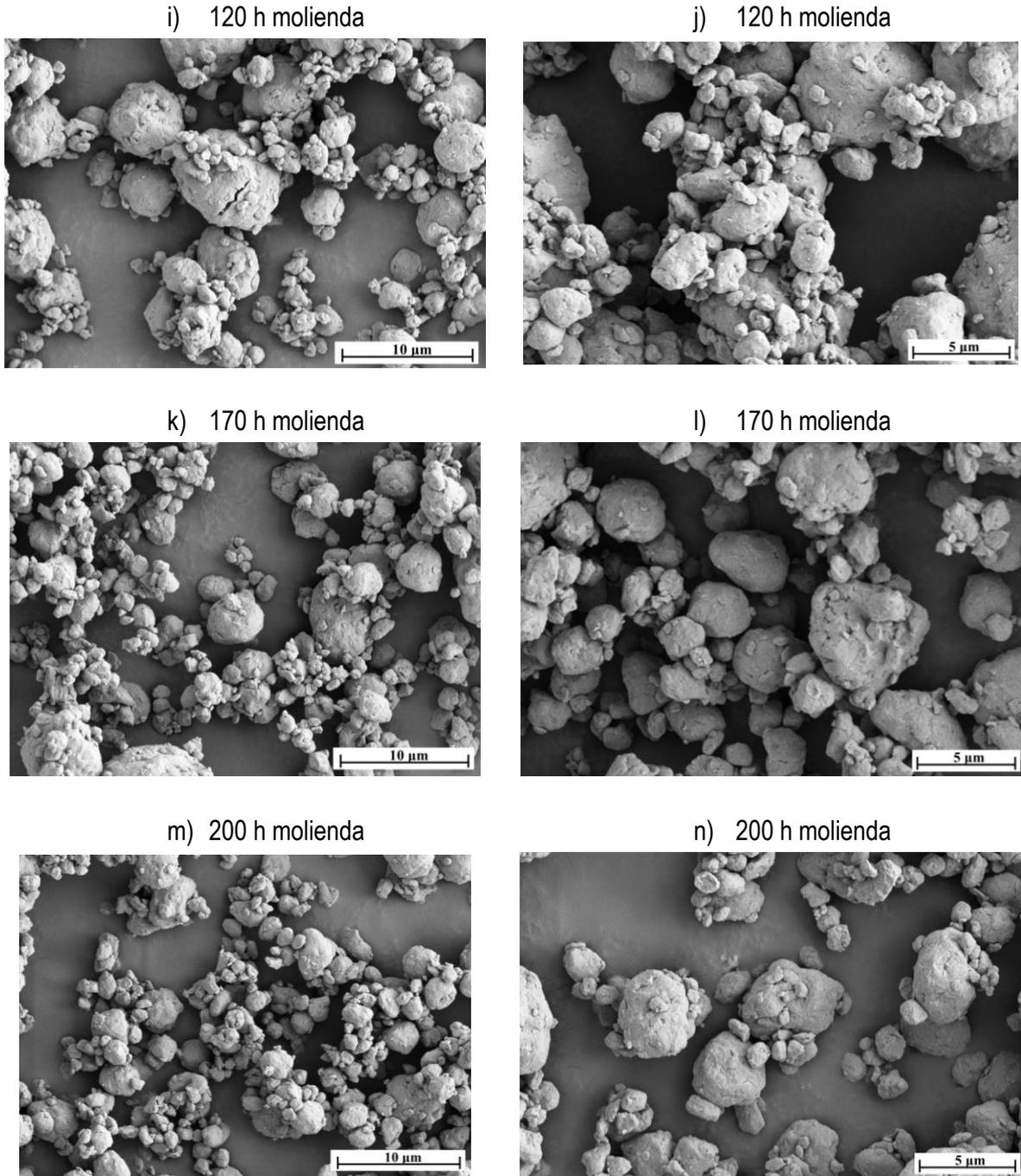


Figura 5.7. (Continuación) Micrografías SEM de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

A partir de las 120 horas de molienda, Figura 5.7 (i) y (j), comienza una etapa de engrosamiento y aglomeración de las partículas, lo cual explica los picos secundarios a tamaños elevados que aparecían en los análisis granulométricos de estas muestras (Figura 5.6). La forma de las partículas, no obstante, sigue siendo redondeada, presentando pequeños cambios en las imágenes.

5.2.6. Calorimetría diferencial de barrido

Se ha realizado un análisis mediante DSC a los polvos molidos con relación de carga 30:1 y tiempos de molienda entre 40 y 200 h (Figura 5.8). Se ha utilizado una velocidad de 20 K/min para las medidas realizadas.

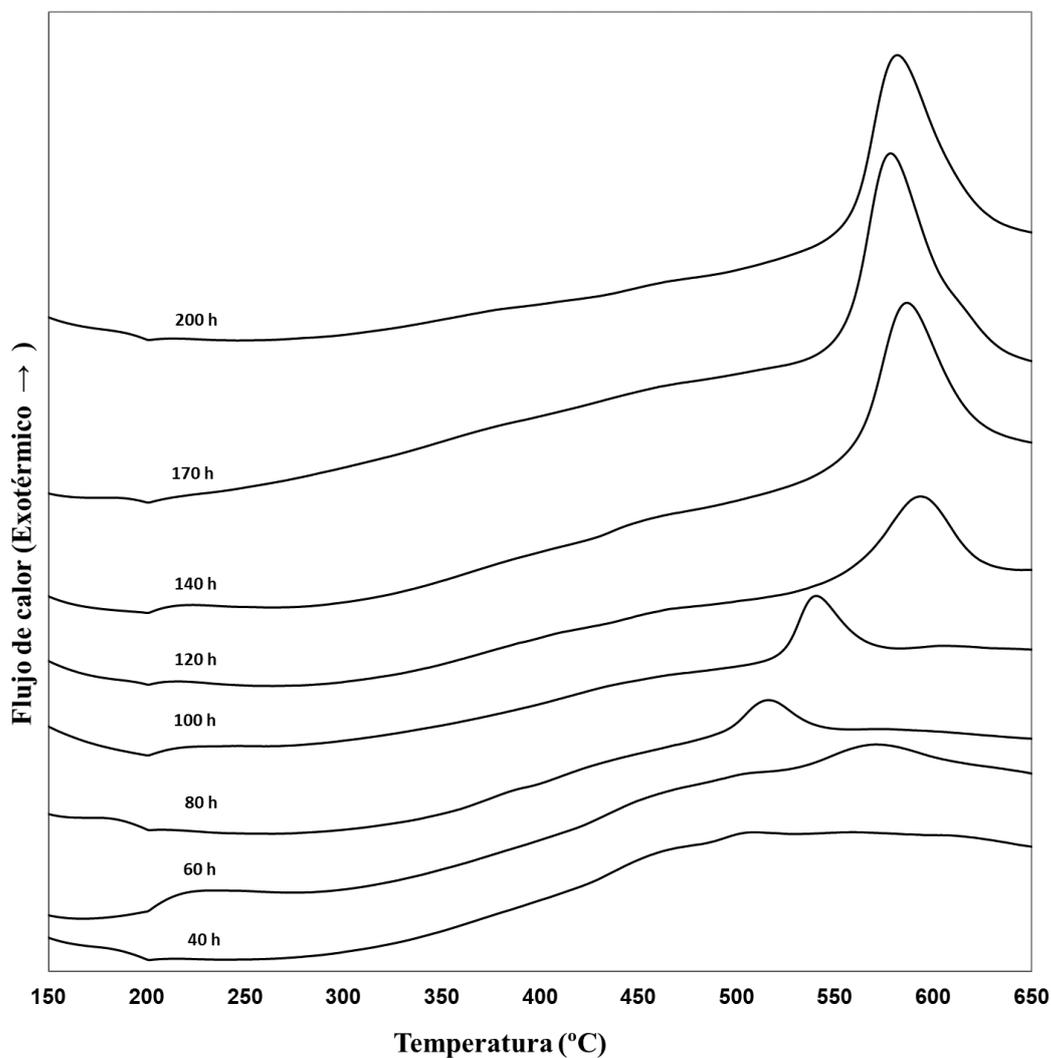


Figura 5.8. DSC de aleación Fe₇₈Si₉B₁₃ a distintos tiempos de molienda.

Los resultados de este estudio muestran la aparición de un pico exotérmico a partir de 550 °C, que podría corresponder a la cristalización de la fase amorfa formada durante la molienda. Este pico comienza a aparecer para 60 horas de molienda, y se mantiene para tiempos más largos.

Todas las curvas se caracterizan por no presentar ningún proceso endotérmico antes de que se produzca el pico, lo que significa que la aleación cristaliza sin mostrar la transición

vítrea, es decir, sin mostrar una transición secuencial desde sólido amorfo, líquido superenfriado y luego cristalización [21]. El hecho de que las curvas de más de 80 horas de molienda presenten un solo pico exotérmico, es consecuencia de que no se produce cristalización parcial a temperaturas inferiores, e indica que la matriz amorfa es estable [20].

Se puede observar que, conforme aumenta el tiempo de molienda, el pico de cristalización se desplaza levemente a la derecha produciéndose a temperaturas más elevadas, además de ser más agudo. Esto indica que la fase amorfa (cantidad y homogeneidad) aumenta con el tiempo de aleado mecánico [7].

Estos mismos resultados también fueron señalados por otros autores como Zhang et al. [20], y Naohara [22], quienes obtuvieron que el polvo amorfo de aleaciones de base Fe-Si con boro, presentaba una cristalización de la fase amorfa cuando era calentado hasta 550 °C. Por otro lado, Marin et al. [18] y Bitoh et al. [21] obtuvieron este pico a 570 °C. La temperatura de la aparición del pico exotérmico de la cristalización está relacionada con la velocidad de calentamiento de la muestra [23], de ahí la discrepancia hallada en las diferentes fuentes consultadas.

Según los resultados analizados en los apartados anteriores, se han elegido las condiciones de molienda óptimas para los polvos molidos que se utilizarán en la sinterización. Se han escogido los polvos molidos durante 100 horas, ya que mediante las técnicas de DRX y TEM se ha comprobado que son los que presentan más zonas amorfas. Es cierto que según la Figura 5.8 los polvos de 120 horas o más de molienda tienen mayor temperatura de cristalización, y tendrían menos tendencia a cristalizar durante el sinterizado. Sin embargo, en los polvos de más de 100 horas de molienda, además de encontrar más regiones cristalinas, se acelera el proceso de engrosamiento y aglomeración de partículas, lo cual podría afectar negativamente a la sinterización, por reducirse la superficie específica de las partículas. Teniendo todo esto en cuenta, la elección de una relación de carga de 30:1, 100 horas de molienda y 1% de ACP es la óptima para los polvos molidos finales.

5.3. Consolidación del polvo

La caracterización del polvo molido para distintos tiempos de molienda ha permitido concluir que los polvos con mejores características en relación a la fase amorfa se corresponden con los polvos obtenidos tras 100 horas de molienda. Con objeto de disponer

de la cantidad de polvo suficiente para la realización de toda la batería de experiencias de consolidación de los polvos diseñada, se han repetido las experiencias de moliendas, en condiciones idénticas (500 rpm, 30:1 de relación de carga, 1% ACP y 100 h de molienda).

Las características de los polvos obtenidos para estas condiciones de molienda se recogen en la Tabla 5.1.

Tras cada experiencia de molienda, los polvos obtenidos se almacenan en un desecador, para evitar su oxidación y deterioro. Tras cuatro moliendas, se obtiene una cantidad de polvo de entre 100 y 120g, los cuales se mezclan en un mezclador (Figura 3.4) y se almacenan en un desecador hasta que son utilizados.

Tabla 5.1. Densidades y fluidez de los polvos molidos a 500 rpm, 30:1 de relación de carga, 1% ACP y 100 h.

Densidad absoluta (ρ_{abs})	(g/cm ³)	6.95
Densidad aparente (ρ_a)	(g/cm ³)	2.31
Densidad relativa (ρ_{rel})	(%)	33.24
Densidad de golpeo (ρ_g)	(g/cm ³)	2.71
Fluidez	50g, 2.54mm \varnothing , (s)	NO

5.3.1. Compresibilidad de los polvos molidos

El polvo molido durante 100 horas presenta una curva de compresibilidad muy diferente a la de los polvos iniciales, Figura 5.9. Con el aumento de la presión, la densidad relativa aumenta ligeramente hasta alcanzar un 67% para presiones de 1300 MPa. A partir de entonces, las partículas ya no se deforman plásticamente y entre ellas se mantiene una elevada porosidad.

La curva de compresibilidad de la mezcla molida tiene las típicas características de un polvo duro, pero no solo influye el endurecimiento, sino que la morfología prácticamente esférica que presentan las partículas molidas, observada en la Figura 5.7, dificulta que se produzca trabazón mecánica durante el prensado. Esto no ayuda a la fabricación de piezas en verde sin que se produzca agrietamiento durante la fase de expansión elástica.

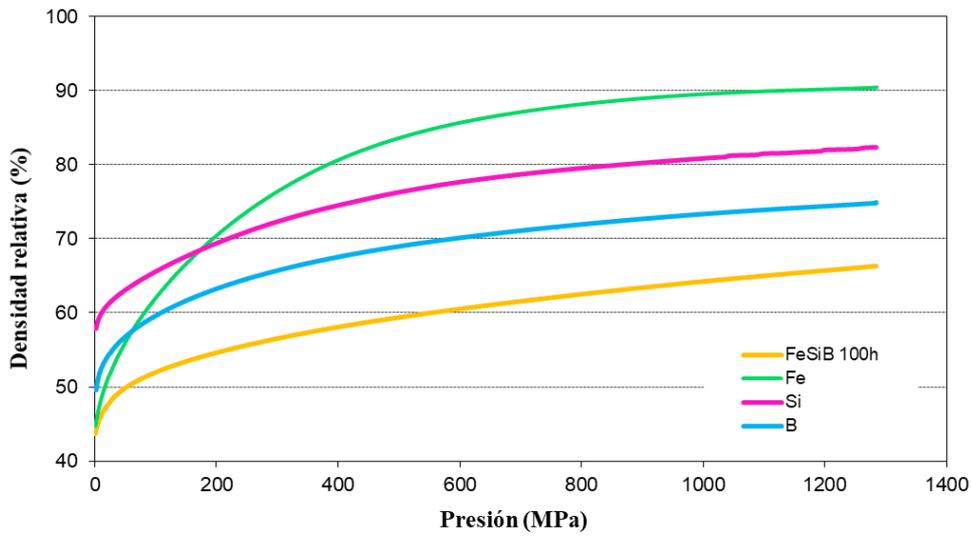


Figura 5.9. Curvas de compresibilidad de los polvos sin moler y de la mezcla $Fe_{78}Si_9B_{13}$ molida durante 100h.

Estas características se vuelven a observar en la curva resistividad-porosidad de la aleación de los polvos molidos en comparación con los polvos de partida, Figura 5.10. El polvo molido presenta una resistividad del orden de $5.3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot m$ al inicio del ensayo, mucho menor que la del hierro y el silicio, que comenzaban con resistividades de valores $1.3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot m$ y $2 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot m$, respectivamente.

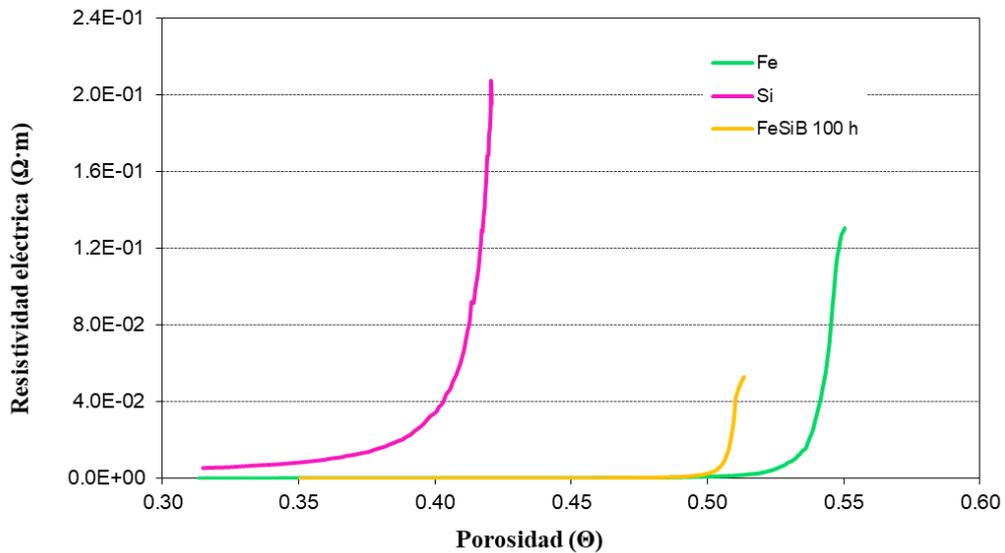


Figura 5.10. Curvas de resistividad-porosidad de los polvos de Fe y Si y de la mezcla $Fe_{78}Si_9B_{13}$ molida durante 100h.

El polvo molido al inicio del ensayo tiene un 51% de porosidad, siendo este valor intermedio entre los valores iniciales del hierro y el silicio como se esperaba, 55% y 42% respectivamente. La curva del polvo molido presenta una disminución de la resistividad, conforme también lo hace la porosidad, tan acusada como la curva del hierro, llegando a valores finales de $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ para una porosidad del 35%. Esta disminución acusada de la curva se traduce a un buen comportamiento en el proceso de sinterización por resistencia eléctrica como se comentó que se preveía en el apartado 4.7 del capítulo 4.

Se intentaron fabricar compactos en verde con presiones de compactación uniaxial de 150 MPa, 200 MPa, 300 MPa y 500 MPa aunque, en la mayoría de los casos los compactos se desmoronaban en cuanto era extraídos de la matriz. En la Figura 5.11, se puede observar la sección transversal de dos compactos en verde que fueron obtenidos con 150 MPa y 500 MPa, respectivamente. El compacto prensado a 150 MPa, Figura 5.11 (a), presenta múltiples grietas debido a la falta de cohesión y a la gran dureza de sus partículas. Para presiones más altas, 500 MPa, Figura 5.11 (b), las partículas se encuentran menos cohesionadas debido a la excesiva presión a la que están sometidas, por lo que se observan grandes huecos en su sección transversal.

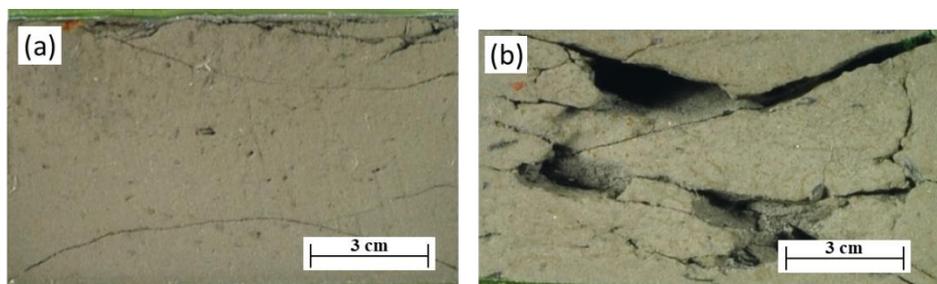


Figura 5.11. Sección transversal de compactos en verde de los polvos $Fe_{78}Si_9B_{13}$ a las presiones de (a) 150 MPa y (b) 500 MPa.

Se comprueba entonces que resulta prácticamente imposible obtener un compacto en verde, sin importantes defectos, con los polvos $Fe_{78}Si_9B_{13}$ molidos durante 100 horas.

5.3.2. Sinterización convencional

Como se acaba de describir, después de una molienda prolongada de 100 horas, las partículas han llegado a endurecerse tanto, que resulta muy complicado prensar convencionalmente este polvo. No obstante, se realizó un sinterizado de los mismos para evaluar la calidad de los compactos que podían obtenerse con la ruta PM convencional.

Para establecer las condiciones de sinterización para los compactos de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, se han tomado como referencia las empleadas para la sinterización convencional del hierro [24], ya que éste es el componente principal de esta aleación. Para los compactos de hierro se empleó una matriz de diámetro 12 mm y una masa de 3.5 g. El polvo de hierro fue compactado a distintas presiones desde 500 hasta 750 MPa y sinterizado en horno en atmósferas de vacío, nitrógeno y argón, desde temperaturas de 1175 °C hasta 1300 °C. Los mejores resultados se obtuvieron al compactar a 500 MPa y sinterizar a una temperatura de 1175 °C, en vacío, durante 30 minutos. Los compactos así obtenidos presentan una porosidad en torno al 15 %. Aunque es posible alcanzar porosidades del orden de 8-9 %, o incluso menores, empleando atmósferas reductoras durante ciclos particulares de prensado y sinterización [25, 26], no se ha utilizado esta vía con el propósito de comparar con el proceso de SRE-MF, el cual se realiza en aire, sin atmósfera reductora.

Partiendo de esta información previa, se fabricaron compactos en verde de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ prensados a 150 MPa, 200 MPa, 300 MPa y 500 MPa. Posteriormente, se introdujeron en el horno dos compactos de cada presión, y se sinterizaron, en vacío, a 1175 °C, Figura 5.12.

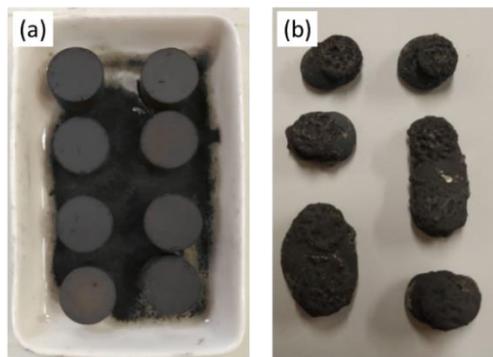


Figura 5.12. Compactos de polvo $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ molido, (a) antes de introducirlos en el horno y (b) fundidos tras el sinterizado a 1175 °C, durante 30 min en vacío.

Se pudo observar que los compactos sinterizados a esa temperatura, habían fundido, ya que esta temperatura resulta demasiado cercana a la de fusión del material, de acuerdo con el diagrama de fases Fe-Si-B [27]. Por este motivo, se ensayaron dos nuevas temperaturas más bajas, 700 °C y 850 °C. Los resultados se muestran en la Figura 5.13.

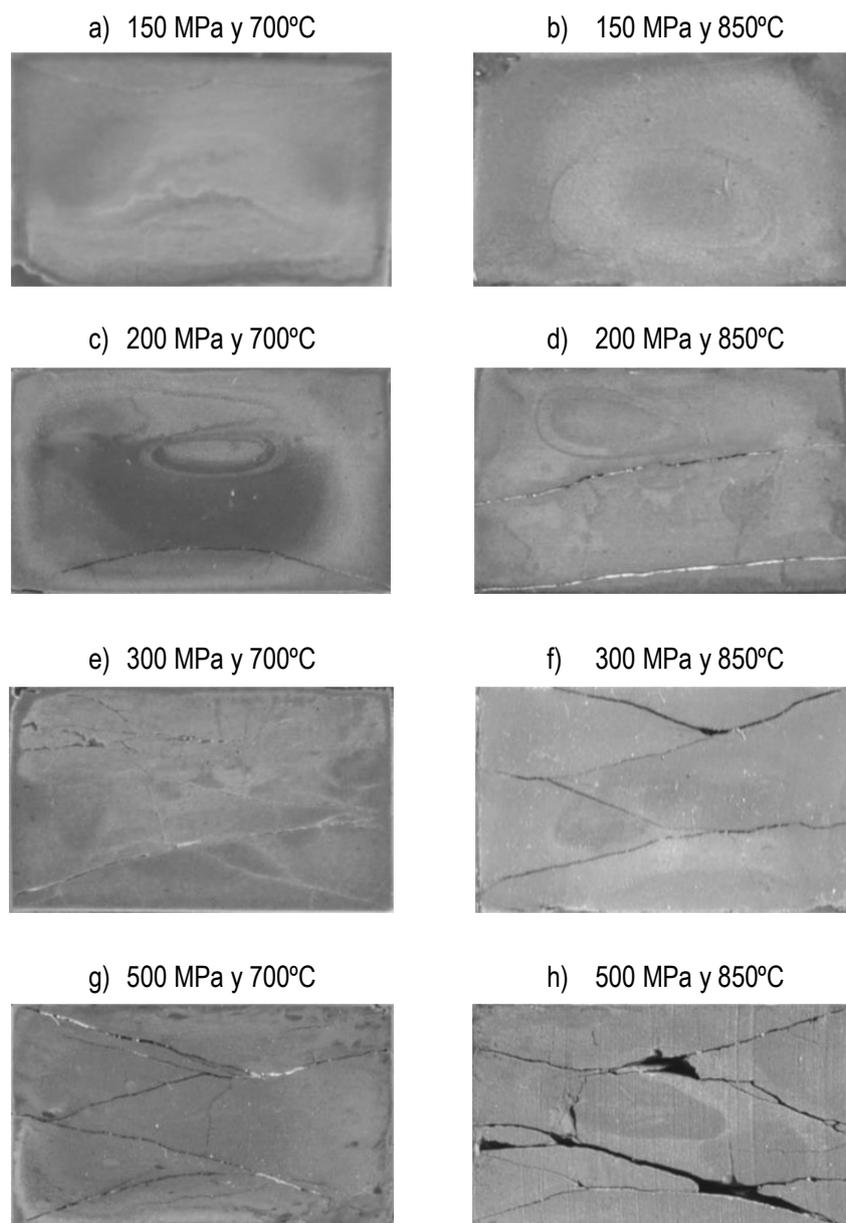


Figura 5.13. Sinterización convencional a 700°C y 850°C de los compactos de polvo $Fe_{78}Si_9B_{13}$ molido y prensado a distintas presiones.

Además de presentar elevada porosidad y ausencia de la homogeneidad que suele caracterizar a la sinterización convencional, se pudo observar en los compactos una pésima calidad de sinterización (mala unión entre partículas). Como era de esperar, la deficiente sinterización se acentuó con el aumento de la presión de consolidación. Parece razonable concluir, por tanto, que la sinterización convencional en vacío resulta desaconsejable como procedimiento de consolidación de estos polvos.

5.3.3. Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)

La sinterización por resistencia eléctrica se presenta como una técnica adecuada para la consolidación de los polvos molidos, y que permite preservar su nanoestructura. Ello es debido a que se trata de un proceso muy rápido en el que se alcanzan altas temperaturas, pero que se mantienen durante poco tiempo. Los tiempos de la sinterización por resistencia eléctrica son tan cortos (del orden del segundo) que podrían eludir la cristalización del compacto.

Sin embargo, los polvos molidos presentaron problemas para ser sinterizados eléctricamente, debido a la presencia de la cera utilizada como ACP durante la molienda. Esta cera se descomponía durante el proceso generando gran cantidad de gases en el seno del compacto ya densificado, y con porosidad cerrada, esto es, sin posibilidad de evacuación. La enorme sobrepresión generada por los gases liberados conducía al hinchamiento y disgregación de los compactos.

A pesar de que era algo esperable, por los ensayos anteriores realizados en el laboratorio con distintos materiales, este hecho regularmente se aplacaba con la realización de una desgasificación o una presinterización de los polvos en horno.

Por ello, con objeto de evitar este pernicioso efecto secundario de la cera de molienda, se realizaron distintas pruebas de desgasificación, en horno, que no dieron resultado positivo. El motivo es que para la completa erradicación de los gases durante la consolidación eléctrica, se exigían unas condiciones de desgasificado muy severas: temperaturas demasiado elevadas y/o tiempos de exposición altos.

Las condiciones de estas desgasificaciones del polvo fueron a 400°C y 500 °C durante 30 min y 45 min. Los polvos obtenidos causaron problemas en la sinterización por resistencia eléctrica, dando fallo en el proceso, interrumpiéndolo, a excepción de la condición de 400°C y 30 min de desgasificado en horno que, al ser la menos severa, permite obtener polvos que permiten ser sinterizados eléctricamente por resistencia eléctrica. A pesar de poder ser utilizados para su consolidación mediante SRE-MF, estos polvos se descartaron ya que, tras su análisis por difracción de rayos X, se observó que tras la desgasificación se producía una degradación de la nanoestructura de los polvos molidos, Figura 5.14. Se observa cómo, con las condiciones menos severas de desgasificado que se probaron, empieza a agudizarse el pico de difracción como resultado de una recristalización con respecto a los polvos inicialmente molidos 100 horas.

En esta recrystalización, aparecen las fases cristalinas de Fe, Fe₂B, Fe₃Si y Fe₂Si, en mayor medida. Y aunque son las mismas fases cristalinas que aparecen en los compactos tras su sinterización, no es deseable que en los polvos de partida para la sinterización hayan cristalizado y por tanto, haya perdido el carácter amorfo/nanocristalino del que es interesante partir.

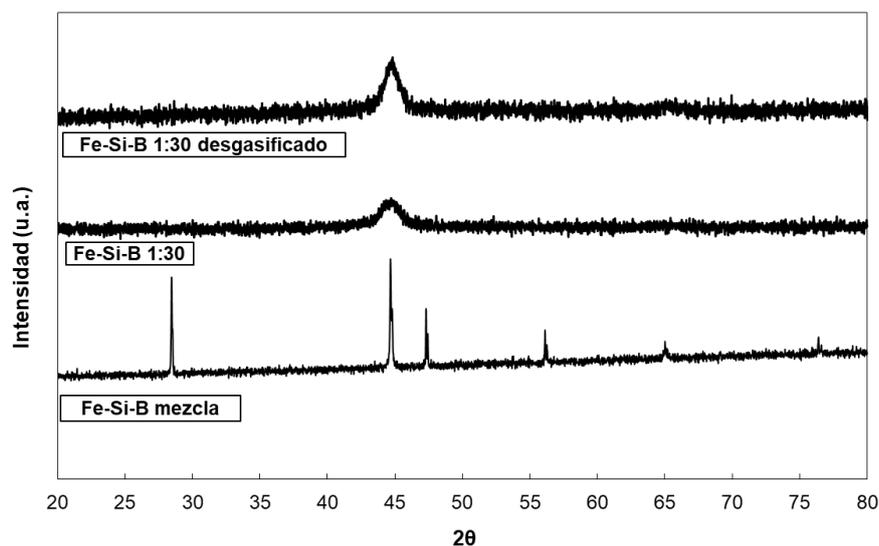


Figura 5.14. DRX de los polvos desgasificados en horno a 400°C durante 30 min.

Para tratar de solventar este problema, se adoptaron dos decisiones de gran calibre. La primera fue la de reducir el porcentaje de cera con el que se realizaban las moliendas, del 1.5% al 1% de ACP, una vez comprobado que la reducción no cambiaba significativamente la naturaleza de los polvos obtenidos en las moliendas, y que apenas reducía el rendimiento, como se comentó en el apartado 5.2.1. La segunda decisión fue la de tratar de eliminar la cera contenida en el polvo molido no por vía térmica, sino química, mediante diversos baños por inmersión del polvo en disolvente universal de tipo comercial. Tras numerosos ensayos para conseguir tal fin, con resultados no tan aceptables, finalmente se consiguió obtener un polvo adecuado para la sinterización. Para ello, el polvo se sometió a cuatro lavados de unos 30 minutos, en una proporción de 20 g de polvo en 100 ml de disolvente. Tras ser secado en un baño de arena, se consiguió sinterizar eléctricamente este polvo sin que apareciese ningún tipo de problema de generación de gases.

Para la consolidación mediante sinterización por resistencia eléctrica de media frecuencia (SRE-MF) se necesita, en primer lugar, fijar las condiciones de trabajo de las experiencias (intensidades de corriente, tiempos de paso y presión, principalmente). A partir de experiencias previas realizadas con polvo de hierro elemental [28-30], componente

principal de esta aleación, se fijaron unos valores de partida para los parámetros más significativos del proceso, con objeto de adecuarlos, posteriormente, en función de los resultados obtenidos para la aleación de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

Como es habitual en los procesos de prensado en caliente, con la técnica de SRE-MF, la presión de trabajo necesaria para obtener buenos resultados es mucho menor que la presión necesaria en la ruta convencional. La presión de compactación utilizada fue de 100 MPa, la cual es elegida a partir de estudios previos realizados con polvo de hierro [28-30]. La intensidad de sinterización se varió entre 2.5 kA y 9 kA, para tres posibles tiempos de sinterización: 400 ms, 700 ms y 1000 ms, como se muestra en la Tabla 5.2. Estos valores de sinterización se han ampliado con respecto a la ventana de condiciones empleada para el polvo de hierro [28-30], debido a que los polvos de esta aleación se comportan de forma distinta, llegando a soldar para las condiciones de intensidad más elevadas utilizadas en el hierro y, además, permitiendo obtener compactos consolidados para intensidades inferiores a las utilizadas para el caso del hierro. Estos resultados se podrán observar en los siguientes apartados.

Tabla 5.2. Matriz de experiencias SRE-MF realizadas con la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

I (kA) \ t (ms)	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.5	9
400														
700														
1000														

Teniendo en cuenta la geometría de los compactos (cilíndricos de 12 mm de diámetro), los valores de intensidad elegidos representaban unas densidades de corrientes de entre 2.2 kA/cm² y 8 kA/cm².

Para la intensidad de 2.5 kA y menores, el compacto no resulta bien consolidado (con gran desmoronamiento en la periferia del compacto). Para los valores de intensidad más elevados, de 7 a 9 kA, los compactos comienzan a tener problemas de soldadura con las obleas. En la Figura 5.15 se muestran las imágenes de estos compactos soldados.

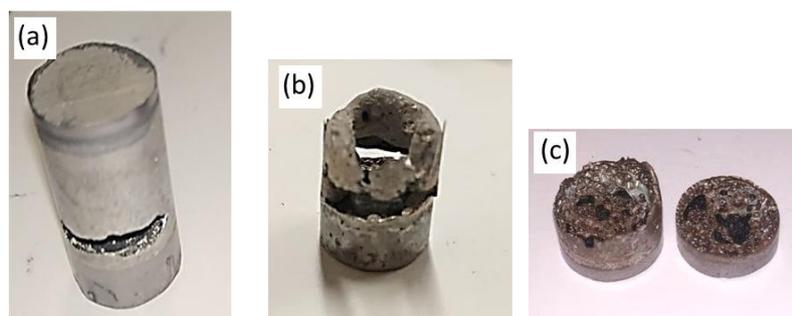


Figura 5.15. Compactos soldados a las obleas correspondientes a las condiciones de (a) 9 kA y 400 ms (b) 8.5 kA y 700 ms y (c) 8 kA y 1000 ms.

En la imagen de la Figura 5.15 (a), se observa como las obleas han quedado totalmente atrapadas en el interior de la masa de polvo, y en las imágenes (b) y (c) se puede ver cómo el polvo ha fundido durante la experiencia, teniendo ese aspecto al extraerlo de la matriz.

Se fabricaron, al menos, dos compactos por cada combinación de intensidad y tiempo, para llevar a cabo una mejor caracterización y asegurar la repetitividad del ensayo.

Para poder referirse a los compactos sin albergar ninguna duda de la experiencia de SRE-MF a la que corresponde, se adoptó la siguiente nomenclatura:

$$FeSiB \ I - t$$

donde FeSiB indica la composición de los polvos molidos con los que se realizan las experiencias ($Fe_{78}Si_9B_{13}$), I representa la intensidad de sinterización en kA a la que se ha realizado la experiencia de SRE-MF, y t representa el tiempo de sinterización en ms. De esta forma, un compacto designado como FeSiB 6-700 se refiere a un compacto fabricado con los polvos de aleación resultantes de la molienda (500 rpm, 1% ACP, 100 h), sinterizado eléctricamente empleando una intensidad de corriente de 6 kA y un tiempo de sinterización de 700 ms.

A continuación, se estudian las variables principales que intervienen en las experiencias de SRE-MF y que han sido monitorizadas por medio del equipo de adquisición de datos incorporado.

A. Presión y altura de la columna de polvo

En las experiencias de sinterización eléctrica, interesa que la presión sea la misma durante todo el proceso. En las gráficas obtenidas de la evolución de la presión frente al tiempo, Figura 5.16, se observan pequeñas variaciones no significativas, hasta el momento de la

aplicación de la corriente, instante en el que se produce una disminución de la presión que está relacionada con la etapa de mayor densificación del polvo. Esta densificación produce un fuerte desplazamiento del punzón y la máquina no puede garantizar la presión durante ese breve intervalo de tiempo. A continuación, la presión se restablece manteniéndose en torno al valor de 100 MPa hasta el final del proceso.

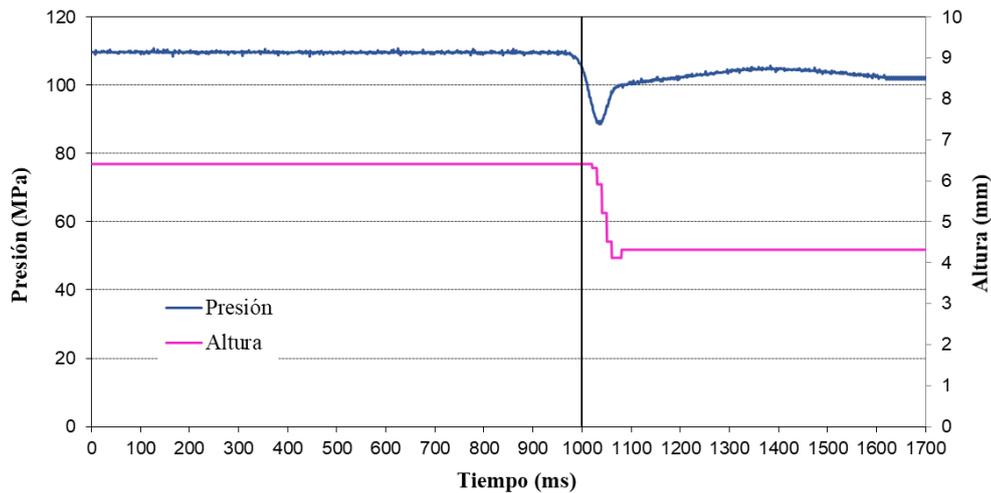


Figura 5.16. Evolución de la presión y altura de la columna de polvo durante la SRE-MF del compacto FeSiB 6.5-400. Tiempo de apriete 1000 ms, tiempo de sinterización 400 ms y tiempo de enfriamiento 300 ms.

En la gráfica anterior, y en las que se van a mostrar a continuación, se representa desde que termina el periodo de aproximación, hasta que termina el periodo de enfriamiento, ya que el sistema informático incorporado en la máquina de SRE-MF únicamente permite registrar datos en este intervalo. Los tiempos principales en cada experiencia, se detallaron en la Figura 3.23 del apartado 3.4.3.

También se ha representado en la Figura 5.16 la variación de la altura de la columna de polvo durante la experiencia. Se observa cómo disminuye desde que comienza el paso de corriente, hasta que alcanza la altura final del compacto. A veces, se puede observar una pequeña subida antes de registrar la altura final, que es producida por la liberación de gases que no pueden ser evacuados debido a que la porosidad residual ya es completamente cerrada. Esta forma de la curva no se produce si los polvos no contienen cera (como se comprueba con los polvos de hierro elemental), o si se ha logrado eliminar completamente los restos de cera de los polvos molidos. Dado que la eliminación de la cera con el disolvente

universal nunca es perfecta, la pequeña elevación de la curva de porosidad es casi una constante en las experiencias de SRE-MF con polvos molidos y liberados de cera.

El comportamiento que se muestra en la Figura 5.16 es similar en todas las experiencias con diferentes condiciones de trabajo. La única distinción notable es cuando se utilizan valores bajos de intensidad y tiempo de sinterización, donde la disminución de la altura es un poco más lenta que cuando estos valores son más elevados.

B. Energía e Intensidad

El valor de consigna para la intensidad de corriente interesa que se alcance lo más rápidamente posible para conseguir un compacto bien sinterizado, asegurar la repetitividad del ensayo y facilitar su posterior análisis. En la gráfica de la intensidad de corriente frente al tiempo, Figura 5.17, se observa que, en cuanto comienza la sinterización, se rompe la barrera de la alta resistividad eléctrica de los posibles óxidos presentes en los polvos. Esto hace que aumente la intensidad de forma muy rápida, hasta que el equipo es capaz de regularla, y mantenerla estable en el valor de consigna hasta el final del proceso.

El tiempo que necesita el equipo para regular la intensidad también se ve afectado por la presencia de la cera residual en el polvo. Esta cera, aunque volátil a temperaturas próximas a los 500 °C, posee una elevada resistividad eléctrica a temperaturas inferiores (incluida la temperatura ambiente) que dificulta la regulación de la intensidad.

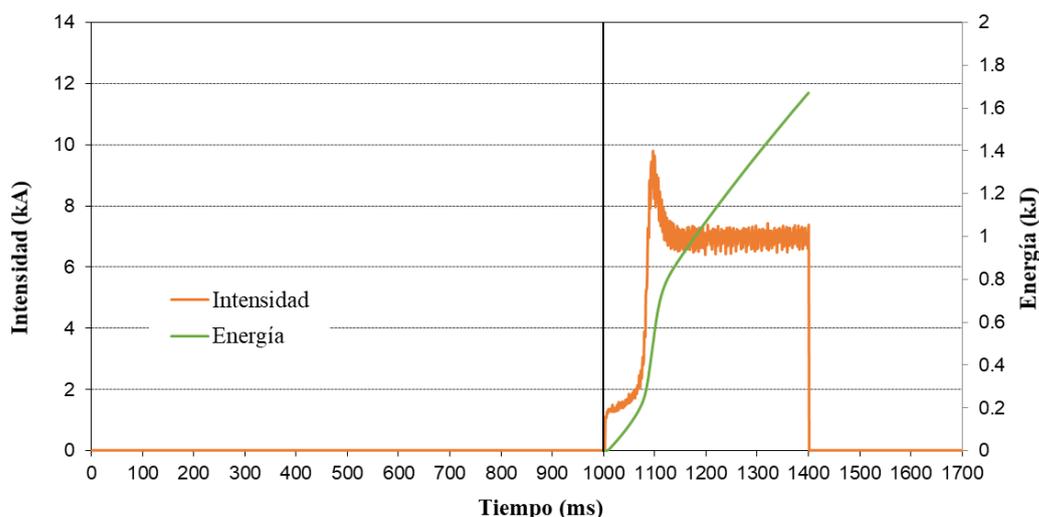


Figura 5.17. Evolución de la intensidad y de la energía térmica liberada durante la SRE-MF del compacto FeSiB 6.5-400. Tiempo de apriete 1000 ms, tiempo de sinterización 400 ms y tiempo de enfriamiento 300 ms.

La energía térmica liberada por efecto Joule durante el tiempo que pasa la corriente eléctrica también se ha representado en la Figura 5.17. Al comenzar el paso de corriente, el crecimiento de la energía es mayor, y se corresponde con el pico que se produce en la intensidad hasta su regulación. Una vez regulada, la energía presenta un crecimiento aproximadamente lineal durante la etapa principal de sinterización hasta el final del proceso.

Tras cada experiencia de SRE-MF, es posible calcular el valor de la energía térmica específica (ETE), esto es, la energía térmica liberada por unidad de masa, a partir del valor de la energía suministrada por la experiencia, los valores de intensidad y tensión, y la masa de polvo. Estos valores se estudiarán más adelante en el apartado 5.4.1.

C. Porosidad y resistencia eléctrica

En la Figura 5.18, se muestran las curvas obtenidas de la porosidad global (en fracción) y de la resistencia eléctrica de la columna de polvo frente al tiempo de sinterización.

La forma de las curvas de evolución de la porosidad global es similar a la de las curvas de la altura del polvo de la Figura 5.16, con la única diferencia de que la disminución que se produce tras los primeros instantes del paso de la corriente eléctrica hasta hacerse estable, resulta mayor cuanto más severas son las condiciones de intensidad y tiempo de sinterización. Los valores alcanzados de porosidad en función de estas dos variables se analizarán en el apartado 5.4.2 de este capítulo. La curva de evolución de la porosidad, al igual que pasaba en la curva de la altura (Figura 5.16), también presenta una subida final tras la caída. Dicha subida se representa en detalle en la Figura 5.18, siendo debida a la presencia de gases que no han podido ser evacuados.

En cuanto a la resistencia eléctrica del polvo, el valor más alto se presenta al inicio de la etapa de sinterización, descendiendo después de forma brusca, al producirse lo que en la teoría de soldadura se denomina “resistencia dinámica” [31, 32]. La resistencia se eleva por el inicio del calentamiento del polvo y, a continuación, desciende rápidamente hasta que se estabiliza hasta el final del proceso. Este comportamiento es similar en todas las experiencias, independientemente de cuáles sean las distintas condiciones de sinterización eléctrica.

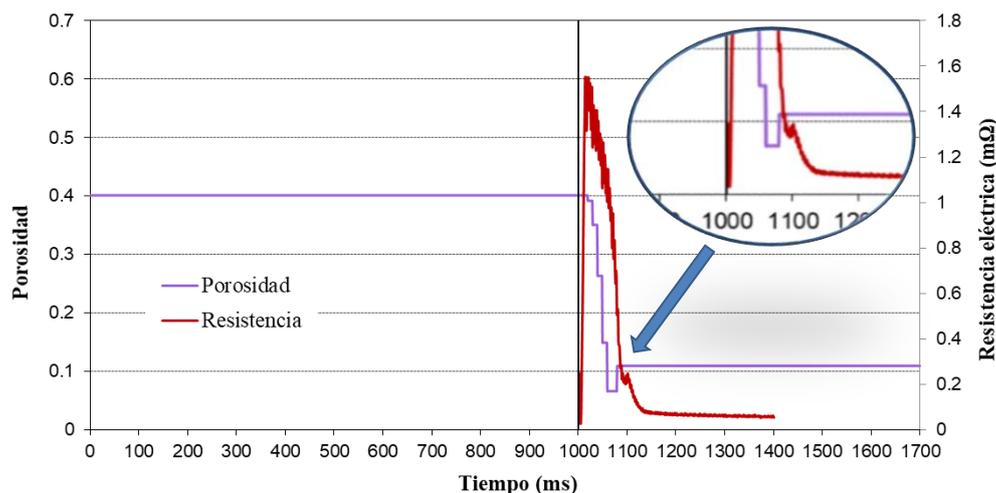


Figura 5.18. Evolución de la porosidad y resistencia eléctrica durante la SRE-MF del compacto FeSiB 6.5-400. Tiempo de apriete 1000 ms, tiempo de sinterización 400 ms y tiempo de enfriamiento 300 ms.

La diferente evolución, en función del momento del proceso, tanto en la porosidad como en la resistividad eléctrica, puede entenderse cualitativamente con la ayuda de sencillas consideraciones, principalmente relacionadas con el hecho de que las partículas del polvo pueden estar rodeadas de una fina capa de óxido. Independientemente de si la capa de óxido es suficientemente fina o no, la resistividad de la capa afecta a toda la partícula [33, 34], y la resistividad eléctrica de estos óxidos (con carácter dieléctrico o semiconductor), en general, decae de forma exponencial con la temperatura. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, incluso antes de alcanzar un valor lo suficientemente alto como para provocar el ablandamiento del material, hace que la resistividad de las partículas disminuya. A medida que la corriente aumenta, también lo hace la temperatura, lo que produce un ablandamiento del material, debido a la presión que se está aplicando simultáneamente. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 5.19.

Una vez iniciada la densificación, la resistividad del óxido restante disminuye lo suficiente como para dejar de afectar a la resistividad del compacto, la cual, será entonces debida al contacto entre partículas metálicas y a la reducción de la porosidad. Esta disminución en la resistividad no es tan significativa, contrarrestada por la resistividad del metal, que aumenta con la temperatura durante el proceso.

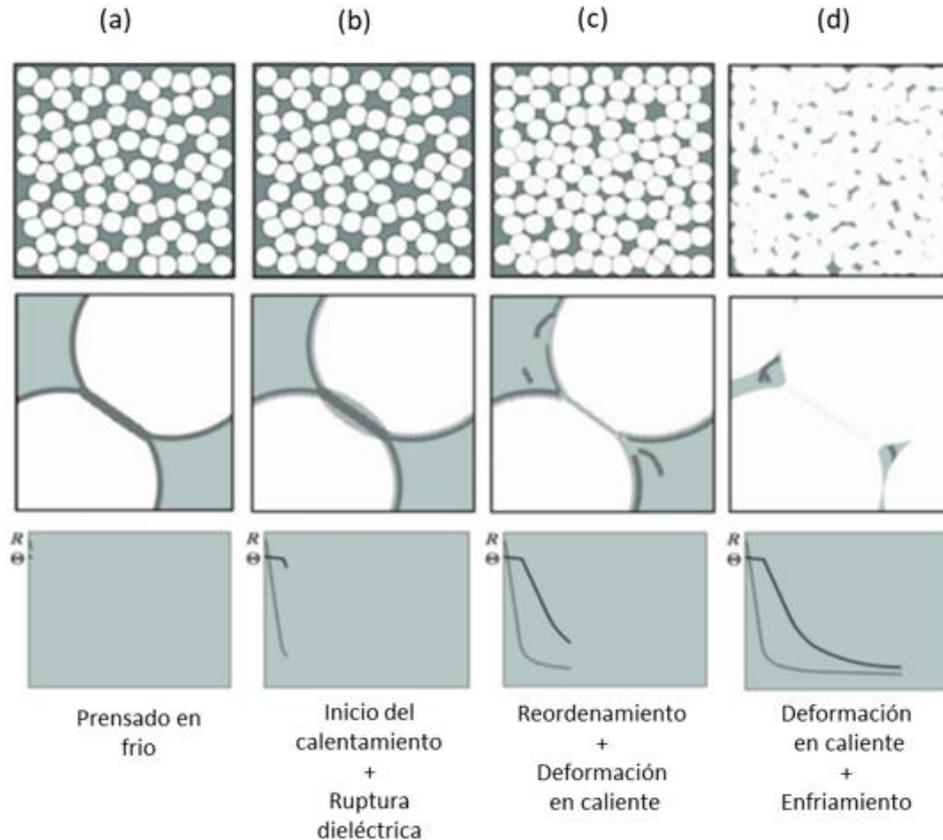


Figura 5.19. Interpretación microscópica de los diferentes estados en el proceso de SRE-MF. (a) Estado inicial con partículas oxidadas bajo compresión; (b) con el calentamiento, la resistividad del óxido decae, aunque aún no afecta a la porosidad; (c) tras alcanzar temperatura suficiente en los contactos entre partículas, la presión provoca una reordenación de las mismas, con descalcificación de las capas de óxido, y se produce una alta densificación; (d) La reordenación ya no es posible y la densificación se debe a la deformación en caliente de las partículas con pequeña variación de la porosidad y resistencia.

5.4. Caracterización de compactos consolidados eléctricamente

5.4.1. Energía térmica específica

La energía térmica específica, ETE, de los compactos fabricados por SRE se ha obtenido como se describe en el apartado 3.5.2 del capítulo 3. La Figura 5.20 muestra los valores de la ETE (kJ/g), obtenidos durante el proceso de SRE-MF, para cada uno de los compactos fabricados bajo las distintas condiciones de consolidación. Se han representado los valores de la ETE frente a la intensidad, para cada uno de los tres tiempos de sinterización. Las barras de error mostradas corresponden con la desviación estándar de los valores de ETE para los 2 compactos realizados en idénticas condiciones.

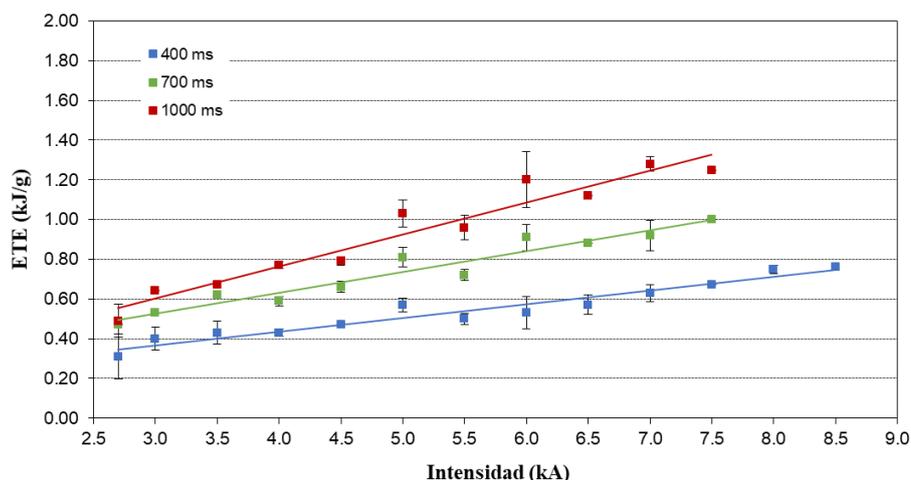


Figura 5.20. ETE de los compactos de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Su crecimiento es lineal con la intensidad.

Se puede observar cómo la ETE aumenta conforme aumentan los valores tanto de intensidad, como de tiempo de sinterización. Para la intensidad más baja, los valores de la ETE son de 0.31 kJ/g para 400 ms, 0.47 kJ/g para 700 ms y 0.51 kJ/g para 1000 ms. Esta diferencia va aumentando cuando los valores de intensidad aumentan, siendo el valor más elevado de la ETE de 1.25 kJ/g para la muestra de condiciones de 7.5 kA y 1000 ms de tiempo de sinterización.

Este incremento de la ETE con ambas magnitudes es el esperado, debido al incremento de la función $I(t)$ y del tiempo de sinterización, variables que intervienen en la integral utilizada para el cálculo de la energía que se mostró en la ecuación 3.14 del apartado 3.5.2 del capítulo 3.

5.4.2. Porosidad final de los compactos

En la Figura 5.21 se muestran los resultados de porosidad final de los compactos sinterizados eléctricamente frente a la intensidad, para cada uno de los tiempos de sinterización. La tendencia que siguen las curvas de la porosidad es la de disminuir con el aumento de la intensidad de sinterización, que es el resultado esperable, ya que a mayor intensidad de corriente que atraviesa la masa de polvo, mayor será el aumento de temperatura y, consiguientemente, mayor el ablandamiento del polvo, lo cual favorece una mayor densificación.

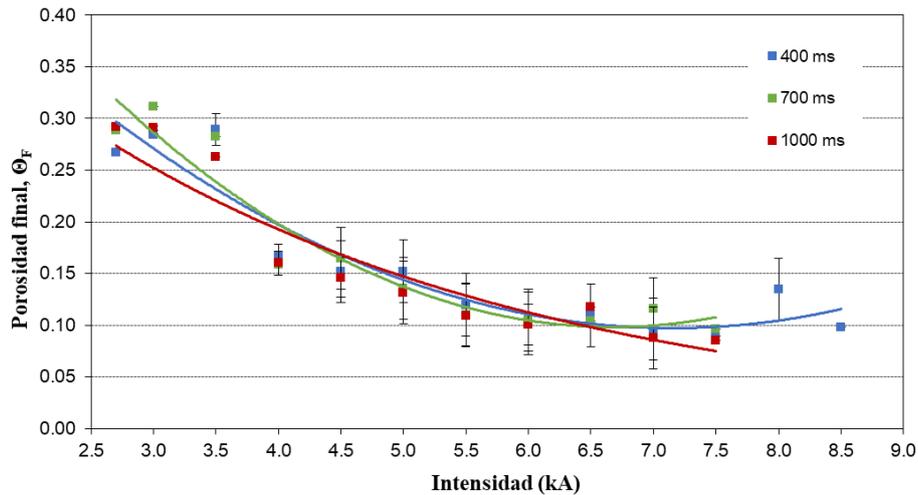


Figura 5.21. Porosidad frente a la intensidad para los distintos tiempos de sinterización de los compactos de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Sus curvas de tendencia con la intensidad aplicada son polinomios de segundo grado.

El efecto del tiempo de sinterización no es tan notable en la porosidad como el de la intensidad, presentándose valores similares de porosidad para los tres tiempos de 400, 700 y 1000 ms de sinterización. Esto es debido a que ya se alcanza un alto grado de densificación en los compactos fabricados a 400 ms, y porque intervienen otros factores haciendo que no solo los valores de la ETE determinen el nivel de densificación. Estos otros factores podrían ser el efecto de la resistencia de contacto, las fugas térmicas a través de las paredes de la matriz, y otros más elusivos como el proceso de llenado debido al carácter pulverulento del material y, principalmente, la aleatoriedad del camino seguido por la corriente durante los primeros momentos del proceso.

Los compactos sinterizados con las condiciones de intensidad más elevadas, como ya se comentó en el apartado 5.3.3 de este capítulo, no se pudieron sinterizar adecuadamente ya que presentaron problemas de soldadura con las obleas. En la Figura 5.21, los valores de porosidad correspondientes a los compactos con las condiciones de sinterización más cercanas a los que se soldaron presentan valores más elevados debido a la liberación de gases, ya comentada en apartados anteriores. Por este motivo, las líneas de tendencia comienzan disminuyendo, pero aumentan ligeramente para los valores de intensidad a partir de los 7 kA.

Un estudio interesante es determinar la relación de la porosidad con la energía térmica aportada durante el proceso de sinterización de cada compacto. Para ello, se ha representado

en la Figura 5.22 la porosidad frente a la energía térmica específica, ETE (kJ/g), de cada uno de los compactos.

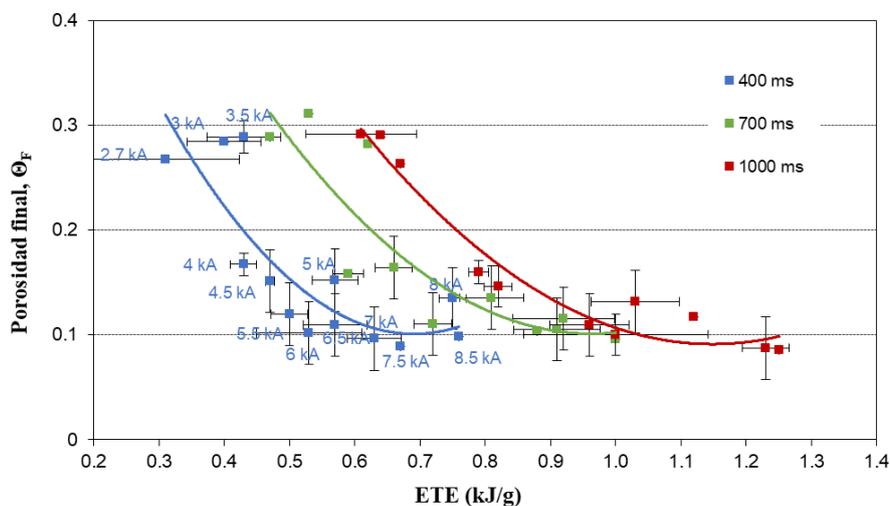


Figura 5.22. Porosidad en función de la ETE de los compactos para las distintas condiciones de sinterización, cuyas curvas de tendencia son polinomios de segundo grado.

La tendencia general que se observa es la disminución de la porosidad con el aumento de la ETE, debido a que la temperatura que alcanza el material durante el proceso es mayor. Para los valores de los compactos sinterizados a más de 7.5 kA, la porosidad empieza a aumentar debido a los problemas de consolidación ya comentados en los apartados anteriores.

Además, de esta representación gráfica se concluye que se puede conseguir el mismo valor de porosidad, con distintas condiciones de intensidad y tiempo de sinterización, pudiendo así seleccionar las condiciones que producen una menor porosidad y que necesiten una menor energía aportada. Este hecho está relacionado con la evolución de la porosidad comentada en el apartado C del punto 5.3.3. de este capítulo, la cual disminuye inicialmente muy rápidamente hasta que se estabiliza en la etapa final del proceso. Es por eso que, aumentando el tiempo de sinterización, no se reduce en gran medida la porosidad, pero sí aumenta bastante el valor de la ETE.

Los valores de intensidades inferiores a 4 kA presentan porosidades más altas en el gráfico, por lo que son intensidades que hacen que el proceso sea menos eficiente. La dispersión que presentan los valores representados en la gráfica se ve afectada por diversos factores, mostrando que no sólo el valor de la ETE determina el nivel de densificación. Estos otros factores son los ya mencionados de la resistencia de contacto, las fugas térmicas a

través de las paredes de la matriz, y los debidos al prensado y al camino aleatorio de la corriente en los primeros instantes.

Para completar el estudio relativo a la porosidad final, en la Figura 5.23 se muestran las macrográficas de cortes diametrales de los compactos obtenidos para las distintas condiciones de sinterización. Estas imágenes permiten explicar el efecto de la sinterización en la estructura final de los compactos, mostrando los defectos superficiales y las zonas con mayor porosidad, y permiten dar una visión global sobre cuáles son los compactos mejor y peor densificados.

Se puede observar cómo para las condiciones de mayores intensidades de sinterización los compactos se sueldan a las obleas, resultando las experiencias no válidas, limitando así el valor máximo de la intensidad a 8 y 9 kA. De igual forma, el valor mínimo, lo delimita la imposibilidad de obtener un compacto geoméricamente íntegro, ya que para valores de intensidad de 2.5 kA los compactos se desmoronaban al ser extraídos de la matriz.

Para tiempos de sinterización de 700 y 1000 ms, los compactos de intensidades de sinterización elevadas, a partir de los 6 kA, presentan una distribución de porosidad menos homogénea, presentando en su zona central defectos de consolidación. Este hecho ha complicado la obtención de dichos compactos, ya que en su preparación muchos de ellos se han roto, y han tenido que repetirse numerosas veces. En la Figura 5.24, se puede apreciar cómo ya superficialmente pueden verse estos defectos que presentan los compactos FeSiB 7-1000 y FeSiB 8-700. Conforme disminuye la intensidad de sinterización, este efecto es menos pronunciado, siendo la porosidad más homogénea.

El hecho de que esta zona central de porosidad sea mucho más visible conforme la porosidad aumenta, se debe a que cuanto mayor es la intensidad, mayor es la densificación del compacto. Esto hace que los gases generados queden atrapados, resultando imposible su evacuación antes de que se produzca la consolidación, en la corta duración de la experiencia.

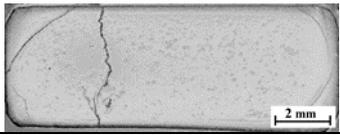
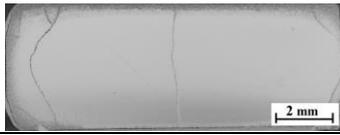
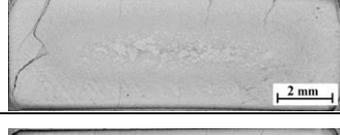
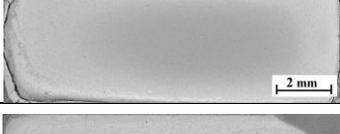
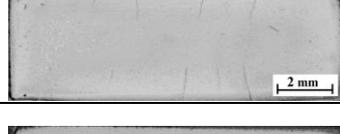
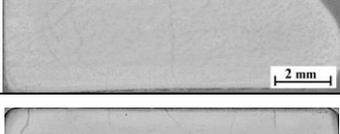
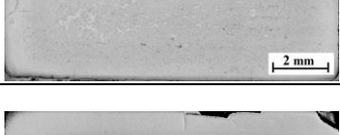
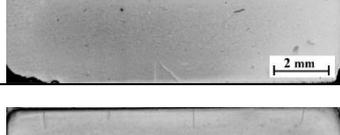
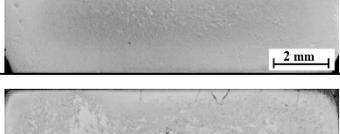
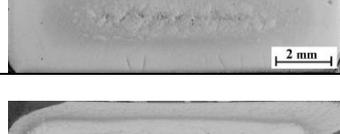
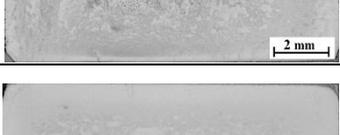
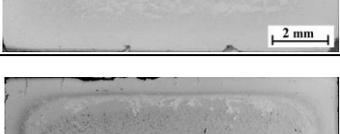
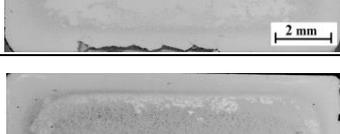
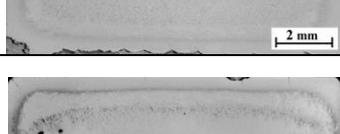
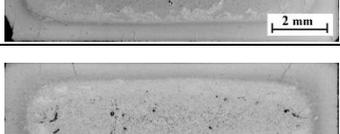
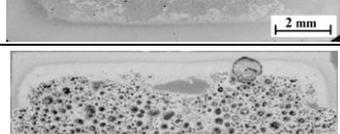
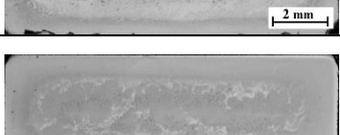
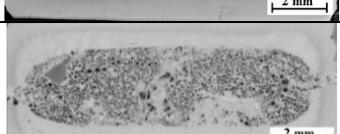
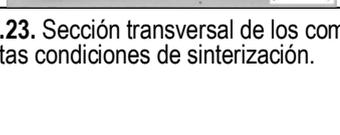
kA	400 ms	700 ms	1000 ms
3			
3.5			
4			
4.5			
5			
5.5			
6			
6.5			
7			
7.5			
8			SOLDADO
8.5		SOLDADO	SOLDADO
9		SOLDADO	SOLDADO

Figura 5.23. Sección transversal de los compactos sinterizados mediante SRE, de los polvos molidos $Fe_7Si_9B_{13}$, con las distintas condiciones de sinterización.

En los compactos obtenidos para bajas intensidades de sinterización, se observa que la consolidación es peor y, en la preparación metalográfica, aparecen grietas debido a la fragilidad del material. Por tanto, las condiciones de sinterización están muy acotadas, siendo los compactos de óptimas condiciones de consolidación los que se encuentran entre 4 y 6 kA de intensidad de sinterización.

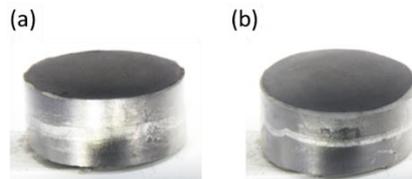


Figura 5.24. Compacto (a) FeSiB 7-1000 y (b) FeSiB 8-700

5.4.3. Resistividad eléctrica

Para todos los compactos sinterizados, se determinó la resistividad eléctrica siguiendo el procedimiento señalado en el apartado 3.5.3 del capítulo 3. Los resultados obtenidos se han representado en la Figura 5.25 frente a la intensidad de sinterización. Se observa una evolución progresiva decreciente con el aumento de la intensidad de sinterización, desde valores de $2.43 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, para 2.7 kA, hasta casi $1.5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, para 8.5 kA.

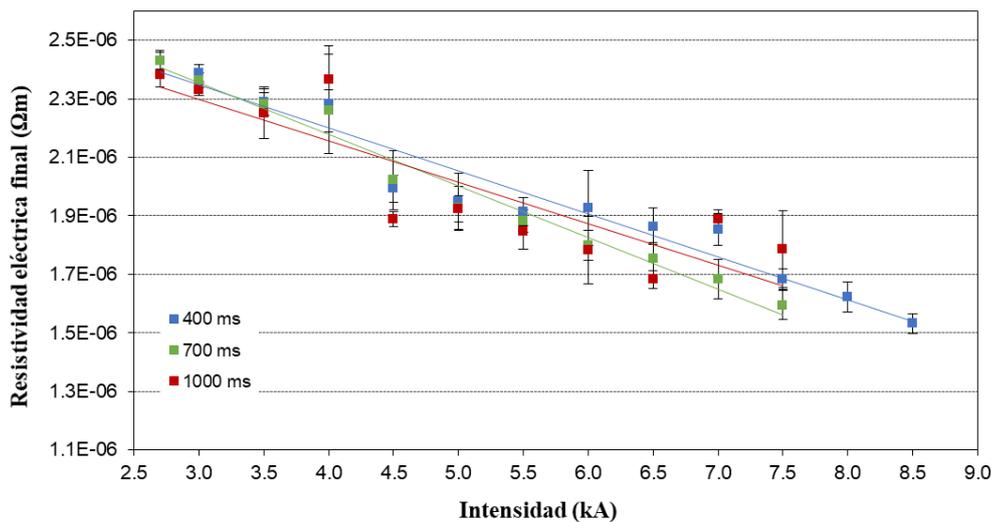


Figura 5.25. Resistividad eléctrica en función de la intensidad para los distintos tiempos de sinterización de los compactos $Fe_{78}Si_9B_{13}$. Se aprecia una tendencia lineal.

Esta evolución es evidente para tiempos de sinterización de 400 y 700 ms, pero para 1000 ms se producen unos picos que hacen esta tendencia más irregular, y que coinciden con compactos que presentan una alta porosidad. Un ejemplo de ello lo constituye el compacto FeSiB 4-1000 que, como se podía observar en la macrografía de la Figura 5.23, presenta una gran porosidad en el centro del compacto.

En la Figura 5.26 se ha representado la resistividad en función de la ETE. Se comprueba que la resistividad de los compactos disminuye conforme aumenta la ETE aportada durante el proceso de sinterización, por la mayor densificación de los compactos.

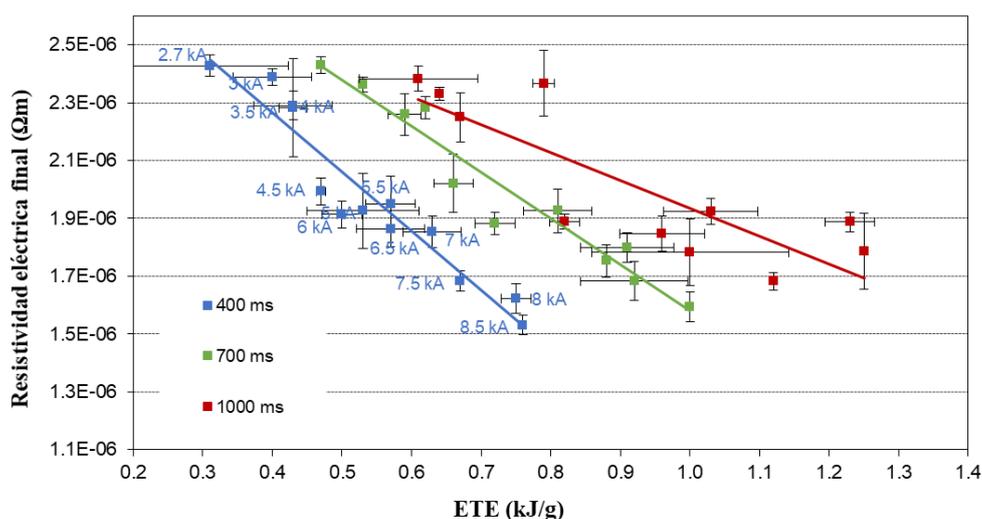


Figura 5.26. Resistividad eléctrica frente a la ETE para las distintas condiciones de sinterización. Su tendencia es lineal.

Como era de esperar, la resistividad eléctrica también depende de las condiciones de sinterización de cada compacto, y no solo de la ETE aportada. Esto se puede ver, tomando un valor fijo de la ETE, y observando que este puede ser alcanzado para compactos con ETE muy distinta, en distintos compactos. Como ejemplo, un valor de ETE de 0.62 kJ/g se puede obtener con distintas condiciones de sinterización, variando así su resistividad, desde $1.85 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, para el compacto FeSiB 7-400, $2.28 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, para el compacto FeSiB 3.5-700 y $2.38 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, para el compacto FeSiB 2.7-1000. Esto demuestra que la porosidad de los compactos afecta realmente a los valores de la resistividad eléctrica. Este hecho ya se comprobó con el polvo de hierro, para el cual el valor de la resistividad del hierro totalmente densificado es de $1.18 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ y el del compacto de hierro sinterizado convencionalmente es de $2.04 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ [35]. Dicho incremento en el valor de la resistividad es atribuido a la presencia de porosidad en este último. En la sinterización por resistencia eléctrica, además,

hay que considerar la resistencia al contacto de las partículas cuando no se utiliza atmósfera reductora, consecuencia de una sinterización deficiente debido a las capas de óxido que rodean las partículas.

Por este motivo, también se han representado los valores de la resistividad eléctrica frente a la porosidad de todos los compactos, Figura 5.27. Se observa esta tendencia de disminución de ambas variables, exceptuando algunas condiciones donde la consolidación no ha sido óptima, y donde, además, ambas variables presentaban dispersiones en sus valores.

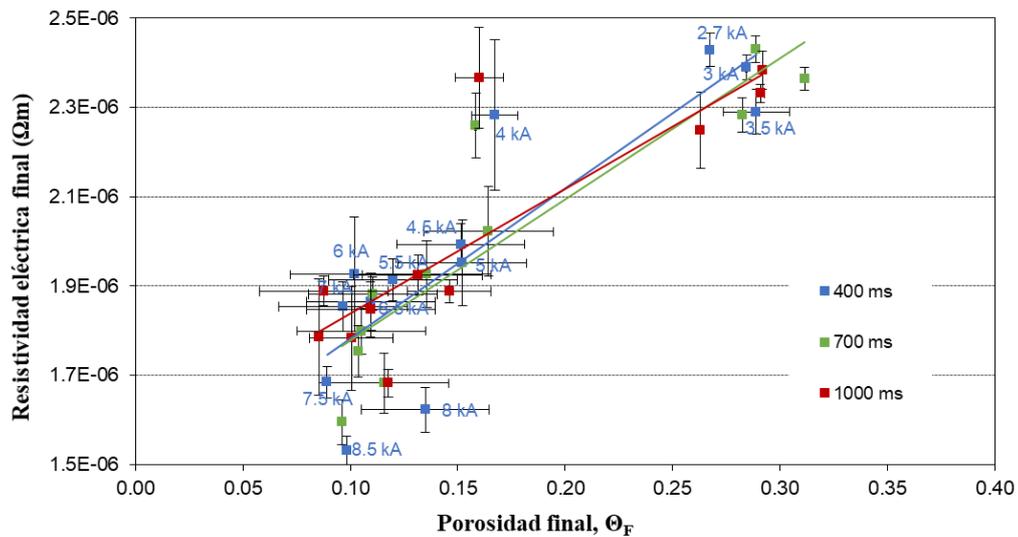


Figura 5.27. Resistividad eléctrica frente a la porosidad para las distintas condiciones de sinterización. Se aprecia una tendencia lineal.

El hecho de que haya un grupo de datos más aislados del resto es debido a que la consolidación en los compactos de condiciones de intensidad más bajas es menor, presentando así no solo una elevada porosidad, sino una mayor resistencia al paso de corriente eléctrica, al no estar las partículas tan unidas.

En contraste con las propiedades requeridas en otras aplicaciones, es deseable una alta resistividad para materiales magnéticos blandos (especialmente para transformadores eléctricos y núcleos de motor), para así reducir las pérdidas de Foucault. Por lo tanto, debido a que las muestras consolidadas eléctricamente pueden alcanzar resistividades altas, la SRE-MF resulta ser un proceso altamente válido para producir piezas magnéticas blandas.

5.4.4. Microscopía óptica y electrónica

Se ha realizado un estudio micrográfico a una serie de muestras con el fin de explicar los efectos producidos en los compactos a las distintas condiciones de sinterización. La elección de dichas muestras se ha basado en escoger valores bajos, intermedios y altos de intensidad y tiempo de sinterización, teniendo así muestras representativas de todos los efectos que se estén produciendo en el conjunto total de las mismas.

Las imágenes de microscopía óptica se han obtenido para las distintas regiones que se observó presentaban las muestras al estudiar sus macrografías (Figura 5.23). Estas diferentes zonas se han denominado *borde*, *intermedia* y *centro*, tal y como se muestra en la Figura 5.28. Estas distintas zonas con distinta porosidad se deben a la irregular distribución de temperaturas, comentada ya en apartados anteriores, debida al propio comportamiento de la corriente eléctrica en el interior del material y al mayor enfriamiento que provoca la pared de la matriz. En la zona borde, el aumento de temperatura es menor, y el enfriamiento es más rápido, cuanto más cerca de la pared de la matriz, por eso la porosidad es mayor.

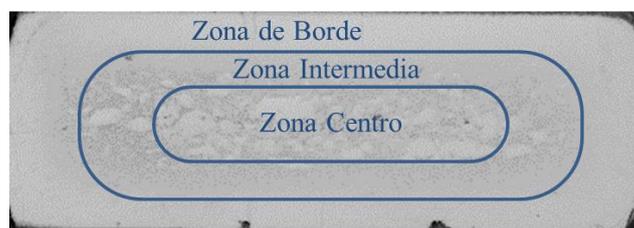


Figura 5.28. Esquema de las diferentes zonas que se observan en un compacto.

Para analizar el efecto de la intensidad de sinterización en los compactos, se han representado en la Figura 5.29 las micrografías de tres compactos con valores muy diferenciados de intensidad, como son FeSiB 3-700, FeSiB 4.5-700 y FeSiB 7-700.

Comparando los tres compactos, se puede ver que la porosidad es más uniforme a bajas condiciones de intensidad de sinterización y, conforme esta aumenta, se diferencian más las zonas con distinta porosidad, hecho que también se pudo observar en la Figura 5.23. En la muestra FeSiB 3-700 el compacto presenta una porosidad prácticamente uniforme en toda la superficie. En la muestra de FeSiB 4.5-700 ya empiezan a aparecer zonas con menos porosidad en el centro del compacto. En cambio, la muestra FeSiB 7-700 presenta unas micrografías muy diferentes en función de la zona a analizar.

La zona borde de la muestra FeSiB 7-700, presenta gran porosidad, a diferencia de la zona intermedia, donde se aprecian regiones con apenas porosidad. Sin embargo, en la zona centro se observan poros muy grandes de forma circular, que son característicos de la disminución de energía libre superficial por la mayor temperatura alcanzada en esa zona. En compactos de elevada intensidad de sinterización y elevado tiempo de sinterización hay indicios de comienzo de fusión del material, por lo que los gases que hayan quedado ocluidos en el proceso de tan corta duración, al producirse la solidificación subsiguiente de forma muy rápida, podrían quedar ocluidos en poros muy circulares. Esta porosidad tan característica aparece en la mayoría de los compactos a partir de 7 kA y también entre 5 y 6.5 kA para los mayores tiempos de sinterización (1000 ms), como ya se comentó en la descripción de las macrográficas.

El hecho de que presenten zonas con una alta porosidad ha provocado serios problemas en la preparación metalográfica de las muestras, ya que se producía una muy rápida oxidación de la superficie del compacto, como se puede ver en la Figura 5.30.

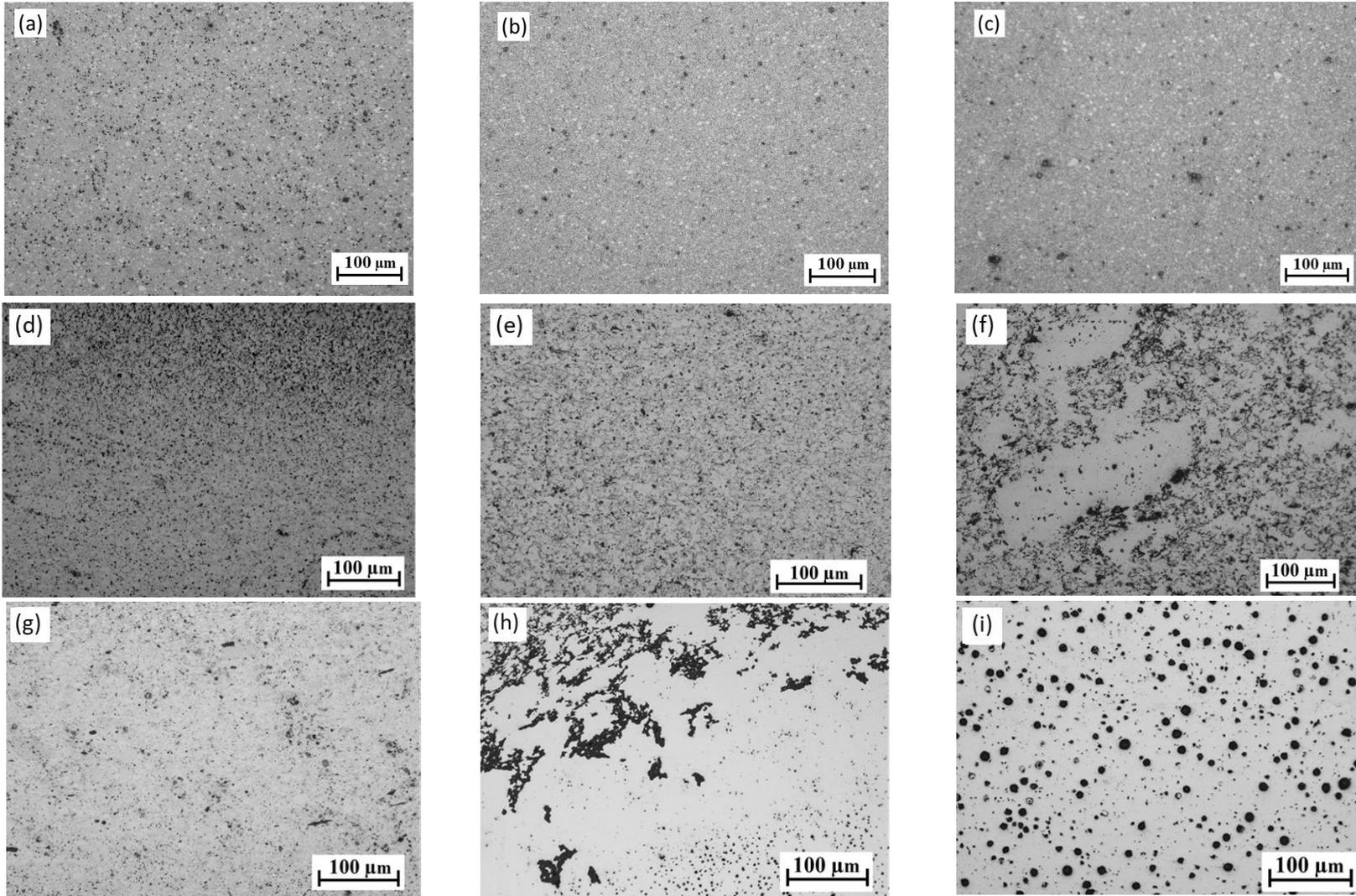


Figura 5.29. Micrografías ópticas de los compactos a), b) y c) FeSiB 3-700, d), e) y f) FeSiB 4.5-700 y g), h), i) FeSiB 7-700. Imágenes de la zona borde (izquierda), zona intermedia (central) y zona centro (derecha).



Figura 5.30. Imagen del compacto FeSiB 4-700 oxidado a los pocos minutos de su preparación metalográfica.

Además del hecho de la inhomogeneidad en la distribución de la porosidad, también se puede indicar que, a medida que aumenta la intensidad de sinterización, las zonas de borde ven reducida su porosidad, debido a la mejor densificación de la muestra.

El efecto del tiempo de sinterización se puede observar en la Figura 5.31, donde se recogen las micrografías de los compactos FeSiB 6-400, FeSiB 6-700 y FeSiB 6-1000. El efecto del tiempo de sinterización se hace más notable para altos valores de intensidad de sinterización, siendo menos importante para intensidades bajas.

Al aumentar el tiempo de sinterización, la zona central, donde aparecen los poros de mayor tamaño, aumenta. En la zona borde hay poca variación con el tiempo de sinterización, al contrario de lo que sucedía con la intensidad de sinterización.

A pesar de la aparición de estos poros de mayor tamaño, en las muestras de mayores condiciones de sinterización, mayor ETE, la porosidad total del compacto es menor. La porosidad correspondiente al compacto FeSiB 3-700 (Figura 5.29) es del 31.15%, mientras que la del compacto FeSiB 6-1000 (Figura 5.31) es del 10%.

Además del análisis de la distribución de la porosidad, es importante estudiar la microestructura de los compactos.

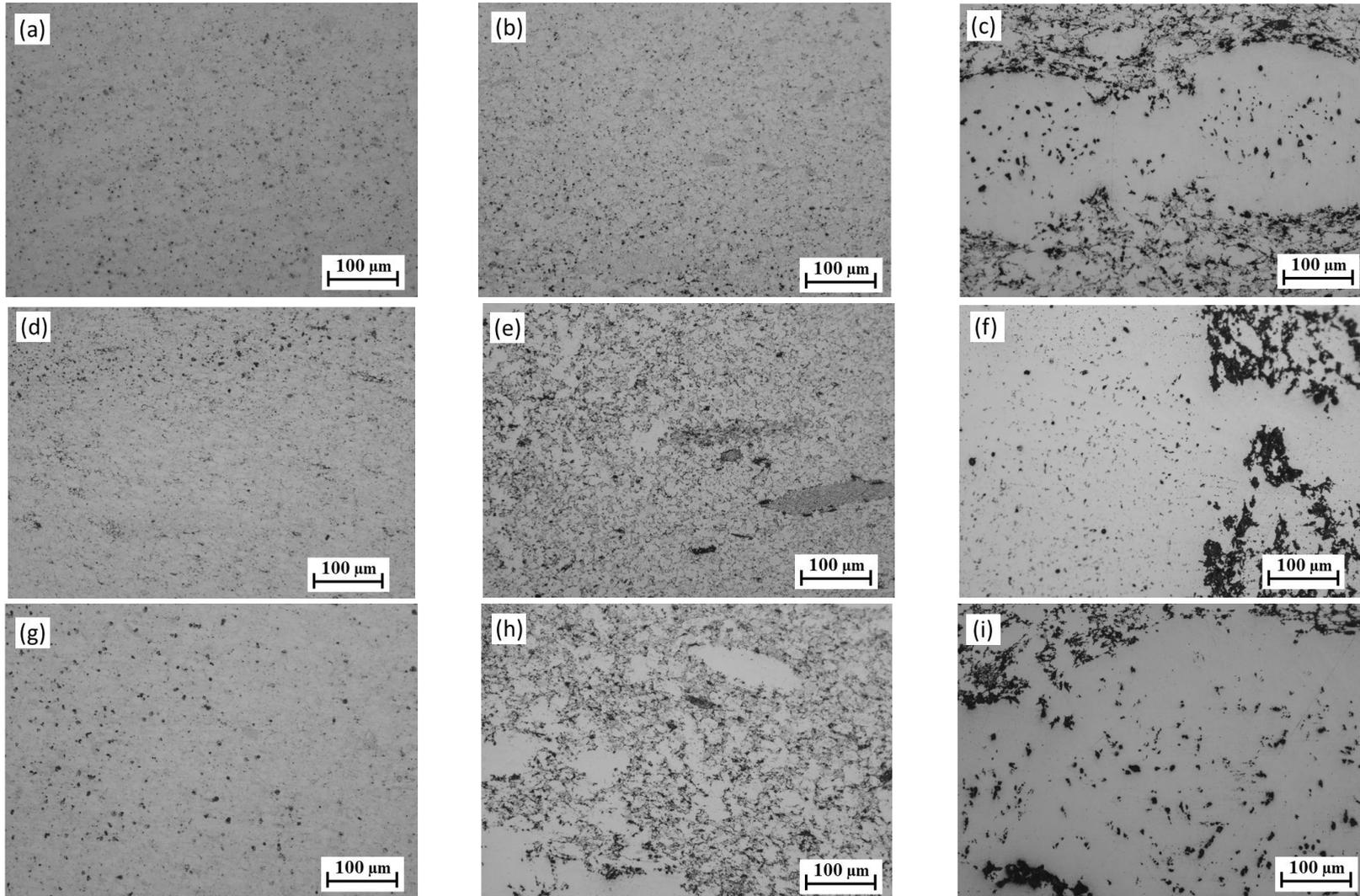


Figura 5.31. Micrografías ópticas de los compactos a), b) y c) FeSiB 6-400, d), e) y f) FeSiB 6-700 y g), h), i) FeSiB 6-1000. Imágenes de la zona borde (izquierda), zona intermedia (central) y zona centro (derecha).

En la Figura 5.32, se recogen imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compactos FeSiB 3-700 y FeSiB 7-700. En el centro de este último (Figura 5.32 (d)) se observan estructuras dendríticas características de un enfriamiento rápido tras la fundición del material que se llega a producir en el centro del compacto ocasionado por la elevada temperatura que se alcanza en dicha zona. Esto es debido como ya se comentó en apartados anteriores a la no homogeneidad de la temperatura, ya que el contacto con las paredes de la matriz hace que la temperatura sea menor en los bordes del compacto. En cambio, en el centro de un compacto de bajas condiciones de sinterización, FeSiB 3-700 (Figura 5.32 (c)), no aparece la estructura dendrítica que sí aparece en un compacto donde la temperatura alcanzada es superior por las elevadas condiciones de sinterización. Además de la cuestión anterior, en la Figura 5.32 (b) se observa como el compacto no está bien consolidado y en Figura 5.32 (d) se puede ver claramente la forma casi esférica de los poros, debida a lo proximidad de la fusión del material en el centro del compacto.

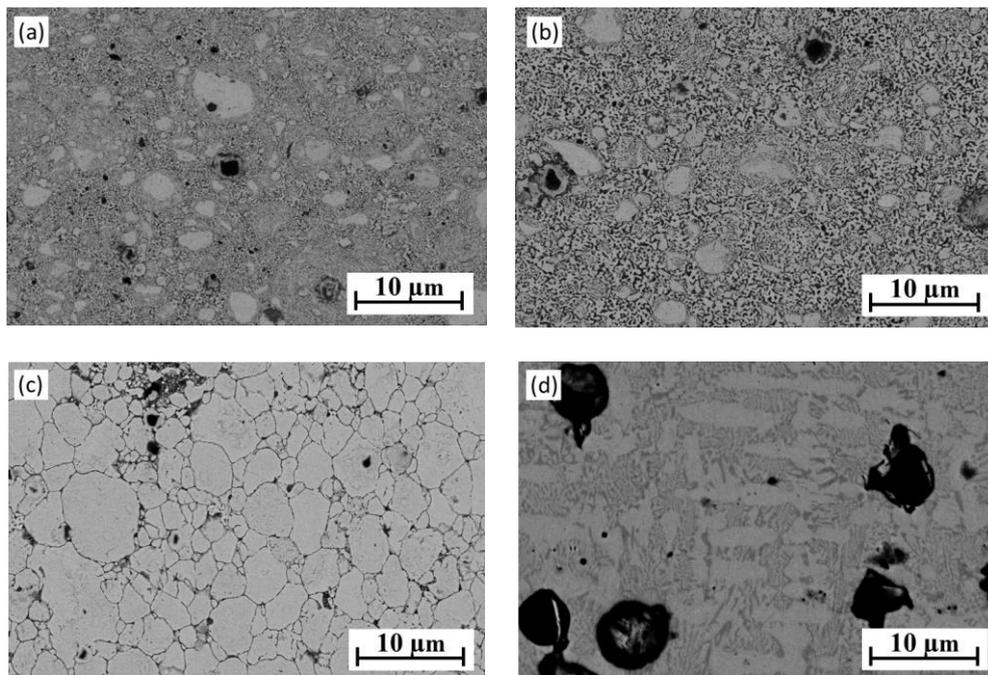


Figura 5.32. Imágenes SEM de los compactos a) y b) FeSiB 3-700 y c) y d) FeSiB 7-700. Imágenes de la zona borde (izquierda) y zona centro (derecha).

En el microscopio electrónico se han realizado también análisis EDS en algunos puntos de las muestras, con el fin de detectar los elementos que se encuentran con más concentración. En la Figura 5.33 se muestran las imágenes de algunos puntos ensayados

para las muestras FeSiB 4-400 y FeSiB 6-700, dos compactos con condiciones bastante diferenciadas. Estos resultados se repiten en la mayoría de los compactos.

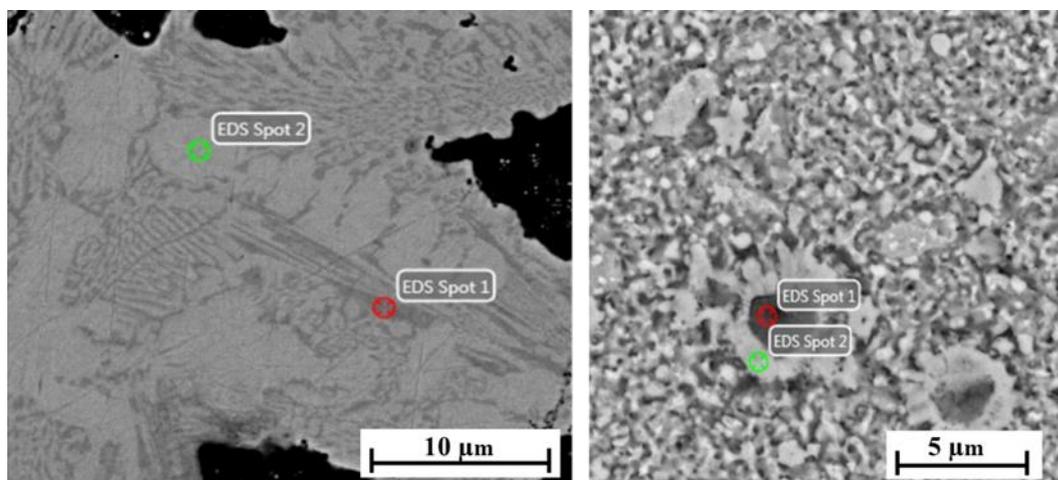


Figura 5.33. Análisis EDS de las muestras FeSiB 6-700 (izquierda) y FeSiB 4-400 (derecha).

En las zonas más claras, señaladas como *spot 2* en las imágenes de la Figura 5.33, se obtiene mayor concentración de hierro, como cabía esperar por ser zonas más claras correspondientes a zonas ricas en el elemento más pesado, mientras que, en las zonas más oscuras, señaladas como *spot 1* en las imágenes, se obtienen mayores concentraciones de boro. El porcentaje de silicio que se obtiene en ambos casos es muy pequeño.

Con objeto de tener mayor detalle también se ha realizado mediante TEM un estudio de dichos compactos, Figura 5.34, a los que se ha añadido, además, el FeSiB 7.5-1000, por tener éstas condiciones más severas de sinterización. Las imágenes mostradas en la Figura 5.34 se corresponden con las zonas centrales de dichos compactos. Se puede observar cómo los cristales han crecido, aunque no de forma exagerada, ya que hasta en el compacto FeSiB 7.5-1000, donde las condiciones de sinterización hacen que sea uno de los compactos que alcancen mayor temperatura en su interior, se observan que los cristales de mayor tamaño no superan los 200 nm. El compacto FeSiB 6-700 tiene tamaños de cristal muy similares al FeSiB 7.5-1000, ya que hay menos variación en la intensidad de sinterización y el mismo tiempo de sinterización. En el caso del compacto con menos ETE, FeSiB 4-400, sí se observa una restricción en el crecimiento de los cristales, alcanzando estos unos valores máximos de 50 nm.

Estos tamaños de cristal demuestran que el material tras su sinterización sigue teniendo carácter nanocristalino, por lo que la técnica de sinterización por resistencia eléctrica, SRE-

MF, se muestra adecuada para obtener compactos de este material con tamaños de grano nanométricos.

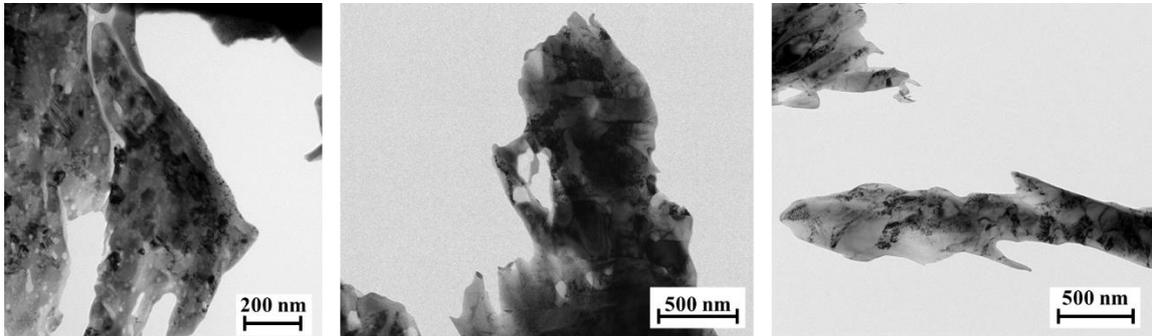


Figura 5.34. Imágenes de TEM de la zona central de los compactos FeSiB 4-400 (izquierda), FeSiB 6-700 (medio) y FeSiB 7.5-1000 (derecha).

5.4.5. Difracción de Rayos X

Se ha realizado DRX a los compactos tras su sinterización, con el objetivo de apreciar el efecto de la sinterización en la posible cristalización del material. El hecho de que la sinterización por resistencia eléctrica en media frecuencia sea una técnica en la cual los tiempos de sinterización empleados son muy cortos, cabe esperar que no dé tiempo al material a cristalizar masivamente, al igual que evita que el crecimiento de grano sea excesivo por el efecto de la temperatura.

En la Figura 5.35 se han representado los difractogramas para algunos de los compactos sinterizados con distintas condiciones de sinterización.

A pesar de que los resultados son muy similares a simple vista, se ha realizado un análisis más detallado para algunas de las condiciones de sinterización para detectar las posibles fases que han cristalizado durante el proceso. En la Figura 5.36 se recogen los difractogramas ampliados de los compactos FeSiB 4-400, FeSiB 6-700 y FeSiB 7.5-1000, correspondientes a unas condiciones de intensidad y tiempo de sinterización baja, intermedia y alta, respectivamente.

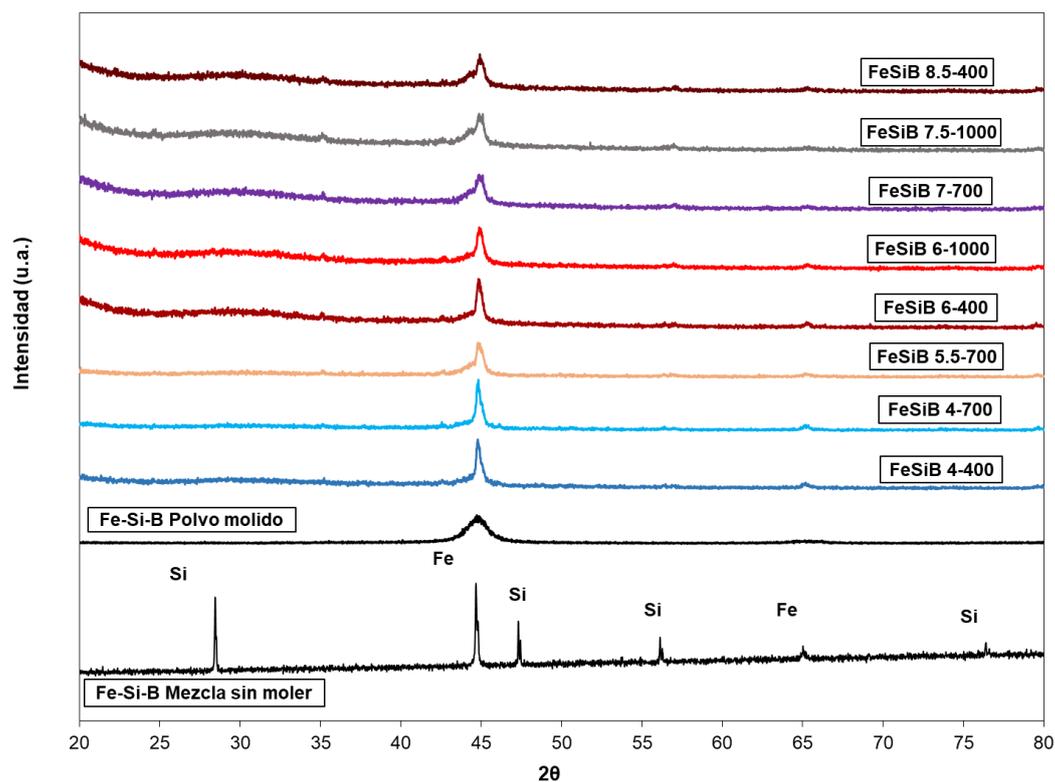


Figura 5.35. DRX de algunos de los compactos sinterizados mediante SRE-MF a distintas condiciones de sinterización.

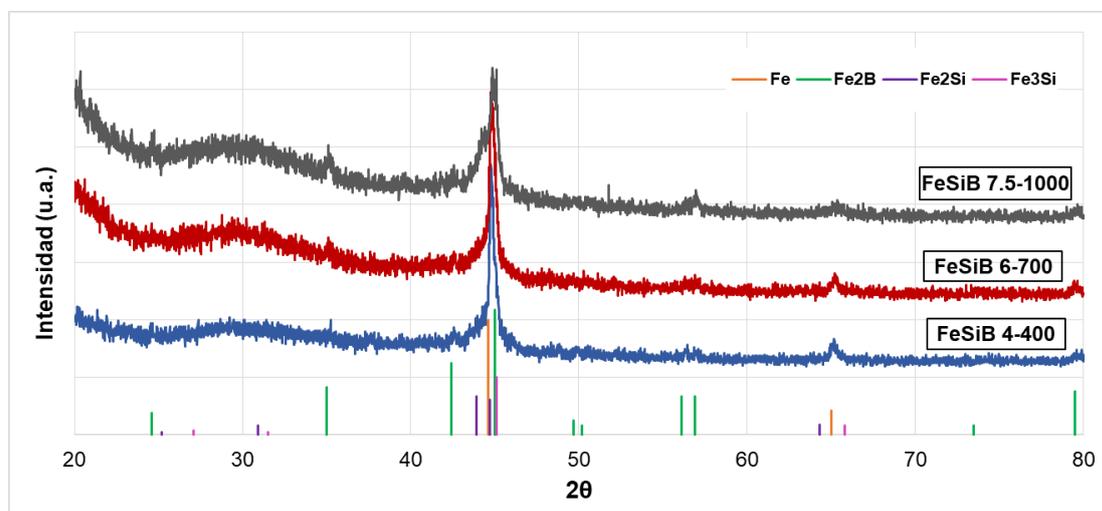


Figura 5.36. DRX de los compactos FeSiB 4-400, FeSiB 6-700 y FeSiB 7.5-1000.

Como se observa, la fase cristalina mayoritaria es el Fe, habiéndose detectado además reflexiones correspondientes a las fases Fe₂B, Fe₂Si y Fe₃Si. La intensidad de los picos correspondientes al Fe₂B aumenta a medida que la sinterización es más severa, algo

perfectamente lógico ya que la mayor energía proporcionada por el equipo y la mayor duración del ensayo favorece la cristalización.

Se han representado los tamaños de cristalitos para las fases Fe_2B y Fe, Figura 5.37. Los tamaños de cristalito de la fase Fe_2B alcanzan valores desde los 23 nm (compacto FeSiB 4-400) hasta los 42 nm (compacto FeSiB 8.5-400), mientras que los tamaños correspondientes a la fase de Fe oscilan menos con las condiciones de sinterización, moviéndose entre los 4 nm (compacto FeSiB 4-400) y los 8.5 nm (compacto FeSiB 8.5-400).

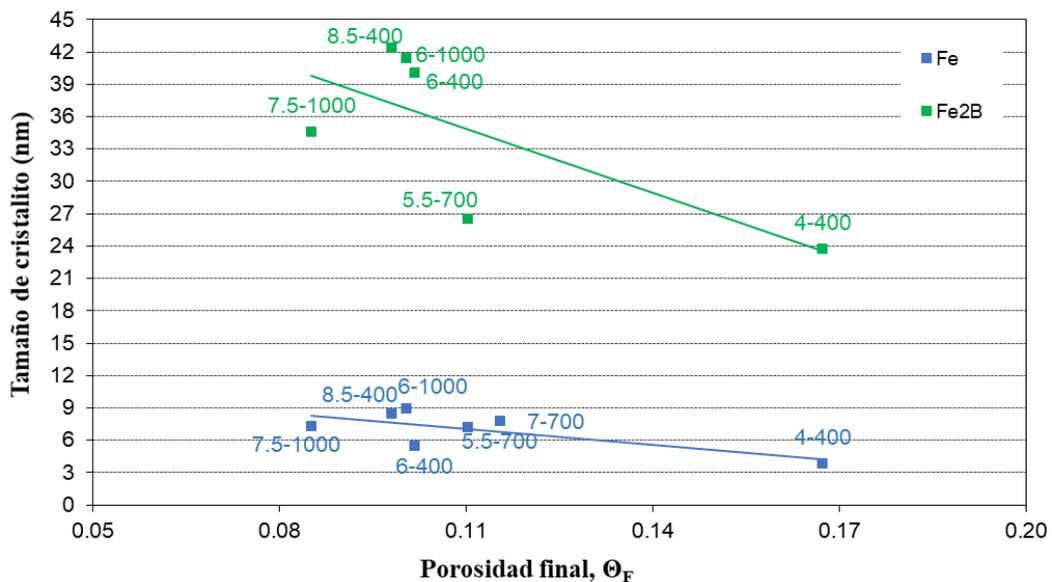


Figura 5.37. Tamaño de cristalito para las fases Fe y Fe_2B para los distintos compactos de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

Volviendo ahora a la Figura 5.35, se aprecia, junto con lo anterior, una tendencia en el material hacia un incremento en la cristalización de la fase Fe_2Si a medida que se emplean sinterizados más energéticos. Dicha tendencia puede apreciarse más claramente en la siguiente Figura 5.38. En ella se han recogido los espectros de difracción de rayos X de un compacto sinterizado empleando una baja ETE (FeSiB 4-400), y tres en los que se ha usado una elevada ETE (FeSiB 7-700, FeSiB 7.5-1000 y FeSiB 8.5-400).

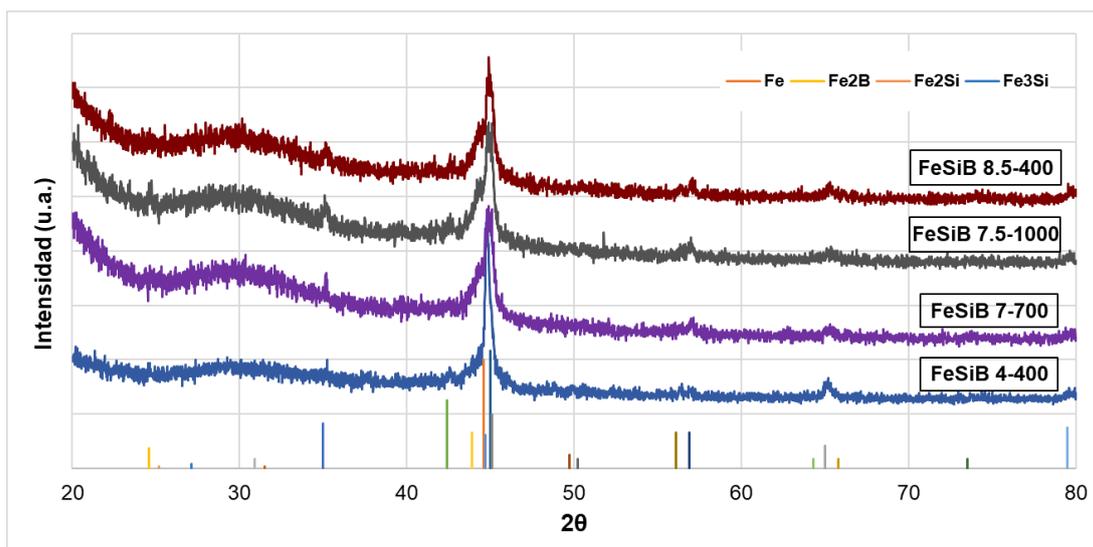


Figura 5.38. DRX de los compactos FeSiB 4-400, FeSiB 7-700, FeSiB 7.5-1000 y FeSiB 8.5-400.

5.4.6. Microdureza Vickers

Para la caracterización mecánica de los compactos, se han realizado ensayos de microdureza Vickers con carga de 1 kg (HV1). Esta carga fue la empleada con compactos consolidados eléctricamente con polvo hierro, en estudios previos de esta investigación [30, 35], por lo que se mantuvo aquí con objeto de poder comparar los resultados. Se ha seguido el procedimiento descrito en el apartado 3.5.5 del capítulo 3.

En primer lugar, se ha estudiado la distribución de microdureza dentro del compacto, para lo cual se han realizado las medidas en 5 puntos, de forma que, aprovechando la simetría de la pieza, todas las zonas distintas del compacto estén analizadas (Figura 3.34 del apartado 3.5.5 del capítulo 3). Estos puntos se corresponden con las zonas anteriormente definidas (Figura 5.28) de la siguiente forma: las zonas de borde (puntos 1, 2 y 4), centro (punto 5) y zona intermedia (punto 3).

Al igual que en el estudio de las micrografías, en la Figura 5.39 se han escogido muestras representativas de distintas condiciones de sinterización para ver la evolución de la dureza en los distintos puntos ensayados, aunque este comportamiento se repite en la mayoría de los compactos.

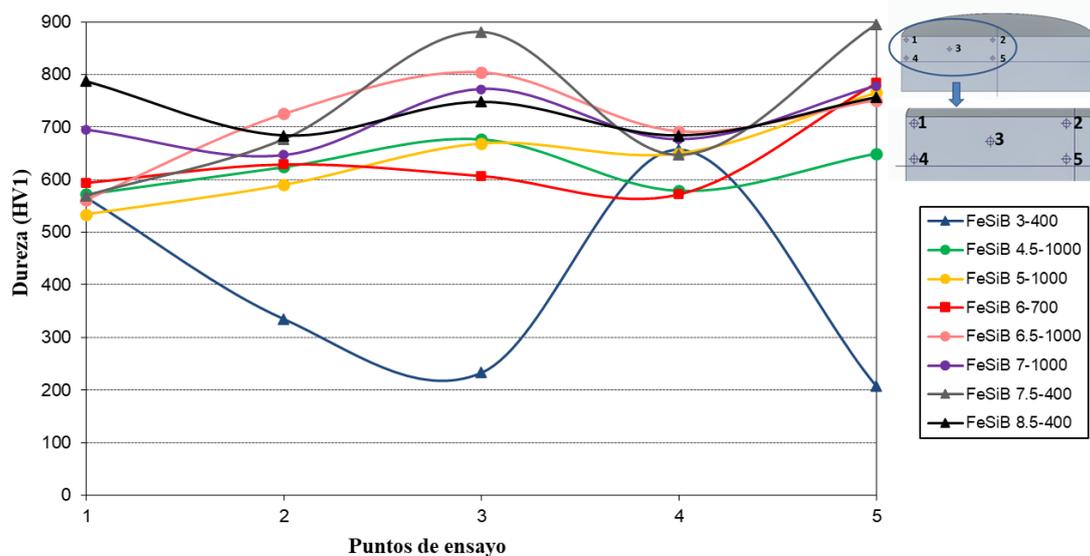


Figura 5.39. Distribución de la dureza en los compactos FeSiB 3-400, FeSiB 4.5-1000, FeSiB 5-1000, FeSiB 6-700, FeSiB 6.5-1000, FeSiB 7-1000 y FeSiB 7.5-400 y FeSiB 8.5-400.

Los puntos 1, 2 y 4 son los que muestran menor valor de la microdureza ya que se ven afectados por el efecto de los bordes del compacto (más porosos, en general). El punto 1 presenta mayor dispersión debido a que limita con dos superficies, y el efecto de borde se ve incrementado. El hecho de que haya valores que sean más elevados en estos puntos se debe a la separación del borde que se necesita aplicar al realizar la medida para respetar la normativa. Por el contrario, los puntos 3 y 5, que corresponden a las zonas intermedia y central, presentan valores más elevados de microdureza, ya que el compacto se encuentra mejor densificado en el interior debido a la diferencia de temperatura que se produce entre el borde y el centro del compacto, por la evacuación de calor que se produce a través de las paredes de la matriz. El compacto FeSiB 3-400 es uno de los pocos que no siguen esta tendencia, debido a la elevada porosidad que posee en toda su superficie, sin diferenciarse tanto las zonas mencionadas. Esto mismo le pasa a los compactos de bajas condiciones de sinterización. Para los compactos menos energéticos, es decir, condiciones de intensidad y tiempo de sinterización más bajos, aunque presentan mayor porosidad, esta es más homogénea, Figura 5.23. Lo contrario sucede en los compactos cuyas condiciones de intensidad y tiempo de sinterización son más elevadas, que sí presentarán una diferencia mayor en los valores de dureza de los puntos 1, 2 y 4 con respecto a los de la zona centro.

En la Figura 5.40 se ha representado la microdureza de todas las condiciones de sinterización en función de la porosidad final. Se ha representado el valor medio de todos

los puntos de medida, por lo que las barras de error corresponden a la desviación estándar de todas las medidas.

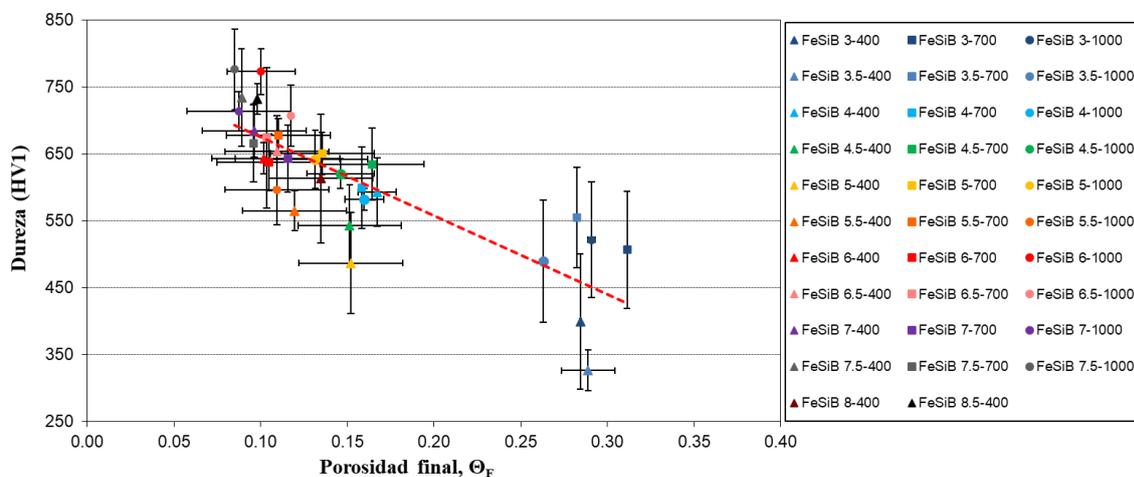


Figura 5.40. Microdureza Vickers de los compactos en función de la porosidad final, cuya línea de tendencia es una línea recta.

La línea de tendencia global añadida al gráfico de la Figura 5.40 muestra un aumento de la microdureza con la disminución de la porosidad, algo esperable. Un análisis más detenido permite observar también un claro incremento del valor de la microdureza con el aumento de la intensidad de sinterización, ya que, como se mostró en la Figura 5.21, la intensidad de corriente tiene un importante efecto sobre la porosidad final que alcanzan los compactos. El mínimo valor de microdureza obtenido es de 326 HV1 que pertenece al compacto FeSiB 3.5-400, el cual tiene una porosidad de 0.289. Mientras que el valor máximo de microdureza es de 776 HV1, para el compacto FeSiB 7.5-1000 que tiene una porosidad de 0.085.

Los valores de microdureza con más dispersión respecto a la tendencia esperada con la porosidad final aparecen en los compactos con menor densificación, y, por tanto, con una elevada porosidad, y en los compactos muy energéticos, cuyas condiciones de sinterización, intensidad y tiempo, son elevadas. Estos compactos son los que presentaron una porosidad más localizada debido a lo cerca que se encuentran de fundir el material en la zona interior de los mismos, y, por tanto, la microdureza en las distintas zonas ensayadas se ven muy diferenciadas.

Vuelven a aparecer en esta gráfica, un conjunto de valores más aislados de los demás, como ya pasaba en la Figura 5.27, correspondiéndose dichos valores con las mismas condiciones de sinterización poco energéticas. Con estas condiciones de intensidad de sinterización inferiores a 4 kA, aunque a simple vista se perciba una adecuada sinterización en el compacto, un examen más detallado muestra que realmente sus partículas no están bien consolidadas, como se observaba en la Figura 5.32 (b). Es por ello que la dureza en estos compactos se ve muy resentida, frente al resto de compactos en los que estos defectos se ven mitigados.

5.4.7. Propiedades magnéticas

Los compactos sinterizados eléctricamente se han caracterizado magnéticamente mediante la determinación de las siguientes propiedades: remanencia, B_R , coercitividad, H_C , e inducción magnética máxima, $B_{máx}$. Los valores obtenidos se compararán con los medidos en investigaciones previas para compactos de hierro consolidados también por SRE-MF [35]. Las curvas de histéresis a partir de las cuales se han extraído los valores de estas propiedades se han determinado según el procedimiento descrito en el apartado 3.5.6 del capítulo 3.

Como ya se comentó en dicho apartado, para que las medidas sean precisas, se requiere que las piezas tengan forma anular, y unas dimensiones geométricas que, en el caso de los compactos fabricados resultaron especialmente críticas. Debido a la elevada dureza de los compactos, y a su elevada fragilidad, al intentar realizar taladros en los mismos, los compactos se rompían. De igual forma, cuando se conseguía obtener el compacto con el taladro interior, el espesor requerido es tan pequeño, que, al manipularlas, ya sea en la obtención de dicho espesor, o al bobinar tanto el devanado primario como el secundario, igualmente se rompían. Es por ello que, para conseguir estas dimensiones tan críticas, se ha tenido que recurrir en la mayoría de los casos a la electroerosión, obteniéndose un anillo siempre de la zona central del compacto. El diámetro interior final es de los anillos ha sido de 7 mm, siendo el espesor inferior a 1 mm. Con estas dimensiones, el bobinado primario y el secundario se han realizado con 20 y 22 vueltas, respectivamente.

En la Figura 5.41, Figura 5.42 y Figura 5.43 se han representado la inducción magnética máxima, $B_{máx}$, el campo remanente, B_R , y la coercitividad magnética H_C , en función de la porosidad final, respectivamente. Se han añadido a las gráficas unas curvas teóricas (a modo

de líneas de tendencia) obtenidas por ajuste por mínimos cuadrados de los datos con las siguientes expresiones encontradas en la literatura [35]:

$$B_{m\acute{a}x} = B_{m\acute{a}x0} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^n \quad (5.2)$$

$$B_R = B_{R0} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^m \quad (5.3)$$

$$H_C = H_{C0} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{\theta_M}\right)^p \quad (5.4)$$

donde $B_{m\acute{a}x0}$, B_{R0} y H_{C0} son las características del material macizo, θ es la porosidad del compacto, θ_M la porosidad de golpeo del polvo utilizado para fabricar el compacto. Los exponentes n , m y p son parámetros de ajuste, que describen la tasa de descalcificación; si no hubiera capas de óxidos tendrían el valor de 3/2, pero con su presencia toma valores más elevados.

Los valores de los parámetros ajustables se han recogido en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de ajuste de las curvas de la inducción magnética máxima, $B_{m\acute{a}x}$, la remanencia, B_R , y la coercitividad, H_C .

$B_{m\acute{a}x0}$ (T)	1.7
B_{R0} (T)	1.3
H_{C0} (A/m)	45
θ_M	0.6
m	1.814
n	2.110
p	1.745

Las propiedades $B_{m\acute{a}x}$, B_R y H_C se han representado frente a la porosidad en la Figura 5.41, Figura 5.42 y Figura 5.43, respectivamente. Además de la presencia de impurezas, la porosidad es uno de los factores principales que afectan negativamente a las propiedades magnéticas blandas en materiales sinterizados [36-39]. La porosidad es simplemente una ausencia de material que, por tanto, no está disponible para ser magnetizado. Sin embargo, la porosidad no tiene la misma relevancia en todas las propiedades magnéticas. Por ejemplo, el $B_{m\acute{a}x}$ medido en compactos perfectamente sinterizados y libres de poros debería ser equivalente al del material denso de la misma composición. La influencia del nivel de porosidad aquí es decisiva y muy clara, a pesar de que también deben tenerse en cuenta

otros factores microestructurales. En la Figura 5.41, se observa claramente la influencia de la porosidad en el valor de $B_{m\acute{a}x}$, que disminuye a medida que aumenta el nivel de porosidad. Se obtienen valores de entre 0.65 T y 1.2 T, valores muy cercanos a los obtenidos para el hierro sinterizado, los cuales están comprendidos entre 0.55 T y 1.5 T [35]. El valor máximo es un poco inferior al del hierro denso, 1.55 T [35].

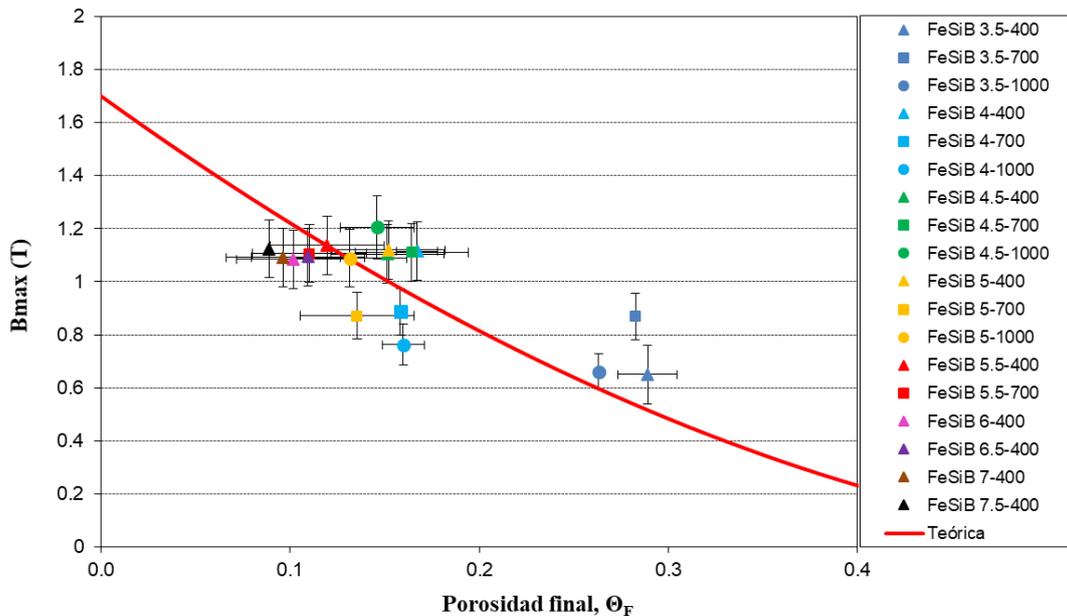


Figura 5.41. Inducción magnética máxima en función de la porosidad final de los compactos.

En la gráfica de la Figura 5.42 se muestra la variación de B_R con la porosidad. Claramente, en este caso, los valores obtenidos están más dispersos, pero también se observa una disminución de la propiedad con la porosidad. Los valores obtenidos se encuentran entre 0.25 T y 0.85 T. En el caso del hierro puro consolidado eléctricamente, estos valores se encuentran entre 0.37 T y 1.12 T. El hierro denso tiene un valor de 1.16 T [35].

Con materiales magnéticos blandos son deseables valores altos de $B_{m\acute{a}x}$ y de B_R , con el fin de obtener altas amplificaciones de los campos magnéticos producidos por las bobinas. Así, se puede reducir el número de devanados en la bobina y la intensidad de la corriente, sin disminuir la fuerza del campo magnético generado. Para los compactos menos porosos, los valores alcanzados son de hasta 1.2 T y 0.85 T respectivamente, valores aceptables teniendo en cuenta la porosidad de los compactos.

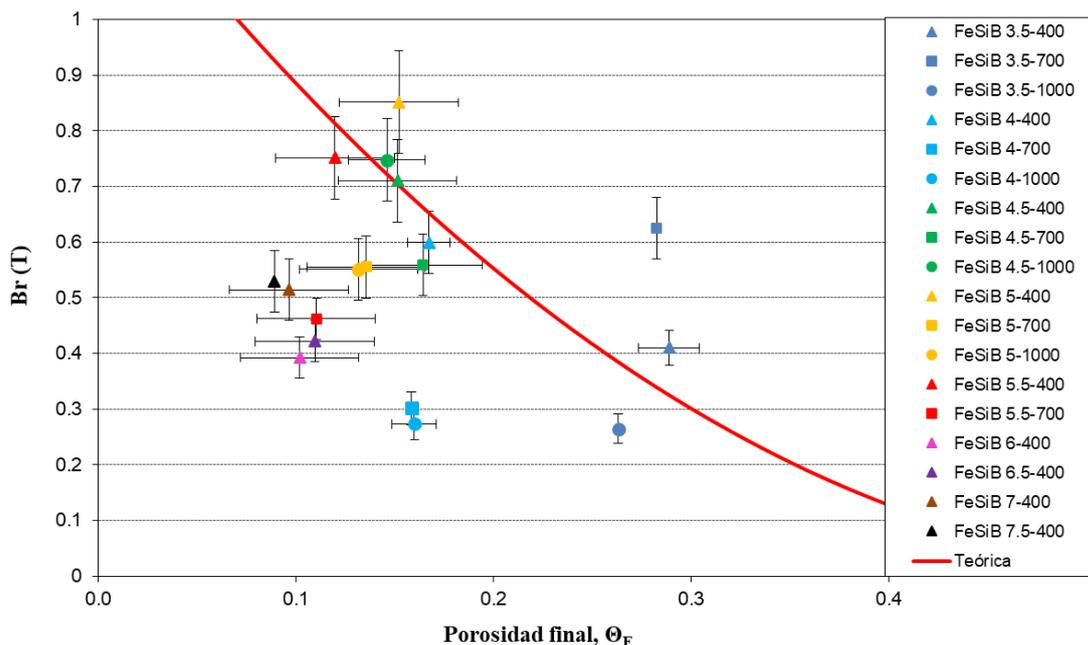


Figura 5.42. Campo remanente en función de la porosidad final de los compactos.

En la Figura 5.43 se muestra la variación de la coercitividad, H_c , frente a la porosidad. Como suele ser, la influencia de la porosidad en la coercitividad, H_c , es la opuesta a la de B_R y $B_{máx}$, ya que los valores de la coercitividad aumentan para valores elevados de porosidad [36, 40]. No obstante, cabe señalar que, en el caso de la coercitividad, factores como la forma y tamaño de los poros, las deformaciones y tensiones residuales, el tamaño de grano, o la presencia de inclusiones, pueden llegar a influir sobre el valor de la coercitividad del material en mayor medida que la porosidad [41-43].

Tal y como se observa en la Figura 5.43, los valores de coercitividad obtenidos se mueven entre 45 A/m y 120 A/m. Son valores inferiores que los que se obtienen en los compactos sinterizados de hierro, que están comprendidos entre 115 A/m y 342 A/m [35]. Los valores con mejores condiciones de sinterización tienen valores de la coercitividad del orden de 45 A/m, que se corresponde con el valor del material denso sin porosidad, obtenido por extrapolación.

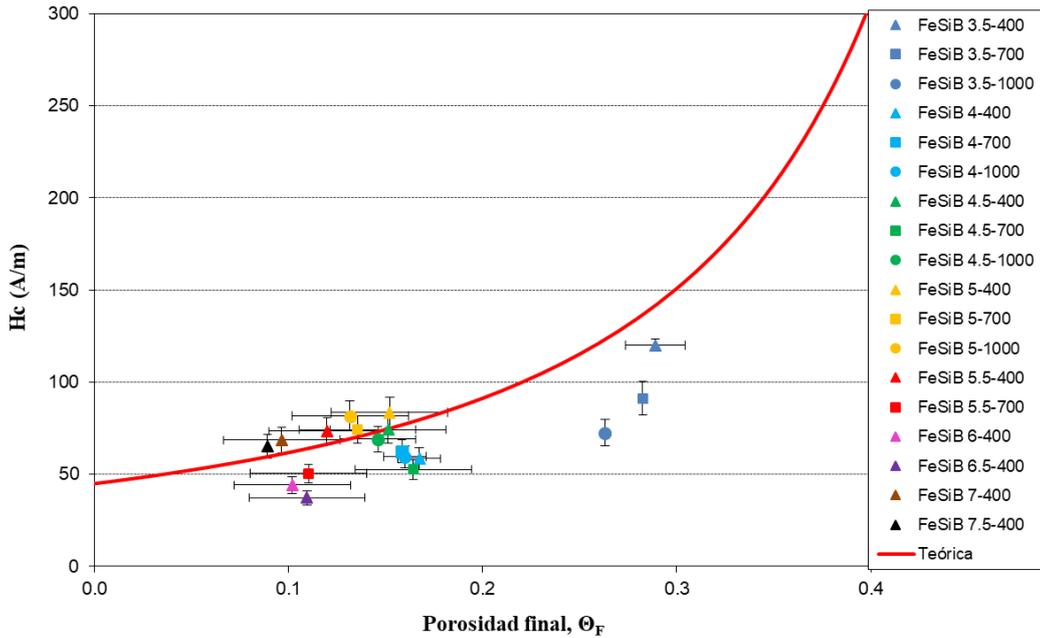


Figura 5.43. Coercitividad magnética en función de la porosidad final de los compactos.

Para minimizar las pérdidas de histéresis y las pérdidas magnéticas de Foucault se diseñaría que los materiales magnéticos blandos tuvieran valores bajos de coercitividad y altos valores de resistividad. Sólo los vidrios metálicos obtienen esta combinación [44]. Se ha representado en la Figura 5.44 la coercitividad en función de los valores de resistividad eléctrica de los compactos.

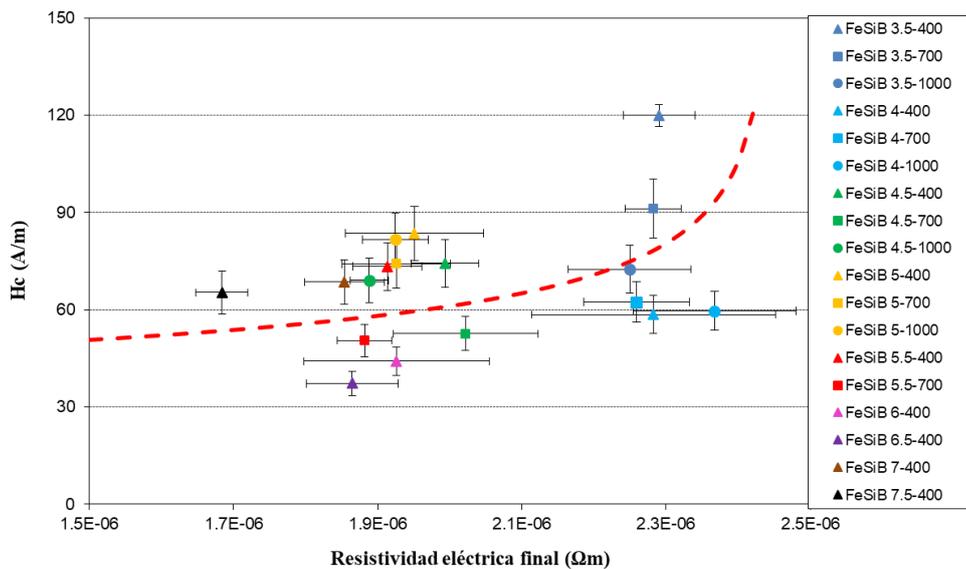


Figura 5.44. Coercitividad en función de la resistividad eléctrica para las distintas condiciones de sinterización.

La línea de tendencia es una curva de ajuste teórica como se muestra a continuación:

$$H_c = c_1 \cdot (1 - c_2 \rho)^{c_3} \quad (5.5)$$

donde los parámetros utilizados de c_1 , c_2 y c_3 se recogen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Parámetros de ajuste de la curva teórica de la coercitividad, H_c en función de la resistividad ρ

c_1	40
c_2	2.45E-06
c_3	2.51E-01

Como cabía esperar, en la gráfica se observa que no es posible disminuir la coercitividad sin que también disminuya la resistividad. La técnica de SRE-MF permite obtener compactos muy resistivos, lo que minimiza las pérdidas de Foucault, pero con un incremento asociado de la coercitividad, lo que aumenta las pérdidas por histéresis. Hay, no obstante, una ventana de condiciones en las que se puede encontrar un compromiso aceptable. En la Figura 5.45 se ha representado una comparación de los compactos obtenidos sinterizados mediante SRE-MF de FeSiB y Fe [35] con los valores de hierro puro y de aleaciones FeSi.

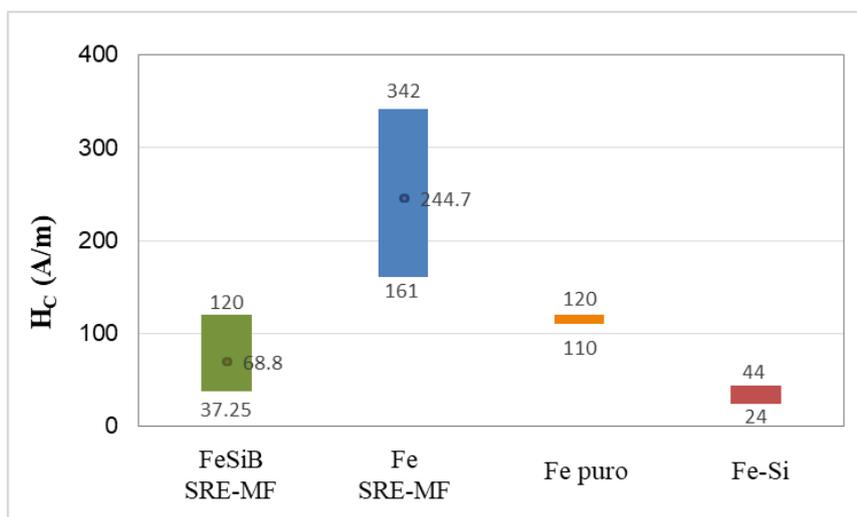


Figura 5.45. Comparación de los valores de coercitividad obtenidos de los compactos de FeSiB y Fe sinterizados por SRE-MF, con los valores del hierro puro y de aleaciones amorfas de FeSi comerciales.

En los compactos sinterizados mediante SRE-MF de Fe y FeSiB se han representado los valores máximos y mínimos de coercitividad de los compactos, indicándose también el

valor medio. Como se puede observar, los valores obtenidos en los compactos fabricados en este trabajo quedan por debajo de los valores del hierro sinterizado utilizando la misma técnica e incluso se consiguen valores inferiores al valor del hierro puro. Los valores para las mejores condiciones de sinterización se aproximan a los valores de la aleación comercial FeSi, siendo esta la más comúnmente utilizada para las aplicaciones que son objetivo de esta investigación.

La forma más común en la que se comercializa este material es en tiras o chapas apiladas, que posteriormente hay que conformar para su utilización en las distintas aplicaciones. Este procedimiento es tedioso y costoso, ya que el material es frágil y además hay que asegurarse de que la orientación de grano creada en la laminación esté alineada con la dirección del flujo magnético que circule por el material. Las propiedades de la aleación FeSi comercial dependen mucho de la proporción de silicio, y composiciones similares a la estudiada en esta investigación, Fe₇₉Si₉B₁₃ del Metglas, tienen valores de saturación y coercitividad que hacen que los obtenidos en este proyecto sean muy buenos para las aplicaciones en las que van a ser utilizados.

La mayor diferencia, y a su vez ventaja, que hay que destacar de esta investigación, es el hecho de que se han conseguido fabricar compactos de este material, mientras que, como ya hemos mencionado, comúnmente este material se comercializa en tiras o chapas

Por todo ello, se puede confirmar que efectivamente la técnica de esta investigación para la fabricación de núcleos magnéticos amorfos consigue unas propiedades magnéticas más que aceptables para su utilización.

5.5. Referencias

- [1] C.P. Fernández Muñoz, “Caracterización y propiedades mecánicas de los vidrios metálicos masivos”, Proyecto Fin de Carrera. Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (2005).
- [2] P. Urban, “Estudio de la amorfización y consolidación mediante sinterización por resistencia eléctrica de polvos metálicos”, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (2012).
- [3] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, G. Ababei, M. Gabor, T.F. Marinca and N. Lupu, “A comparative study of the Fe-based amorphous alloy prepared by mechanical alloying and rapid quenching”, *Journal of Alloys and Compounds*, 703 (2017), 19-25.
- [4] V.A. Peña Rodríguez, J. Quispe Marcatoma, J.M. Agüero Andrade, E.M. Baggio-Saitovitch, A. Caytueros Villegas and E.C. Passamani, “Influence of milling container internal geometry on the mechanical alloying process of the Fe₇₅Si₁₅B₁₀ system”, *Materials Science and Engineering A*, 429 (2006), 261-265.
- [5] M.A. Nowroozi, K. Janghorban, B. Hashemi, A.H. Taghvaei and S. Maleksaeedi, “Microstructural evolution and amorphous phase formation of Fe₄₂Ni₂₈Zr₈Ta₂B₁₀C₁₀ alloy produced by mechanical alloying”, *Powder Technology*, 233 (2013), 255-260.
- [6] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini, P. Davami, M. Gjoka and M. song, “The effect of mechanical milling on the soft magnetic properties of amorphous FINEMET alloy”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381 (2015), 322-327.
- [7] R. Amini, E. Salahinejad, M.J. Hadianfard, M. Marasi and T. Sritharan, “Characterization of Fe-Cr-Mn-N amorphous powders with a wide supercooled liquid region developed by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010), 1135-1142.
- [8] Z.Y. Xiao, F. Luo, C.Y. Tang, L. Chen and T.L. Ngai, “Study of amorphous phase in Fe_{100-x} (NbTiTa) (x) alloys synthesized by mechanical alloying and its effect on the crystallization phenomenon”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385 (2014), 117-123.
- [9] M. Sherif El-Eskandarany, “Amorphization process by rod-milling Ti_xAl_{100-x} and the effect of annealing”, *Journal or Alloys and Compounds*, 234 (1996), 67-82.
- [10] R. Hasegawa, “Applications of amorphous magnetic alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 90-97.

- [11] J.W. Kondoro and U. Gonser, "Characterizing structures in the Fe-Ni-B amorphous system", *Hyperfine Interactions*, 69 (1991), 615-618.
- [12] J.L. Walter, "The effects of additions on the crystallization temperatures of amorphous Fe_{82-x}M_xB₁₈ Alloys", *Materials Science and Engineering*, 50 (1981), 137-142.
- [13] T. Nakajima, E. Kita and I. Hiromitsu, "Crystallization process and magnetic properties of Fe_{100-x}B_x (10 ≤ x ≤ 35) amorphous alloys and supersaturated state of boron in α-Fe", *Journal of Materials Science*, 23 (1988), 1279-1288.
- [14] Y. Wang, Y. Gao, Y. Li, C. Zhang, X. Huang and W. Zhai, "Effect of milling time on microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-graphite composites", *Materials Research Express*, 4 (2017), 096506
- [15] E. B. Yekta, A. H. Taghvaei and S. Sharafi, "Glass formation and magnetic study of new Fe₇₀Ta₅Si₁₀C₁₅ powders prepared by mechanical alloying with high thermal stability", *Powder Technology*, 332 (2017), 241-249.
- [16] L. Del Bianco, F. Spizzo, M. Tamisari, E. Bonetti, F. Ronconi and D. Fiorani, "Changing the magnetism of amorphous FeSiB by mechanical alloying", *Journal of Physics Condensed Matter*, 22 (2010), 1-5.
- [17] V. Cremaschi, I. Avram, T. Pérez and H. Sirkin, "Electrochemical studies of amorphous, nanocrystalline and crystalline FeSiB based alloys", *Scripta Materialia*, 46 (2002), 95-100.
- [18] P. Marin, M. Vázquez, A.O. Olofinjana and H.A. Davies, "Influence of Cu and Nb on relaxation and crystallization of amorphous FeSiB(CuNb) wires", *Nanostructured Materials*, 10(2) (1998), 299-310.
- [19] S. Sharma and C. Suryanarayana, "Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys", *Journal of Applied Physics*, 102 (2007), 083544.
- [20] Y.R. Zhang and R.V. Ramanujan, "Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe-Si-B based magnetic alloys", *Thin Solid Films*, 505(1-2) (2006), 97-102.
- [21] T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, "Magnetization process and coercivity of Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) soft magnetic glassy alloys", *Materials Transactions*, 45(4) (2004), 1219-1227.
- [22] T. Naohara, "Ageing-induced soft magnetic properties of an amorphous Fe-Si-B-Nb alloy", *Philosophical Magazine Letters*, 78(3) (1998), 229-234.

- [23] E. Nunes, R.D. Pereira, J.C.C. Freitas, E.C. Passamani, C. Larica, A.A.R. Fernández and F.H. Sánchez, “Thermal stability and magnetic properties of FeSiB amorphous alloy”, *Journal of Materials Science*, 41 (2006), 4782-4784.
- [24] J.M. Montes, F.G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero and J.Cintas, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Oxidized C.P. Iron Powder”, *Metals*, 8(6) (2018), 426.
- [25] C.V. Ugarteche, K.P. Furlan, R.D. Pereira, G. Trindade, R. Binder, C. Binder and A.N. Klein, “Effect of Microstructure on the Thermal Properties of Sintered Iron-copper Composites”, *Journal of Materials Research*, 18 (2015), 1176-1182.
- [26] P.K. Bardhan, S. Patra and G. Sutradhar, “Analysis of Density of Sintered Iron Powder Component Using the Response Surface Method”, *Materials Science and Applications*, 1 (2010), 152-157.
- [27] M.G. Poletti and L. Battezzati, “Assessment of the ternary Fe-Si-B phase diagram”, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 43 (2013), 40-47.
- [28] R. Astacio, F. Ternero, E.S. Caballero, J.M. Montes and F.G. Cuevas, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Highly Oxidized Iron Powder”, *Key Engineering Materials*, 772 (2018), 113-117.
- [29] F. Ternero, R. Astacio, F.G. Cuevas, J. Cintas and J.M. Montes, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering and Electrical Discharge Consolidation of Metallic Powders”, *Key Engineering Materials*, 772 (2018), 123-127.
- [30] F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, F.G. Cuevas and J.M. Montes, “Influence of Processing Parameters on the Conduct of Electrical Resistance Sintering of Iron Powders”, *Metals*, 10 (2020), 540.
- [31] “Handbook for Resistance Spot Welding”, 2012-06, Miller Electric Mfg. Co., (2012), 003-335D.
- [32] “Welding Processes, Part 2”, *Welding Handbook 9th Edition*, vol. 3, (2007), ISBN 978-0-87171-053-6.
- [33] J.M. Montes, F.G. Cuevas and J. Cintas, “Electrical resistivity of metal powder aggregates”, *Metallic Materials Journal B*, 38 (2007), 957-964.

- [34] T.J. Garino, “Electrical Behaviour of Oxidized Metal Powders during and after Compaction”, *Journal of Materials Research*, 17 (2002), 2691-2697.
- [35] R. Astacio, F. Ternero, J. Cintas, F.G. Cuevas and J.M. Montes, “Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Soft Magnetic Powder Metallurgy Iron Parts”, *Metals*, 11(6) (2021), 994.
- [36] K.H. Moyer, “Magnetic materials and properties for part applications”, *ASM Handbook*, Volume 7 (1998), 1006-1020.
- [37] F. Ternero, L.G. Rosa, P. Urban, J.M. Montes and F.G. Cuevas, “Influence of the Total Porosity on the Properties of Sintered Materials – A review”, *Metals*, 11 (2021), 730.
- [38] C.W. Burrows, “Correlation of the Magnetic and Mechanical Properties of teal (Classic Reprint)”, Forgotten Books, London, UK, 2018.
- [39] G.A. Dorogina, I.A. Kuznetsov and V.F. Balakirev, “Physical properties of sintered specimens of powder iron of different purity”, *Metal Science and Heat Treatment*, 56 (2014), 108-110.
- [40] G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger and R.E. Nad, “Magnetic properties of sintered iron: The influence of porosity on the magnetic properties of sintered iron”, *Powder metallurgy International*, 15 (1983), 173-177.
- [41] R. Steinitz, “Magnetic properties of iron compacts in relation to sintering temperatures”, *Journal of Applied Physics*, 20 (1949), 712-714.
- [42] C.R. Chang and J.P. Shyu, “Interaction energy among pores within porous particles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107 (1992), 1543-1544.
- [43] C.R. Chang and J.P. Shyu, “Particle interaction and coercivity for acicular particles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 120 (1993), 197-199.
- [44] G.A. Dorogina, I.A. Kuznetsov and V.F. Balakirev, “Physical properties of sintered specimens of powder iron of different purity”, *Metal Science and Heat Treatment*, 56 (2014), 108-110.

Capítulo 6

Conclusiones

Índice

6.1. Conclusiones	217
6.2. Líneas de investigaciones futuras.....	219

6.1. Conclusiones

El objetivo que se pretendía alcanzar en esta investigación era la amorfización del polvo de aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ y su posterior sinterización por resistencia eléctrica de media frecuencia, SRE-MF, para obtener compactos con propiedades magnéticas tales que los hicieran aptos para aplicaciones como núcleos magnéticos. Dado que las propiedades de los compactos obtenidos presentan unas características muy buenas en comparación con los materiales comerciales, el objetivo puede considerarse que ha sido alcanzado.

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas en esta investigación:

1. El proceso de amorfización por molienda y consolidación eléctrica por SRE-MF se ha logrado completar con éxito para la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, solventando las dificultades encontradas en investigaciones anteriores.
2. Mediante las técnicas de DRX, DSC y TEM se ha confirmado que la mayor presencia de fase amorfa se consigue con moliendas de 100 h de duración, aunque siguen estando presentes restos de una fase amorfa/nanocristalina. Los tamaños de partícula conseguidos tras las moliendas de 100 h se encuentran entre $7\ \mu\text{m}$ y $9\ \mu\text{m}$, aumentando dichos valores para tiempos superiores.
3. La cantidad de ACP utilizada en el proceso fue del 1% en masa debido a que cantidades inferiores disminuían notablemente el rendimiento de la molienda, y que cantidades superiores generaban gran cantidad de gases durante la sinterización del polvo. Entre las ensayadas, la relación de carga óptima para la obtención de la aleación con mayor presencia de fase amorfa fue la de 30:1. Se obtuvo entonces un rendimiento de molienda del 42%, aceptable si se compara con los valores muy inferiores obtenidos en trabajos previos con esta misma aleación. Así pues, las condiciones óptimas de molienda fueron establecidas en: 100 h de molienda, 1% ACP y relación de carga 30:1.
4. Los problemas derivados de la liberación de gases (provenientes de la descomposición de la cera de molienda) durante el proceso de SRE-MF se solventaron mediante eliminación química en baños tibios de disolvente universal que, además de mejorar los resultados obtenidos por eliminación térmica no acarrea, como sí implicaba esta, la degradación de la estructura amorfa/nanocristalina de los polvos.

5. La porosidad de los compactos se ha constatado que está estrechamente ligada con casi todas las propiedades medidas, obteniéndose los mejores resultados globales para las porosidades más bajas. Los valores de porosidad conseguidos son del orden del 10% para las mejores condiciones de sinterización de los compactos, que son las que se sitúan en el entorno de los 6 kA y 700 ms. Tiempos mayores conducían a distribución muy heterogénea de porosidad, e intensidades menores, a porosidades globales muy elevadas. Los compactos obtenidos han resultado de una gran integridad geométrica, manteniendo su forma cilíndrica y sin desmoronamiento en la periferia para estas mejores condiciones de sinterización. Todo ello, conservando su naturaleza amorfa/cristalina.
6. La nanoestructura del material no ha cambiado significativamente, tras ser sinterizado bajo las condiciones óptimas de sinterización, ya que, los cristales apenas aumentan de tamaño (alcanzando valores alrededor de 100 nm para las condiciones óptimas, y nunca superando los 200 nm en las peores condiciones de sinterización), preservándose el carácter nanocristalino de la muestra. La sinterización por resistencia eléctrica de media frecuencia es, por tanto, una técnica adecuada para la consolidación de los polvos amorfizados por molienda y que permite preservar su nanoestructura.
7. La resistividad eléctrica conseguida para estos compactos está en torno al valor de $1.9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, que es superior al valor medido en compactos de hierro comercialmente puro consolidados utilizando la misma técnica de SRE-MF, que está en torno a $2 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$. Este valor superior de resistividad eléctrica conlleva una reducción de las pérdidas de Foucault, característica muy deseable para las aplicaciones destinadas a núcleos magnéticos.
8. En cuanto a la microdureza Vickers, se han obtenido valores de hasta 776 HV1, siendo de unos casi 700 HV1 para las condiciones de sinterización reseñadas como óptimas (alrededor de 6 kA y 700 ms).
9. Las propiedades magnéticas obtenidas para las condiciones óptimas de sinterización son también muy favorables: una saturación de entre 1.1 y 1.2 T y una muy baja coercitividad (de 45 A/m para los compactos FeSiB 6-700). Este valor de coercitividad resulta ser inferior a los valores medidos en compactos de polvo de hierro comercial consolidados mediante la misma técnica de SRE-MF, también inferior a los medidos en hierro puro y, similar a los de la aleación comercial amorfa de FeSi. Además de estos buenos valores, el punto verdaderamente destacable de

esta investigación es el hecho de que se hayan conseguido fabricar compactos de este material, mientras que comúnmente los compactos de los materiales mencionados se comercializan en forma de tiras apiladas, conformadas mediante la adición de resinas poliméricas, lo que finalmente empeora las propiedades del conjunto.

Por todo ello, se constata que la técnica y procedimientos descritos en esta investigación conducentes a la fabricación de núcleos magnéticos amorfos consiguen unas propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas aptas para las aplicaciones de núcleos magnéticos.

6.2. Líneas de investigaciones futuras

La comparación de los resultados obtenidos de esta investigación con las propiedades de los compactos sinterizados por vía convencional, sería aclaratoria respecto a las ventajas que permite la técnica de SRE-MF. Sin embargo, debido a la elevada dureza del polvo aleado, resulta prácticamente imposible obtener un compacto con resistencia en verde para ser sinterizado convencionalmente en un horno. Para solventar este problema se podría añadir un aglomerante al polvo molido, para que actuase de unión entre las partículas del polvo, tratando de que no modificase significativamente sus propiedades.

Uno de los problemas que presentan los polvos metálicos después de la molienda es su oxidación. Evitando esta oxidación, utilizando una atmósfera controlada entre el proceso de molienda y el de sinterización, ayudaría a la consolidación de aleaciones que presentan dificultades para ser sinterizadas, y mejoraría los resultados de los compactos obtenidos.

Otra línea de investigación futura es la de cambiar el modo de molienda. Un proyecto propuesto por el equipo de investigación del departamento donde se ha realizado esta investigación es la de una molienda criogénica (con enfriamiento en nitrógeno líquido) e indirecta, sin sumergir el polvo en el seno del nitrógeno.

Sería interesante realizar el estudio de sinterizar eléctricamente los polvos amorfizados por otra vía, como el *melt-spinning*, donde la amorfización obtenida podría estar más garantizada, y la pérdida de material pudiera no ser tan alta como en el aleado mecánico, cuyo rendimiento de molienda está en torno al 42%.

También puede ser objeto de estudio futuro, la utilización de otra técnica alternativa de consolidación de los polvos amorfos, como podría ser la de descarga de condensadores.

Listado de Publicaciones

1. A method to determine the electrical resistance of a metallic powder mass under compression.

J.M. Montes, F.G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, J. Cintas.

Metals, 7(11) (2017) 479.

2. Medium-frequency electrical resistance sintering and electrical discharge consolidation of metallic powders.

F. Ternero, R. Astacio, F.G. Cuevas, J. Cintas, J.M. Montes.

Key Engineering Materials, 772 (2018) 123-127.

3. Medium-frequency electrical resistance sintering of highly oxidized iron powders.

R. Astacio, F. Ternero, E.S. Caballero, J.M. Montes, F.G. Cuevas.

Key Engineering Materials, 772 (2018) 113-117.

4. Medium-Frequency Electrical Resistance sintering of Oxidized C.P. Iron Powder.

J.M. Montes, F.G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, J. Cintas.

Metals, 8(6) (2018) 426.

5. Fracture Toughness of Cemented Carbides Obtained by Electrical Resistance Sintering.

R. Astacio, J.M. Gallardo, J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas, Leo Prakash, Y. Torres.

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 80 (2019) 259-269.

6. Hard metals production by ERS: processing parameters role on final properties.

J.M. Gallardo, I. Agote, R. Astacio, T. Schubert, J. Cintas, J.M. Montes, Y. Torres, F.G. Cuevas.

Metals, 9(2) (2019) 172.

7. Production of ultrafine grained hardmetals by electrical resistance sintering.

J. Cintas, R. Astacio, F.G. Cuevas, J.M. Montes, T. Weissgoerber, M. A. Lagos, Y. Torres, J.M. Gallardo.

Metals, 9(2) (2019) 159.

8. Modelling and Simulation of the Electrical Resistance Sintering Process of Iron Powders.

J.M. Montes, F.G. Cuevas, F.J. DelaViña, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, J. Cintas.

Metals and Materials International, 26 (2020) 1045-1059.

9. Crystallization Process and Microstructural Evolution of Melt Spun Al-RE-Ni-(Cu) Ribbons.

F.G. Cuevas, S. Lozano-Perez, R.M. Aranda, R. Astacio.

Metals, 10(4) (2020) 443.

10. Influence of Processing Parameters on the Conduct of Electrical Resistance Sintering of Iron Powders.

F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, F.G. Cuevas, J.M. Montes.

Metals, 10 (2020) 540.

11. Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Soft Magnetic Powder Metallurgy Iron Parts.

R. Astacio, F. Ternero, J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes.

Metals, 11(6) (2021) 994.

