

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Ciencias de los Materiales



Fabricación de núcleos magnéticos amorfos mediante melt spinning y CDEC

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Rosa María Aranda Louvier

Fecha de lectura: 22 de septiembre de 2023

Bajo la dirección del doctor:

Francisco de Paula Gómez Cuevas

Huelva, 2023



Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales



FABRICACIÓN DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS AMORFOS MEDIANTE MELT SPINNING Y CDEC

Memoria para optar al grado de doctora presentada por:

Rosa María Aranda Louvier

Julio 2023

Director de Tesis:

Francisco P. Gómez Cuevas

Huelva, 2023

Universidad de Huelva

Programa de doctorado: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Línea de Investigación: Ingeniería de Procesos y Productos Químicos



FABRICACIÓN DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS AMORFOS MEDIANTE MELT SPINNING Y CDEC

Memoria para optar al grado de doctora presentada por:

Rosa María Aranda Louvier

Director de Tesis:

Francisco P. Gómez Cuevas

Huelva, 2023

Universidad de Huelva

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales

Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



FABRICACIÓN DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS AMORFOS MEDIANTE MELT SPINNING Y CDEC

Memoria para optar al grado de doctora presentada por:

Rosa María Aranda Louvier

Director:

Dr. D. Francisco P. Gómez Cuevas

Catedrático de Universidad, Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales.

Huelva, julio 2023

Agradecimientos

GRACIAS a mi director, tutor y compañero, un trabajador incansable, justo y tenaz. Gracias por enseñarme y aguantarme y sobre todo por enriquecer a mi universidad en este campo, sin ti nunca hubiese llegado.

Al Ministerio de Economía y Competitividad, por los fondos recibidos para esta investigación con el proyecto DPI2015-69550-C2-2-P.

A Cristóbal y Cinta, gracias por vuestro apoyo y cariño durante todos estos años.

A Jesús y Miguel gracias por vuestra amable colaboración sin conocerme. Consuelo, Paco y Santiago gracias por adaptaros a mis necesidades y sobre todo por compartir vuestros conocimientos conmigo.

A Jesús, Juanma, Fátima y Petr, gracias por acogerme en vuestro grupo y contar conmigo.

A Mercedes y Raquel, paño de lágrimas y solución a mis problemas, especialmente a Raquel compañera en esta difícil andadura.

A Manuel Canivell siempre en línea para ayudarme y animarme, comerciales como tú me recuerdan mi pasión por el sector comercial.

A mi compañera de trabajo Mariluz y finalmente amiga con lo bueno y lo malo. Gracias por esos ratos de fatiga y de risas, ya son 10 años trabajando juntas y espero que sean muchos más.

A Manuel y Alejandro, compañeros de la escuela que siempre han estado ahí ayudándome en lo que he necesitado, eternamente agradecida.

A David y Ana doctores en Física que sin ellos no hubiese sido posible concluir este estudio, gracias por compartir vuestros conocimientos de forma desinteresada y con tanto agrado siempre, gracias.

A mis alumnos responsables de mi continuidad en la docencia universitaria, gracias por enseñarme cada día.

A mi compañera y hermana Bea, por mirarme en tu espejo soy quien soy. Cinta segunda madre junto con mi suegra de mis hijos para que esto fuese posible, sin vosotras no hubiese sido igual. A todo el resto de mi familia hermanos, cuñados y sobrinos por vuestras palabras de apoyo, cariño y comprensión.

A mis padres por darme la vida, nunca podré ser tan buena persona como vosotros, por enseñarme el valor del sacrificio, el saber, el querer y el amar.

A mi marido la razón de mi existir en el ahora y en el futuro, nunca hubiese podido terminar este estudio sin su ayuda incondicional moral y profesional. Gracias a la ciencia y a tu persistencia sigues aquí. Gracias por no rendirte, por nuestros hijos y por ser la persona que eres. A mis hijos amor infinito.

ETERNAMENTE GRACIAS.

Resumen

Los materiales con los que se fabrican los núcleos de transformadores eléctricos, así como otros dispositivos electromagnéticos, condicionan en gran medida el funcionamiento de estos. El empleo inicial de Fe o de aleaciones Fe-Si texturizadas ha evolucionado hasta la posibilidad de emplear aleaciones en estado amorfo, con menores pérdidas en la transformación de corriente. No obstante, la obtención de aleaciones en estado amorfo no es inmediata, ya que se requiere que dicha estructura persista a temperatura ambiente y a la de uso de estos dispositivos.

En la presente Tesis Doctoral se pretende sinterizar polvos amorfos o nanocristalinos mediante una descarga eléctrica proveniente de un condensador (la técnica conocida como Consolidación por Descarga Eléctrica de Condensadores, CDEC). Se trata de una técnica de sinterización en la que se aplican simultáneamente, a una masa de polvo, presión y el calor generado por efecto Joule procedente de la corriente eléctrica de alta intensidad. La idea de emplear esta técnica radica en su rapidez, para poder mantener la estructura de partida de los polvos, y en la intención de poder obtener la geometría que se decida en la matriz de sinterización.

Inicialmente es necesario realizar la puesta a punto de un equipo de *melt spinning*, una de las técnicas utilizadas para obtener aleaciones en forma de tiras en estado amorfo. Se trabajará con una aleación sencilla de Fe-Si-B, que garantiza una microestructura amorfa al enfriar muy rápidamente desde el estado líquido. Al obtener la aleación amorfa en forma de tiras es necesario moler el material para obtener polvo, para lo que se han probado diferentes molinos. Por último, mediante el uso de un condensador se procederá a la sinterización del polvo amorfo o nanocristalino.

El objetivo de este estudio será analizar el efecto de las variables que intervienen en los procesos, y definir unas condiciones estándar de funcionamiento de los diferentes equipos empleados.

Las variables consideradas incluyen aquellas del proceso de obtención de la aleación inicial en un horno de fusión por arco y, principalmente, las del proceso de *melt spinning*, es decir, velocidad de rotación de la rueda, distancia *crucible*-rueda, y

temperatura y presión de eyección. Obtenidas las tiras amorfas se analizan las variables de molienda en diferentes equipos: molino Attritor, molino vibratorio de bolas y molino de aros, comparándose la granulometría y el carácter amorfo en función del tiempo de molienda y la frecuencia de funcionamiento en cada uno de los equipos. Por último, para la sinterización del material, se utilizará un equipo de descarga con una capacidad de 132 μF y una tensión de carga de 200 V, adecuando las condiciones óptimas de funcionamiento. Se ha comenzado también la puesta a punto de un equipo de alto voltaje con el mismo propósito.

Sobre los materiales en forma de tiras obtenidos deberá controlarse la calidad de las tiras, y principalmente el estado amorfo de las mismas mediante difracción de rayos X y microscopía SEM y TEM. Así mismo, sobre los polvos obtenidos tras la molienda mecánica, y los compactos sinterizados por CEDC, deberá controlarse principalmente la preservación del estado amorfo mediante difracción de rayos X y microscopía TEM. Además, en el polvo se controlará la granulometría por difracción láser, y en los compactos las características magnéticas, entre otras propiedades.

Abstract

Materials used to manufacture transformer cores, as well as other electromagnetic devices, greatly determine their operation. The initial use of Fe or texturized Fe-Si alloys has evolved to the possibility of using amorphous alloys, with lower losses involved in the electric current transformation. Nevertheless, obtaining amorphous alloys is not immediate, because such structure must persist at room and the use temperature of these devices.

In this Doctoral Thesis, the aim is to sinter amorphous or nanocrystalline powders by means of the electrical discharge of a capacitor (the technique known as Capacitor Electrical Discharge Consolidation, CDEC). It consists in a sintering technique that simultaneously applies, to a powder mass, pressure and the heat coming from the Joule effect of a high intensity electric current. The idea of using this technique lies in its speed, allowing to maintain the initial structure of the powders, and in the intention of attaining the geometry decided in the sintering die.

It is initially necessary to set up a melt spinning equipment, a technique used to obtain alloys in the form of ribbons in amorphous state. A simple Fe-Si-B alloy will be prepared, guaranteeing an amorphous microstructure by a very quick cooling from the liquid state. The amorphous alloy, obtained in form of ribbons, must be milled to obtain powders, for which different mills have been tested. Finally, the sintering process of the amorphous or nanocrystalline powder will be carried by using a capacitor.

The objective of the work will be to analyze the effect of the variables involved in the processes, as well as defining standard operating conditions of the different used equipments.

The variables to be considered include those of the process of obtaining the initial alloy in an arc melting furnace and, mainly, those of the melt spinning process, that is, rotation speed of the wheel, crucible-wheel distance, and ejection temperature and pressure. Once the amorphous ribbons are obtained, the milling variables will be analyzed for different equipments: attritor mill, balls vibratory mill and rings vibratory

mill, comparing the granulometry and amorphous character as a function of milling time and working frequency in each one of the equipments. Finally, for the material sintering, a discharge equipment with a capacity of 132 μF and a voltage of 200 V is used, adapting the optimum operating conditions. It has also been started the set up of a high voltage equipment with the same purpose.

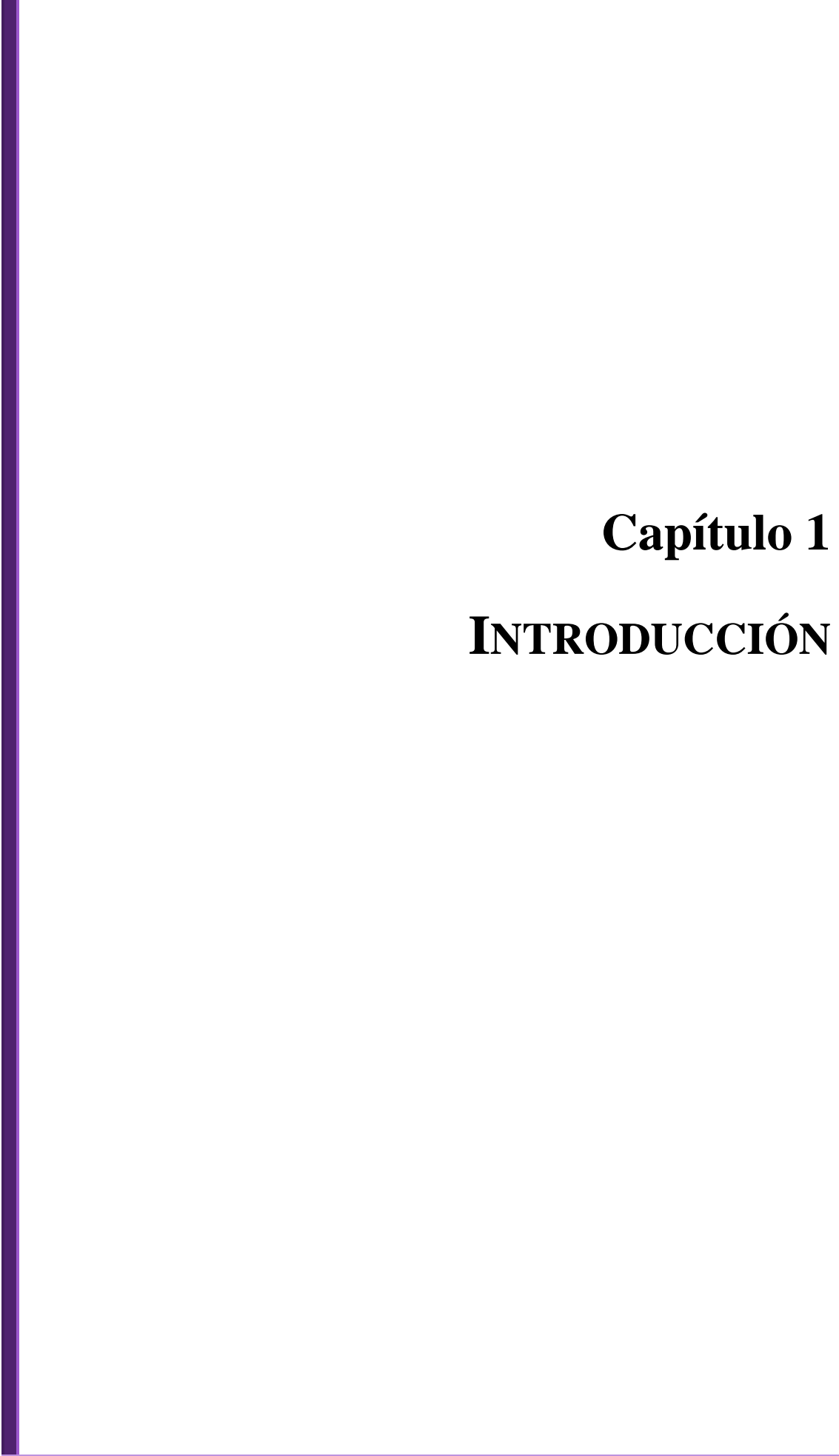
On the ribbons obtained, their quality will be controlled, and mainly their amorphous microstructure by means of X-ray diffraction and SEM and TEM microscopy. Moreover, on the powder obtained after the mechanical milling, and the sintered compacts by CDEC, the persistence of the amorphous state will be controlled by X-ray diffraction and TEM microscopy. In addition, the powder granulometry will be controlled by laser diffraction, and on the compacts, the magnetic characteristics, among other properties.

ÍNDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: BASES TEÓRICAS	7
2.1. INTRODUCCIÓN A LA PULVIMETALURGIA	9
2.1.1. Compactación en frío y sinterización en horno	13
2.1.2. Compactación en caliente en prensas de simple o doble efecto	15
2.1.3. Compactación isostática en caliente	18
2.1.4. Técnicas de sinterización asistidas por campo	19
2.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS	22
2.2.1. Materiales cristalinos y amorfos	22
2.2.1.1. <i>Materiales cristalinos</i>	22
2.2.1.2. <i>Materiales amorfos.</i>	23
2.2.1.3. <i>Capacidad de obtención de sólidos amorfos</i>	27
2.2.1.4. <i>Técnicas empleadas en la amorfización de materiales.</i>	32
2.2.1.5. <i>Aleaciones amorfas base Fe</i>	42
2.2.2. Técnicas de producción de polvos	45
2.2.2.1. <i>Técnicas de producción químicas.</i>	45
2.2.2.2. <i>Técnicas de producción físicas.</i>	48
2.2.2.3. <i>Técnicas de producción mecánicas.</i>	52
2.2.3. Caracterización de polvos	58
2.3. CONSOLIDACIÓN DE POLVOS METÁLICOS MEDIANTE CDEC	60
2.3.1. Etapas del proceso de CDEC	65
2.3.2. Influencia de la capa superficial de óxido de las partículas.....	66
2.3.3. Evolución histórica de la técnica de CDEC	68
2.3.4. Equipos utilizados en la CDEC.	69
2.3.5. Materiales procesados mediante CDEC	72
2.3.6. Condiciones de consolidación mediante CDEC	74
2.3.7. Materiales base Fe procesados por CDEC	77
2.4. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES AMORFAS	83
2.4.1. Propiedades mecánicas.....	83
2.4.2. Propiedades químicas.....	86
2.4.3. Propiedades magnéticas	87
2.4.3.1. <i>Caracterización magnética</i>	87
2.4.3.2. <i>Materiales magnéticos blandos</i>	91
2.4.3.3. <i>Pérdidas en materiales magnéticos</i>	96
2.5. IMPORTANCIA Y USO DE MATERIALES AMORFOS	99
2.6. REFERENCIAS	105
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	117
3.1. INTRODUCCIÓN	119
3.2. CARACTERIZACIÓN	120

3.2.1. Distribución de tamaño de partículas de los polvos (granulometría).....	121
3.2.2. Fluidez de los polvos.....	122
3.2.3. Densidad aparente de los polvos	123
3.2.4. Densidad de golpeo de los polvos.....	123
3.2.5. Densidad absoluta.....	123
3.2.6. Curva de compresibilidad del polvo	124
3.2.7. Curva resistividad-porosidad del polvo.....	126
3.2.8. Resistividad eléctrica	127
3.2.9. Caracterización microestructural	128
3.2.10. Microdureza	132
3.2.11. Medida de propiedades magnéticas	133
3.2.12. Densidad o porosidad de compactos	134
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	135
3.3.1. Etapa 1: Fabricación de cintas de Fe ₇₈ -Si ₉ -B ₁₃ mediante melt spinning..	135
3.3.1.1. Muestreo de los polvos.....	136
3.3.1.2. Compactación de los polvos.....	136
3.3.1.3. Fusión por arco eléctrico (arc melter).....	138
3.3.1.4. Amorfización mediante melt spinning.....	139
3.3.2. Etapa 2: Molienda mecánica de cintas amorfas de Fe ₇₈ -Si ₉ -B ₁₃	142
3.3.2.1. Fragmentación manual y corte en molinillo	142
3.3.2.2. Molienda...	143
3.3.3. Etapa 3: Consolidación de polvos.....	146
3.3.3.1. Prensado en frío de compactos de Fe	146
3.3.3.2. Consolidación mediante CDEC...	146
3.4. REFERENCIAS	152
CAPÍTULO 4: MATERIALES.....	153
4.1. INTRODUCCIÓN	153
4.2. MATERIALES EMPLEADOS	155
4.2.1. Materiales de partida para la fabricación del Metglas.....	155
4.2.2. Materiales auxiliares	160
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	163
5.1. INTRODUCCIÓN	165
5.2. AMORFIZACIÓN DE LA ALEACIÓN FE₇₈-SI₉-B₁₃ POR MELT SPINNING.....	165
5.2.1. Puesta a punto del proceso de obtención de cintas amorfas.....	166
5.2.1.1. Compactación en frío y masa de las muestras.....	166
5.2.1.2. Temperatura de eyección en el melt spinning.....	167
5.2.1.3. Características generales de las cintas obtenidas	168
5.2.1.4. Influencia de los parámetros de procesado por melt spinning.....	172
5.2.2. Propiedades de las cintas amorfas	181

5.3. PULVERIZACIÓN DE CINTAS AMORFAS DE Fe₇₈-Si₉-B₁₃ POR MOLIENDA MECÁNICA.	182
5.3.1. Fragmentación manual y corte en molinillo.	183
5.3.2. Molienda.	185
5.3.2.1. Molino de bolas vibratorio.	185
5.3.2.2. Molino de aros vibratorio.	189
5.3.3. Propiedades de los polvos molidos en el molino de aros.	206
5.4. SINTERIZACIÓN DE POLVOS POR DEC	211
5.4.1. Sinterización de polvo de Fe por DEC.	212
5.4.1.1. Evolución de la densificación.	212
5.4.1.2. Evolución de la microdureza.	217
5.4.1.3. Evolución de la resistividad eléctrica.	219
5.4.2. Puesta a punto de la sinterización de polvo de Fe ₇₈ -Si ₉ -B ₁₃ por DEC.	221
5.4.2.1. Evolución de la densificación.	222
5.4.2.2. Análisis microestructural mediante DRX.	227
5.4.2.3. Evolución de la microdureza.	228
5.4.2.4. Evolución de la resistividad eléctrica.	229
5.4.3. Sinterización de polvo de Fe ₇₈ -Si ₉ -B ₁₃ por DEC.	231
5.4.3.1. Densificación en función de los parámetros de sinterización.	231
5.4.3.2. Análisis microestructural de los compactos mediante DRX.	244
5.4.3.3. Análisis microestructural de los compactos mediante TEM.	247
5.4.3.4. Microdureza en función de los parámetros de sinterización.	250
5.4.3.5. Resistividad eléctrica en función de los parámetros de sinterización.	253
5.4.3.6. Propiedades magnéticas de los compactos fabricados mediante sinterización por DEC.	255
5.5. REFERENCIAS	263
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	267



Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de nuevos materiales ha tenido, y tiene actualmente, un papel fundamental en el desarrollo tecnológico. La industria actual exige materiales “hechos a medida”, más ligeros, tenaces, resistentes... Si a ello se le une la indisponibilidad y los altos precios de ciertos recursos, la creatividad e innovación para el desarrollo de estos nuevos materiales resulta de gran importancia.

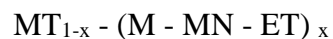
Así, y en particular en el campo de los materiales metálicos, en las últimas décadas se ha avanzado en el conocimiento de novedosas aleaciones que pueden dar lugar a materiales nanoestructurados, e incluso al desarrollo de técnicas para la creación de materiales metálicos con estructuras no cristalinas.

Estos metales no cristalinos, debido a su fuerte predisposición a la cristalización, sólo pueden producirse con ciertas composiciones y mediante técnicas especiales que logran mantener la estructura metaestable que poseen. Algunas de las técnicas procesan el material en estado sólido, como el aleado mecánico. Estos materiales amorfos se forman sin pasar por el estado líquido o gaseoso, y no poseen ningún tipo de orden estructural. Otras técnicas procesan el material previamente fundido mediante un enfriamiento rápido, como el *melt spinning*. Los materiales así obtenidos, denominados metales vítreos, conservan la estructura propia del líquido, siendo habitual un cierto ordenamiento de corto alcance.

Sea cual sea el método de obtención, los metales amorfos poseen propiedades muy atractivas para aplicaciones estructurales y funcionales, como alta resistencia mecánica y buena ductilidad. Presentan, además, alta resistencia a la corrosión, y buenas propiedades magnéticas.

Respecto a estas últimas, el tradicional uso de materiales magnéticos cristalinos produce unas pérdidas energéticas con un cierto margen de mejora. Por ejemplo, el Fe suele alearse con un contenido en torno al 6.5% de Si, que una vez laminado y texturizado se emplea en el 90% de los núcleos de transformadores, lo que supone el 60% del volumen total del mercado de los materiales magnéticos blandos. Sin embargo, el tamaño de grano obtenido da como resultado un tamaño de dominio magnético demasiado alto, principal causa de las pérdidas de energía del núcleo.

En las décadas de 1960-70 se obtienen las primeras aleaciones amorfas desde el estado líquido con cierta estabilidad térmica, con comportamiento ferromagnético cuando se empleaban metales como el Fe y Co, mayor capacidad de formación de vidrio mediante la adición de elementos como Si o Al, y lográndose composiciones con una mejora de la ductilidad. A partir de entonces las propiedades magnéticas de los materiales amorfos se mejoran tanto con aleaciones estructuralmente amorfas, como con mezclas de estructuras amorfas y nanocristalinas. En general, estos materiales se pueden describir como:



donde MT denota un metal de transición ferromagnético como Fe, Co y / o Ni, M es un metaloide como B, C, P o Si, MN es un metal noble como Cu, Ag o Au, y ET denota un elemento metálico de transición como Zr, Nb, Hf o Ta.

En las aleaciones amorfas la anisotropía magnetocristalina es prácticamente nula, por no contener límites de granos que dificultan el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos. Además, poseen ciclos de histéresis muy estrechos y productos de energía muy bajos, convirtiéndolas en materiales magnéticos muy blandos. En las aleaciones amorfas nanocristalinas, se produce un fenómeno de compensación de la anisotropía magnetocristalina entre las fases cristalina y amorfa, de signo opuesto entre las fases, reduciendo el valor global. En ambos casos, amorfos y nanocristalinos, la resistividad eléctrica del material aumenta aproximadamente un orden de magnitud, por el desorden atómico de ambas estructuras, lo que conduce a la disminución de las pérdidas debidas a las corrientes de Foucault (corrientes parásitas). En consecuencia, el empleo de aleaciones metálicas amorfas o nanocristalinas para la fabricación de núcleos de transformadores origina un funcionamiento más eficaz, minorando las pérdidas de energía.

Esta Tesis Doctoral está encaminada a la obtención de materiales metálicos de base Fe con estructura no cristalina, de potencial uso como material magnético blando, por ejemplo, para el uso en núcleos de transformadores. Para ello, la aleación metálica de composición Fe-Si-B se procesará mediante la técnica de enfriamiento rápido de *melt spinning*.

Las finas tiras que se obtienen con este método pueden enrollarse para fabricar una pieza con forma cilíndrica, pero si la forma deseada es diferente, las tiras deben ser

transformadas en polvo, y este consolidado, todo ello sin perder la estructura obtenida tras el proceso de *melt spinning*.

Al igual que el *melt spinning*, la molienda de las tiras es un proceso bien conocido, y en esta Tesis Doctoral, solo se han tenido que poner a punto estos procesos y determinar las mejores condiciones de funcionamiento para la aleación estudiada. Sin embargo, la consolidación de las tiras molidas no ha resultado tan inmediata, por la novedad del proceso empleado, que ha consistido en la descarga eléctrica de la energía almacenada en un condensador.

Debiendo procesar polvos, y descartadas las técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales por su bajo control microestructural a causa del elevado tiempo de permanencia a alta temperatura, se ha debido optar por técnicas que reduzcan dicho tiempo. Un método para calentar rápidamente un material conductor es a través del efecto Joule, donde una corriente eléctrica que pasa a través de un camino resistivo como son los polvos, calienta el material. Las modalidades de calentamiento por fuente eléctrica difieren principalmente en el tipo de fuente de energía eléctrica, la naturaleza de la matriz que contiene los polvos que se van a consolidar (en particular, si es conductora o aislante de la electricidad) y la duración del proceso (de minutos a microsegundos). La técnica conocida como consolidación por descarga eléctrica de condensadores utiliza matrices aislantes con el paso de la corriente a través de la masa de polvo, con energía procedente de uno o varios condensadores cargados con alta intensidad (densidades del orden de 100 kA/cm^2) y tensiones de hasta decenas de kV. La elevada energía almacenada en los condensadores necesita del orden de milisegundos, o incluso microsegundos, para descargarse.

Esta Tesis se centra en la técnica de consolidación por descarga de un condensador para procesar los polvos obtenidos por molienda mecánica de las cintas amorfas producidas por *melt spinning*. Se estudiará en detalle el uso de un condensador adaptado de un equipo comercial de soldadura de pernos, cuyos efectos se evalúan inicialmente sobre la consolidación de Fe puro y posteriormente sobre la aleación amorfa Fe-Si-B. Además, y dado que la bibliografía especializada indica que el voltaje de carga de los condensadores es un factor importante, se ha diseñado y sentado las bases para el uso de un alto voltaje de descarga, cuyos efectos serán objeto de estudio como continuación de esta Tesis Doctoral.



Capítulo 2
BASES TEÓRICAS

2.1. INTRODUCCIÓN A LA PULVIMETALURGIA.

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es el estudio del procesamiento de polvos metálicos (en muchos casos mezclados con otros polvos no metálicos), incluida la fabricación, caracterización y consolidación de los polvos, cuya finalidad es la de producir piezas con formas y propiedades específicas [1, 2].

La PM data de la prehistoria, algunos de los primeros hitos fueron la fabricación de herramientas de Fe por los egipcios o de artículos de metales preciosos por los incas sobre el año 3000 ac., o de un pilar de Fe en Delhi en el siglo IV. La Figura 2.1 muestra un breve desarrollo histórico sobre la PM.

Desarrollo Histórico de la Pulvimetalurgia





Figura 2.1. Algunos hitos representativos del desarrollo histórico de la pulvimetalurgia.

Como se observa en la Figura 2.1, las aplicaciones de las piezas pulvimetalúrgicas (PM) son muy extensas, y abarcan desde la fabricación de maquinaria hasta instrumentos de precisión, tanto en la industria electrónica como en la mecánica, la industria civil o la militar. Algunas de las innumerables aplicaciones históricas de la PM incluyen filamentos de lámparas de W, cojinetes autolubricados, engranajes de transmisión automotriz, proyectiles perforantes, contactos eléctricos, elementos combustibles de energía nuclear, implantes ortopédicos, filtros de alta temperatura, materiales de fricción, componentes de turbinas y amalgamas dentales, entre otras muchas.

El principal atractivo de la PM es su capacidad de fabricar **piezas complejas con gran precisión y bajo coste** en comparación con otras tecnologías. La PM emplea operaciones básicas de ingeniería con bajos consumos de energía y alto aprovechamiento de materias primas, para una gran diversidad de aplicaciones. Esto

hace que la PM tradicional siga siendo una técnica muy estudiada en los últimos tiempos, junto al desarrollo de nuevas tecnologías PM, como la fabricación aditiva, en la que se conforman piezas añadiendo lentamente cantidades precisas de polvo que se calientan y se unen para llegar a la forma final [3, 4].

La Figura 2.2 muestra un ciclo genérico de producción de piezas PM [5].

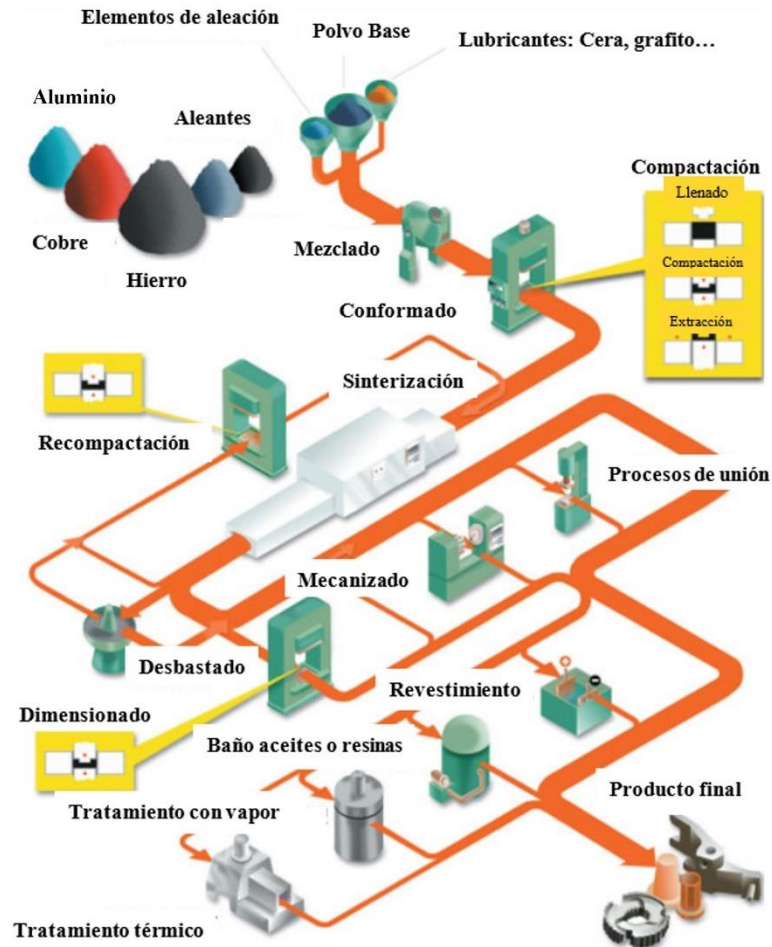


Figura 2.2. Ciclo de producción de piezas pulvimetalúrgicas.

Las etapas principales en el procesado PM son el **mezclado** de polvos, la **compactación** y la **sinterización**. En determinados procesos, dependiendo de las necesidades se añaden etapas de **conformado** y **finalizado**.

El mezclado consiste en combinar los polvos bases con o sin aleantes y aditivos, asegurando la homogeneidad de todo el conjunto. En el **mezclado** de polvos es necesario alcanzar ciertas propiedades del conjunto, para así aumentar la eficiencia de las siguientes etapas (compactación y sinterización). Puede incluir diferentes procesos

como la clasificación, aglomeración, separación y lubricación. El objeto de los lubricantes, un aditivo típicamente empleado, es aumentar la fluidez del conjunto, mejorando el acabado y la densificación de las piezas. Este efecto se debe a la reducción de la fricción entre las paredes de la matriz y las partículas de polvo y entre partículas de polvo.

La **compactación** consiste en la aplicación de presión para la obtención de piezas finales con alto índice de exactitud. Esta etapa implica tanto la reorganización como la deformación de partículas, lo que conlleva la formación de enlaces mecánicos entre las partículas. La mezcla homogénea de polvos se introduce en una matriz con la forma final de la pieza deseada, habitualmente fabricada con alta precisión en acero, grafito o alguna cerámica no conductora, siendo de gran durabilidad. La presión generalmente se aplica de forma uniaxial en frío o en caliente (pueden emplearse otro tipo de procesos de compactación como por ejemplo el proceso de compactación isostático en frío o en caliente) y suele oscilar entre 100 MPa y 1500 MPa [1, 2] en función de la exactitud y de la densificación requerida. Al aplicar la presión se obtiene un compacto denominado compacto en verde, con unas propiedades mecánicas inferiores a las exigidas. Dependiendo de las necesidades del proceso, el compacto en verde obtenido es extraído o no de la matriz para continuar con el proceso PM.

Como se ha mencionado, el compacto en verde obtenido tras la compactación de los polvos no posee propiedades atractivas, por ello es necesario realizar otra etapa dentro del proceso PM, denominada **sinterización**. La sinterización proporciona la energía térmica necesaria para la creación de las uniones entre las partículas, obteniéndose como resultado final una pieza con las propiedades requeridas. El calor aplicado no debe superar la temperatura de fusión del material, si bien en ocasiones se supera la de alguno de los elementos de la aleación, denominándose el proceso sinterización en fase líquida, lo que logra una mayor densificación final.

En la etapa de sinterización puede darse por finalizado el proceso PM, pero en algunas ocasiones es necesario finalizar con una etapa de **conformado y acabado**, en función de la calidad requerida. Esta etapa puede incluir: recubrimiento, forjado, maquinado, impregnación, infiltración..., en definitiva, puede realizarse cualquier proceso final que sea necesario.

La PM tiene por tanto gran variabilidad en la forma que se lleva a cabo el proceso, pero siempre va encaminada a la búsqueda de la eficiencia y precisión del producto final. Se detallarán a continuación algunos de los procesos más habituales, como la compactación en frío y sinterización en horno (ruta convencional), la compactación uniaxial en caliente en prensas de simple efecto o doble efecto, o la compactación isostática en caliente. Además, se detallarán los procesos de sinterización con calentamiento de la masa de polvos mediante el empleo de corriente eléctrica.

2.1.1. Compactación en frío y sinterización en horno.

La ruta convencional de sinterización de piezas PM consta de las tres etapas principales, mezclado, compactación en frío y sinterización en horno. Además, puede o no incluir las etapas secundarias de acabado.

En este proceso se procede a **mezclar los polvos** (con o sin aleantes) con ligantes o *binder* para facilitar el prensado y con lubricantes para facilitar la extracción de la pieza de la matriz. A continuación, se realiza el **prensado a temperatura ambiente, en prensas de simple efecto, de doble efecto o isostáticas**. La diferencia entre los tres modos de prensado estriba en la distribución de la densidad en el compacto, siendo la compresión isostática la que consigue una mejor uniformidad, obteniéndose piezas de alta calidad. Este paso es determinante en las propiedades del producto final, fijando la densificación de la muestra en función de la presión aplicada, lo que determinará las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas... Tras esta etapa, el denominado **compacto en verde** pasa al proceso de **sinterización**. El compacto en verde se calienta a alta temperatura, siempre por debajo del punto de fusión del elemento base (a unos $\frac{2}{3}$ - $\frac{4}{5}$ de la temperatura de fusión) y bajo atmósferas controladas o en vacío, obteniéndose una pieza uniforme, en general con un incremento de densidad (con una cierta porosidad conocida como porosidad residual). La velocidad de sinterización depende del tamaño de las partículas, de la temperatura del horno, del tiempo de aplicación de la temperatura, o de fenómenos relacionados con la difusión atómica, como la energía de activación del proceso y del coeficiente de difusión. La etapa de sinterización consta de dos procesos, en el primero de ellos a temperaturas relativamente bajas, por debajo de 500 °C, se produce la **eliminación de los aditivos** añadidos en la etapa de compactación, y a temperaturas elevadas, por debajo de la

temperatura de fusión de elemento base, se inducen los mecanismos de difusión necesarios para crear las **uniones o cuellos entre las partículas** (Figura 2.3).

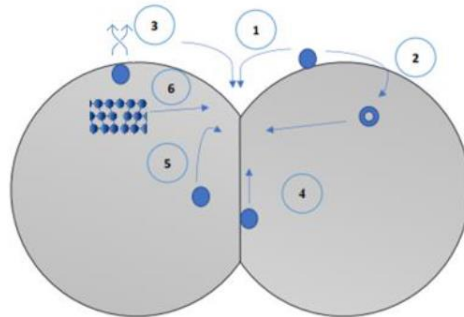


Figura 2.3. Mecanismos del transporte de masa durante la sinterización.

La **sinterización en fase sólida** es un proceso complejo en el que intervienen hasta seis mecanismos diferentes de transporte de masa, representados en la Figura 2.3.

1. Difusión superficial: El material se desplaza a lo largo de la superficie de las partículas hasta la región del cuello. Este mecanismo tiene lugar al inicio del proceso.
2. Difusión reticular (vacantes): Las vacantes se mueven en la red creando una transferencia de material hacia el cuello.
3. Transporte de vapor: El material cercano a la zona del cuello se evapora antes de condensarse en el cuello.
4. Difusión limítrofe: La transferencia de masa se debe a una importante desorientación de los átomos en los límites entre las partículas.
5. Difusión reticular (límites de grano): El material se desplaza a lo largo del límite de grano desde el interior de la partícula hacia la superficie.
6. Difusión reticular (dislocaciones): Las dislocaciones se utilizarán como vacantes que crearán una transferencia de material hacia la región del cuello.

Estos mecanismos de transferencia de materia contribuyen a la formación del cuello y por consiguiente a la sinterización del material. A pesar de ello, no todos los mecanismos descritos contribuyen a la densificación del material. En efecto, los mecanismos en los que la fuente del material proviene de la superficie o de la zona del cuello, no permiten que los centros de las partículas se acerquen y densifique el

material, tan solo permiten modificar la forma de los poros y aumentar la resistencia del material [6].

Junto a la sinterización es fase sólida, puede también tener lugar una **sinterización en fase líquida**, cuando alguno de los componentes de la mezcla de polvos a sinterizar alcanza su temperatura de fusión. En estos casos los procesos difusivos se aceleran y suele tener lugar una densificación mayor de la masa de polvos [7].

Las **etapas secundarias de acabado** sirven para controlar o corregir alguna de las propiedades de la pieza obtenida. Estos cambios pueden producirse por tratamientos térmicos, procesos de endurecimientos como carburación o nitruración, lavado cáustico en caliente o con técnicas ultrasónicas o electrolisis en medios alcalinos capaces de eliminar grasas y aceites, tratamientos anticorrosión que promueven la creación de una capa superficial incrementando la resistencia a la corrosión y mejorando el acabado, infiltración o impregnación con resinas para favorecer la maquinabilidad y con aceites para obtener piezas autolubricadas, etc. [8].

2.1.2. Compactación en caliente en prensas de simple o doble efecto.

Esta es una de las técnicas PM más importantes junto a la ruta convencional en cuanto al volumen de producción, aunque en competencia con otras técnicas PM como la compactación isostática en caliente, con mayores ritmos de producción y mejores tolerancias y homogeneidad.

La norma UNE-EN ISO 3252 sobre vocabulario PM [9] define este proceso como el “Prensado de un polvo o compacto, normalmente uniaxialmente, a elevada temperatura para así activar el fenómeno de difusión y fluencia”.

Los primeros procesos conocidos introducen por gravedad la masa de polvo en la matriz y, mientras se ejerce una **presión constante, se aplica calor** hasta alcanzar la temperatura de sinterización. La matriz rígida presenta su eje central posicionado verticalmente sobre una prensa hidráulica o neumática, de simple o doble efecto. Sobre la matriz actúa unos punzones en contacto con la masa de polvo. Al ejercer la presión se produce un desplazamiento del punzón (prensa simple efecto) o los punzones (prensa doble efecto), produciendo la compactación. En ocasiones la masa de polvo puede ser previamente compactada e introducida en la matriz para continuar el

proceso. Desde entonces se han desarrollado innumerables procedimientos con la misma filosofía científica.

De forma genérica, en la Figura 2.4 se muestra un equipo para un proceso de compactación en caliente con prensa de simple efecto.

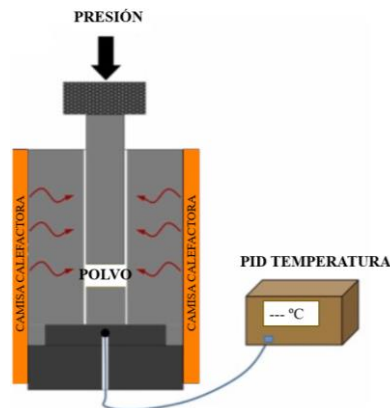


Figura 2.4. Equipo genérico para el proceso de compactación en caliente.

Las matrices utilizadas son seleccionadas en función del material a utilizar y la resistencia requerida, las más usuales en este campo son de grafito por su elevada resistencia a la temperatura (hasta 2500 °C) y a la presión (hasta 150 MPa), pero son muchas las aleaciones utilizadas, como alúmina lubricada con grafito, carbono reforzado con wolframio, cobalto, o de aceros refractarios [10]. En procesos de compactación en caliente con presencia de fase líquida no es aconsejable el uso de presiones elevadas durante la compactación. Generalmente se utilizan presiones por debajo de 100 MPa, para evitar el movimiento del líquido hacia la superficie del compacto [7].

Pueden existir variantes del esquema anteriormente descrito, ya que la masa de polvo se puede **calentar de forma directa o indirecta**. En el caso indirecto el calentamiento se realiza con hornos convencionales adosados al conjunto, mientras que en el calentamiento directo se realiza por inducción o resistencia eléctrica. Las diferencias en los tiempos de procesado resultan importantes, desde tiempos extremadamente rápidos, del orden de microsegundos a minutos para técnicas de calentamiento directo [11–13] a varias horas en el caso de calentamiento indirecto [14].

En **calentamiento indirecto** se puede realizar introduciendo las matrices cargadas de material en **hornos convencionales**, y alcanzada la temperatura de trabajo, se trasladan rápidamente a las prensas para evitar un descenso muy acusado de la temperatura durante el prensado. Como puede intuirse, este procesado posee demasiadas desventajas, entre ellas, el empleo de matrices pesadas y calientes que deben trasladarse hacia las prensas, la necesidad de un gran número de matrices para aumentar los ritmos de producción, u hornos potentes para conseguir las temperaturas necesarias (existen diversos tipos de hornos para este fin: los más utilizados por su eficacia productiva y costes son los hornos de gas y los eléctricos, siendo los primeros los más ventajosos).

Una opción que permite evitar el problema del traslado de matrices y descenso de temperatura es hacer de la matriz la fuente de calentamiento, pudiéndose así llegar a la temperatura adecuada y mantenerse a la vez que es prensado el material. Las matrices utilizadas deben ser conductoras para poder ser calentadas por el paso de la corriente eléctrica o por inducción de alta frecuencia, evitándose pérdidas térmicas debido a la resistencia que ofrece el material de las matrices y las pérdidas por radiación. Los inconvenientes de estos procesos de calentamiento directo son los costes y el control de temperatura. El polvo podría calentarse por inducción o por efecto Joule, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de este, pero para conservar la temperatura y evitar pérdidas de calor por radiación se deben utilizar matrices aislantes o mediante inducción.

La técnica de **calentamiento directo por corriente eléctrica** se basa en la aplicación de presión al mismo tiempo que pasa una corriente eléctrica. Al tratarse de polvos resistivos, se genera una pérdida de energía que se manifiesta en forma de calor (efecto Joule), necesario para la sinterización de la masa de polvo. Estos son procesos relativamente rápidos que pueden incluso ser llevados a cabo sin atmósfera protectora. Pero a su vez, la rapidez se convierte en una desventaja en cuanto al control del proceso. Así, se hace imposible el control directo de la temperatura, uno de los parámetros más importante en el control de estos procesos. Por ello, la puesta a punto de estas técnicas se realiza mediante procedimientos empíricos, aunque en la actualidad las investigaciones están encaminadas a la obtención de simuladores para poder mejorar la eficacia de estas. Además de este inconveniente, se hace necesario controlar otros parámetros como, por ejemplo, el cambio de resistencia de la masa de

polvo en función de su densificación y la temperatura de trabajo, o la distribución heterogénea y poco repetitiva de la temperatura en la masa de polvo, al ser la distribución de la corriente eléctrica un proceso muy complejo dónde influyen muchas variables tales como el tamaño de partículas y su distribución, la densificación del material, la temperatura de trabajo o la forma de la matriz. A pesar de estos inconvenientes, es una técnica muy atractiva por sus grandes ventajas, como la rapidez, no ser necesarias atmósferas circundantes, o la fácil preservación de la microestructura de partida [11, 15]. Se ampliará la información sobre estas técnicas en el apartado 2.1.4, ya que una de sus variantes, detallada en el apartado 2.3, es la empleada para la consolidación de los polvos metálicos en esta Tesis.

Una alternativa es el **calentamiento directo por inducción** [16, 17], con frecuencias del orden de megahercios, aunque los requisitos técnicos hacen que este procedimiento de fabricación sea especialmente costoso.

2.1.3. Compactación isostática en caliente.

La definición de este proceso según la norma UNE-EN ISO 3252 [9] indica: “Prensado isostático a elevada temperatura, para activar el fenómeno de difusión y fluencia siendo el medio de transmisión de presión normalmente un gas”, definiéndose el prensado isostático como el “prensado de un polvo (o de un compacto) al someter su superficie o la superficie de la parte flexible del molde que lo contiene, a una presión nominalmente igual en todas las direcciones”.

Así pues, la **compactación isostática en caliente** (o *Hot Isostatic Pressing*, HIP) es un procedimiento mediante el cual una masa de polvo o compacto se somete a elevadas **presiones en todas direcciones**, principalmente por medio de fluidos o gases, y a **elevadas temperaturas** (generalmente se utiliza argón y se alcanzan temperaturas de hasta unos 2200 °C). La temperatura alcanzada y el tiempo de exposición posibilita la deformación plástica, la fluencia y la difusión, produciéndose por tanto la sinterización del material. Generalmente se utilizan cámaras selladas donde las piezas preformadas se calientan y se someten a elevadas presiones con gas inerte. La elevada presión y temperatura evitan la introducción del gas en los poros abiertos de las piezas, ya que la presión cierra los poros a medida que se densifica el material. Estos procesos

productivos son actualmente muy utilizados debido a que consiguen llegar a la densidad teórica del material, con propiedades isotropas [18, 19].

2.1.4. Técnicas de sinterización asistidas por campo.

Como se ha descrito en los apartados anteriores, la técnica tradicional PM une los polvos y, si se desea, elimina la porosidad, con un control preciso de las dimensiones finales de la pieza, y un control microestructural superior al de otros métodos. Otras técnicas PM, como el prensado isostático en caliente o la consolidación eléctrica, permiten que la pieza pueda ser prensada y sinterizada a la vez. Cada una de las variedades de estas técnicas PM tiene su propio lugar en el mercado de la producción de piezas metálicas, aunque el proceso tradicional consistente en el prensado en frío y la sinterización en horno sigue siendo el más extendido, principalmente por su uso en el sector de fabricación de piezas de acero.

Sin embargo, durante la sinterización, un proceso que dura del orden de decenas de minutos, la elevada temperatura que se alcanza dificulta en ocasiones el control de microestructuras poco estables. Por ello, se ha perseguido desde hace tiempo el desarrollo de técnicas que permitan **reducir el tiempo de permanencia a alta temperatura**, pero que aseguren una adecuada unión entre las partículas de polvo. Un método para calentar rápidamente un material es a través del **efecto Joule**, resultando una alternativa para la sinterización tradicional en horno en los procesos PM. La corriente eléctrica, al pasar a través de una masa resistiva de polvos, calienta el material.

La idea de utilizar este principio para unir polvos no es nueva; en 1906, Lux [20] registró la primera patente sobre sinterización eléctrica para la producción de filamentos de lámparas incandescentes mediante el procesamiento de partículas de tungsteno o molibdeno. Weintraub y Rush [21] patentaron en 1913 un método de sinterización modificado que combinaba corriente eléctrica y presión. Posteriormente, el proceso fue descrito por Taylor en 1933 [22], y estudiado sistemáticamente veinte años más tarde por Lenel [23], quien acuñó el término Sinterización por Resistencia Eléctrica (SRE) bajo presión, tal vez la primera técnica eléctrica propuesta entre las que aún se utilizan. Desde entonces han aparecido diferentes modalidades de

calentamiento eléctrico para el procesamiento de polvos. Grasso et al. [24] y Olevsky y Dudina [25, 26] revisaron las diferentes modalidades, generalmente conocidas como técnicas de sinterización asistida por campo (*Field Assisted Sintering Techniques, FAST*), aunque este término también incluye otras formas de calentamiento diferentes a la electricidad, por ejemplo, utilizando la radiación solar [27] o las microondas [28]. Sea cual sea el método de calentamiento, la mayoría de ellos son procesos muy rápidos. Las modalidades de calentamiento por fuente eléctrica difieren principalmente en el tipo de fuente de energía eléctrica, la naturaleza de la matriz que contiene los polvos que se van a consolidar (en particular, si es conductora o aislante de la electricidad) y el tiempo de duración del proceso (de minutos a microsegundos). Evidentemente, además de estas características, la naturaleza y el carácter conductor o aislante de los polvos a sinterizar son de gran importancia.

Probablemente, la modalidad FAST más extendida en la actualidad es la denominada sinterización por plasma de chispa (*Spark Plasma Sintering, SPS*). Una extensa revisión sobre la SPS se puede encontrar en los trabajos recientes de Guillon et al. [29] y Ariane et al. [30]. En la SPS, una corriente continua pulsada pasa a través de un troquel de grafito conductor, así como a través del polvo o compacto, en caso de muestras conductoras. Esto produce una tasa de calentamiento relativamente alta (hasta 1000 K/min), con un proceso de sinterización que dura unos pocos minutos. Con esta técnica se pueden sinterizar polvos conductores y no conductores, consiguiendo una distribución de la temperatura razonablemente uniforme y muestras muy densificadas. Sin embargo, el elevado tiempo de sinterización, del orden de decenas de minutos, hace necesario el uso de un sistema de vacío o atmósfera protectora, y se requiere una complicada electrónica para controlar la corriente pulsante de alta potencia. La corriente pulsante promueve por el efecto Joule el calentamiento de los polvos, pero también favorece la movilidad de los átomos en la superficie de las partículas, provocando plasma y descargas entre ellas. Todavía no se ha confirmado si se genera plasma, especialmente cuando se consolidan polvos cerámicos no conductores.

En el caso de la sinterización de polvos conductores, el equipo puede simplificarse mucho. En el proceso de SRE, un transformador suministra una corriente de alta intensidad, con tensiones normalmente inferiores a 10 V [31] a una masa de polvos que se coloca en el interior de una matriz aislante, en el momento en que se encuentra

bajo presiones relativamente bajas (alrededor de 100 MPa). Se trata por tanto de una técnica de consolidación en caliente. La energía térmica liberada por el efecto Joule reblandece los polvos como resultado del aumento de la temperatura y, junto con la carga mecánica, induce la densificación del polvo. El tiempo necesario para consolidar el polvo es de alrededor de 1 s, lo que abre la opción de sinterización en aire, sin atmósferas de protección. Sin embargo, cualquier agente de control del proceso de la preparación del polvo debe ser eliminado antes de la sinterización, ya que la evolución de los gases puede afectar a la sinterización por falta de tiempo para evacuarlos, actuando en contra de la presión aplicada o haciendo que los polvos sean expulsados a través de la holgura entre los electrodos y la matriz.

De forma similar, la técnica conocida como **Consolidación por Descarga Eléctrica de Condensadores (CDEC)** utiliza matrices aislantes, con el paso de la corriente a través de la masa de polvo, pero con la energía procedente de uno o varios condensadores cargados con alta intensidad (densidades del orden de 100 kA/cm²) y tensiones de hasta decenas de kV. Como explican Yurlova et al. [32], se han utilizado otras denominaciones para describir esta técnica y sus variantes, entre otras: sinterización por descarga eléctrica, compactación por descarga eléctrica, compactación por descarga eléctrica de alta velocidad, sinterización por descarga eléctrica ambiental, sinterización por descarga de condensadores y sinterización por impulsos eléctricos. El tiempo que dura la corriente que atraviesa los polvos es aún menor que en la SRE. La elevada energía almacenada en los condensadores necesita del orden de milisegundos, o incluso microsegundos, para descargarse, lo que hace que la CDEC se considere una técnica ultrarrápida (menos de 0.1 s). Una revisión exhaustiva sobre esta técnica, particularmente cuando se aplica un único pulso de corriente continua procedente de un condensador, puede encontrarse en [12].

El interés por todas estas técnicas FAST ha crecido rápidamente en los últimos 30 años, principalmente para ser aplicadas a materiales difíciles de sinterizar, como estructuras amorfas o nanocristalinas, nanocompuestos, metales duros y materiales refractarios.

2.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS.

Se denomina polvo a todo material cuyo tamaño de partícula es inferior a 1 mm [9]. La técnica empleada en la fabricación de polvos influye directamente en su tamaño, forma y microestructura, que son parámetros relevantes para la obtención de las piezas finales.

Se detallarán a continuación las diferencias microestructurales en los materiales metálicos en forma de polvo, diferenciando entre materiales cristalinos, nanocristalinos y amorfos, y haciendo hincapié en las técnicas de obtención de estos últimos. A continuación, se detallarán las diferentes técnicas de producción de metales en forma de polvos, para terminar, explicando cómo se caracterizan algunas de las propiedades de partida más influyentes en las técnicas pulvimetalúrgicas.

2.2.1. Materiales cristalinos y amorfos.

En estado sólido se puede distinguir entre materiales cristalinos y materiales amorfos, dependiendo de la disposición de los iones, átomos o moléculas que los conformen. Si estos iones, átomos o moléculas se localizan siguiendo un **patrón ordenado** y repetitivo en las tres direcciones del espacio y a lo largo de muchas distancias interatómicas, es decir poseen un ordenamiento de largo alcance, el sólido es cristalino. Si por el contrario no poseen **ningún tipo de orden**, o este no se repite en las tres direcciones del espacio, o el ordenamiento es muy localizado y restringido (un ordenamiento de corto alcance), se habla de vidrios o sólidos amorfos [33].

2.2.1.1. Materiales cristalinos.

La mayoría de los materiales metálicos y moleculares, muchos de los materiales cerámicos y fracciones de algunos materiales poliméricos presentan estructuras cristalinas en solidificaciones producidas en condiciones normales.

En los materiales metálicos, como los tratados en esta Tesis, la naturaleza cristalina implica que el enlace que mantiene unido a los átomos es de tipo metálico y de naturaleza no direccional. La mayoría de los materiales metálicos cristalizan siguiendo tres tipos de estructuras cristalinas (Figura 2.5): cúbica centrada en el interior (CCI),

cúbica centrada en caras (CCC) y hexagonal compacta (HC). En algunos materiales metálicos, como ocurre en el Fe, puede darse el fenómeno de polimorfismo (o alotropía si se trata del elemento puro), es decir, el material puede adoptar más de una estructura cristalina dependiendo de las condiciones de presión o temperatura a la que se encuentre sometido.

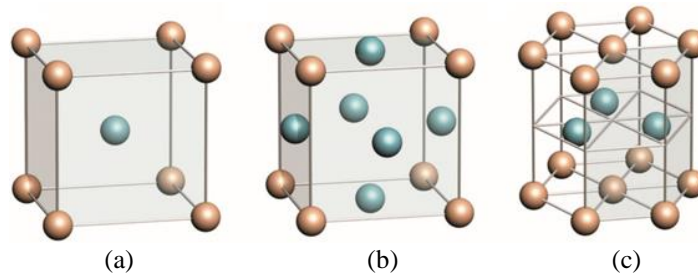


Figura 2.5. Representación esquemática de las estructuras cristalinas típicas de los materiales metálicos: (a) CCI, (b) CCC y (c) HC.

A escala microscópica, los materiales metálicos están constituidos por granos (estructura granular), es decir, por multitud de pequeños cristales cada uno con diferente orientación cristalográfica y separados por los denominados límites de grano. Los materiales que presentan esta microestructura se denominan policristalinos. Aquellos que están constituidos por un único cristal se denominan monocristalinos.

Sin embargo, no es la estructura cristalina la única característica que determina las propiedades del material, muchas de las propiedades de los materiales cristalinos están influenciadas o controladas por las imperfecciones que presentan: límites de grano, defectos de empaquetamiento, maclas, dislocaciones, vacantes, etc.

2.2.1.2. Materiales amorfos.

Los materiales amorfos pueden clasificarse en **vidrios** y **sólidos amorfos**, dependiendo del estado de partida para su obtención. Los metales vítreos se producen por enfriamiento a partir del estado líquido o gaseoso, obteniéndose generalmente un ordenamiento de corto alcance, mientras que los materiales amorfos se forman a partir del estado sólido, sin pasar por el estado líquido o gaseoso, y no poseen ningún tipo de orden estructural [34].

También pueden entenderse los sólidos vítreos o amorfos como materiales con muy alto grado de imperfecciones cristalinas, provocando la ausencia de orden en la estructura, así como un notable aumento de la resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, entre otras, lo que lleva a interesantes aplicaciones.

La estructura de los sólidos amorfos a nivel atómico ha sido un misterio durante bastante tiempo, por el desconocimiento de la estructura de los huecos entre los átomos distribuidos de forma desordenada. Básicamente existen tres modelos que tratan de explicar la **estructura de los materiales amorfos**, el de Zachariasen, el de Bernal y el de Flory.

2.2.1.2.1. Modelo de Zachariasen (“The continuous random network model (CRN)”).

El modelo de Zachariasen [35], que data del año 1932, también denominado de retículo al azar, es aplicable en la descripción de la estructura interna de **vidrios covalentes** [36], como los vidrios cerámicos de sílice. Al comparar la rigidez mecánica y el contenido energético de un sólido en estado cristalino y su análogo en estado amorfo, se observan muy pocas diferencias, por lo que ambos materiales deben estar formados por las mismas unidades estructurales y con una fuerza de enlace parecida. A pesar de ello, al realizar estudios de difracción de rayos X (DRX), los vidrios presentan bandas difusas corroborando el desorden atómico, aunque manteniendo una cierta distribución estadísticamente uniforme, impuesta por las condiciones de estabilidad de los enlaces interatómicos. Según el modelo de Zachariasen, la diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un vidrio no radica en los entornos de coordinación de los iones, sino en que estos poliedros de coordinación varían su orientación relativa. Las variedades de sílice cristalina poseen una estructura formada por tetraedros dispuestos regularmente manteniendo el ordenamiento de largo alcance (Figura 2.6a), en cambio, la sílice vítrea se distribuye de forma aleatoria (Figura 2.6b) confiriéndole el carácter isótropo que posee.

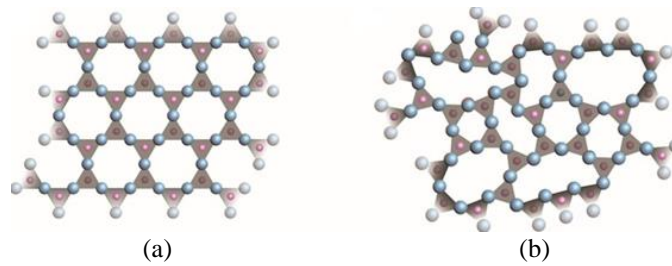


Figura 2.6. Representación esquemática según el modelo de Zachariasen de la distribución atómica en: (a) sílice cristalina (b) sílice amorfa (vidrio de sílice).

Warren [37], mediante DRX confirmó en un estudio minucioso y empleando diferentes composiciones de vidrios, el modelo de Zachariasen.

2.2.1.2.2. Modelo de Bernal (“The random close packing model (RCP)”)

Este modelo fue descrito por J.D. Bernal en el año 1959 [38], como un modelo de estructuras de líquidos adaptado a vidrios, y **aplicable a vidrios metálicos** como la aleación Ni-P o Au-Si [36]. Como en toda estructura, el empaquetamiento atómico juega un papel fundamental. El modelo básicamente considera un líquido como un conjunto de átomos homogéneos, irregulares y coherentes, que no contiene espacios cristalinos, ni huecos suficientemente grandes en los cuales puedan introducirse otro átomo (Figura 2.7). Bernal desarrolló su modelo de forma empírica, haciendo uso de bolas de plastilina simulando a los átomos. Puso las bolas de plastilina en un recipiente de goma, sometiénolo a varias presiones, y estudiando el estado final de las bolas. Tras estos estudios, observó que las bolas se ordenan en diferentes poliedros, correspondientes a los poliedros de Veronoi en líquidos y vidrios. La mayoría de los poliedros contenían pentágonos, también se encontraron algunos dodecaedros. El modelo concluye que la ocupación del espacio por las bolas es del $63.66 \pm 0.004\%$, menor por tanto a la máxima fracción de empaquetamiento volumétrica 74.05% . El número medio de caras en los poliedros de Veronoi es de 14.251 y el número promedio de aristas en una cara de 5.158, muy cerca del valor del pentágono.

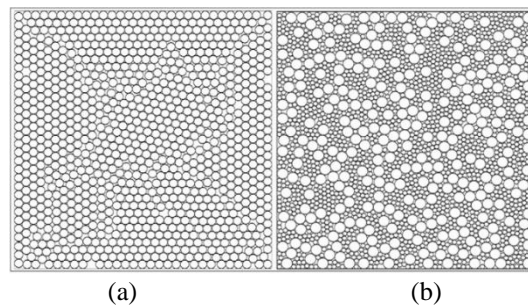


Figura 2.7. Modelo de Bernal. (a) Simulación típica del modelo RCP con tamaño uniforme en una geometría confinada con 2000 partículas. (b) Simulación numérica típica de empaquetamiento cerrado aleatorio de dos tamaños de partículas.

2.2.1.2.3. Modelo de Flory (“The random coil model”)

En 1953 Flory presentó el modelo de bobina aleatoria [39]. Este modelo es aplicable a muchos de los **materiales amorfos poliméricos**, con formaciones parecidas a las que se presentan en la Figura 2.8. En 1957, Kargin [40] propuso la existencia de cadenas de polímeros amorfos como agregados en alineación paralela. Todos los modelos propuestos incorporan el concepto de desorden sugerido por Mark y Flory, además de los conceptos de orden propuestos por Kargin [41].

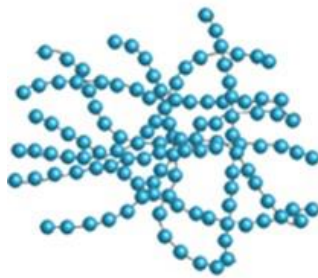


Figura 2.8. Representación esquemática de la distribución de las macromoléculas de un material polimérico amorfo según el modelo de Flory.

Además de los tres modelos previamente comentados, se han desarrollado otros modelos predictivos de la disposición atómica de aleaciones metálicas amorfas mediante los huecos intersticiales (los poliedros de Veronoi), según la disposición de los átomos que rodean el hueco (Figura 2.9) [42, 43]. En estos modelos se definen los vértices del poliedro que se forma en el hueco que dejan los átomos adyacentes, considerándolos desde su centro. La distancia mínima del centro del átomo al vértice

del poliedro define el tamaño del hueco intersticial (en unidades de radio atómico considerándolo como una esfera). En las aleaciones metálicas amorfas con un tamaño de huecos intersticiales grandes, $r \geq 0.6 \cdot r_a$ (r_a es el radio atómico), el mecanismo de difusión de vacantes puede jugar un papel importante, ya que este puede ser ocupado por un átomo vecino.

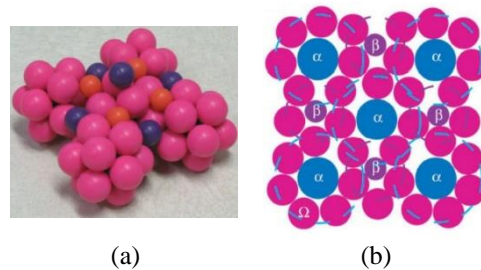


Figura 2.9. (a) Esquema tridimensional de una aleación vítrea de Zr-(Al, Ti)-(Cu, Ni)-Be. (b) Representación bidimensional de la estructura en un plano horizontal que ilustra el empaquetamiento eficiente atómico alrededor de cada soluto.

En ambas vistas, omega (esferas rosas) representa a los átomos del disolvente Zr formando poliedros alrededor de cada átomo de soluto primario (Al, Ti), representados por alfa (esferas azules); los sitios beta están ocupados por átomos de soluto secundario (Cu, Ni) (esferas púrpuras), y los sitios gamma están ocupados por átomos de soluto ternario Be (esferas naranjas). No hay un orden de orientación entre los distintos poliedros.

2.2.1.3. Capacidad de obtención de sólidos amorfos.

Las técnicas empleadas para la obtención de aleaciones amorfas necesitan que los materiales presenten buena estabilidad en estado vítreo, ya que en caso contrario se producirá la evolución al estado cristalino. La capacidad de vitrificación de un material puede explicarse en base a consideraciones estructurales, termodinámicas y cinéticas.

2.2.1.3.1. Consideraciones estructurales.

Fue Goldschmidt [44] el primero que buscó una explicación cristaloquímica al fenómeno de vitrificación en 1929. En su estudio sobre vidrios de óxidos cerámicos observó que en los sólidos amorfos la **relación de radios entre catión y anión** estaba en un intervalo 0.2 - 0.4, lo cual corresponde a una coordinación triangular o tetraédrica del catión. Sus estudios concluyeron que para formar el vidrio era necesario que la

relación de radios fuera próxima a 0.3. No obstante, esta pauta resulta insuficiente, ya que existen óxidos que no cumplen este requisito y son formadores de vidrios, y otros que cumpliéndola no lo forman.

Posteriormente, en 1932 Zachariasen estableció pautas complementarias, que aun así excluyen a algunos óxidos, pero sus ideas son capaces de explicar la estabilidad de un vidrio.

2.2.1.3.2. Consideraciones termodinámicas.

Las consideraciones termodinámicas sobre la formación y propiedades de vidrios de óxidos cerámicos se basan en la naturaleza y la energía del enlace químico entre los elementos constituyentes. Existen diversas teorías basadas en la energía de enlace químico, como las de Dietzel [45], Sun [46] y Rawson [47], o basadas en la naturaleza del enlace químico, como las teorías de Smekal [48, 49], Stanworth [50] y Winter [51]. Todas estas teorías persiguen establecer un índice cuantitativo de la aptitud de los diferentes óxidos para la formación de vidrio.

La teoría de Dietzel se basa en el estudio de la intensidad de campo o medida del **poder polarizante de los cationes** en relación con los aniones con los que se coordinan. Estos estudios concluyeron que los mejores formadores del vidrio son los cationes que poseen los valores más elevados de intensidad de campo, como el silicio y el boro; los modificadores o destructores de la red vítrea eran aquellos que poseen valores de intensidad de campo pequeños, como el sodio, calcio o magnesio, y los que poseen valores de intensidad de campo intermedios, como el zinc, pueden ser formadores de vidrios o modificadores. Esta es la teoría más sólida basada en la energía del enlace químico.

La teoría de Sun se basa en la **energía del enlace simple entre el catión y el anión**. La teoría de Rawson modifica a la de Sun, considerando que la capacidad de formación del vidrio depende de la estabilidad del enlace simple a la temperatura de fusión, es decir, la formación del vidrio, además de depender de la energía del enlace simple, depende de la cantidad de energía térmica disponible para su disociación. Sus estudios concluyeron que los óxidos capaces de formar vidrios serán aquellos que poseen una elevada energía de enlace simple y un bajo punto de fusión. Ambos investigadores también realizan la clasifican los vidrios en formadores, modificadores o intermedios, por la relación entre la energía de enlace simple y la temperatura de fusión.

La teoría de Smekal considera la naturaleza del enlace, siendo la condición necesaria para la formación del vidrio que el sistema posea naturaleza de **enlace mixto** entre sus constituyentes, es decir aquellos materiales que poseen enlace puro no puede alcanzar el estado amorfo. A esta consideración hay que añadir el porcentaje en el que interviene cada tipo de enlace, debiendo similares para la formación del vidrio, y que la energía de enlace no varíe con la temperatura.

La teoría de Stanworth se basa en la cuantificación de la teoría de Smekal, a través de la diferencia de **electronegatividades** entre los constituyentes.

La teoría de Winter relaciona la capacidad de formación del vidrio con la posición en la tabla periódica, es decir, su **configuración electrónica**. Su teoría es aplicable tanto para vidrios constituidos por un solo elemento como para vidrios binarios y ternarios. Establece que la relación entre el número de electrones de la última capa y el número total de átomos que intervienen en su composición debe de ser mayor que 2 para que pueda formarse el vidrio. Cuanto mayor sea la relación, más posibilidades tendrá de formarse el vidrio, siendo óptima para valores cercanos a 4.

2.2.1.3.3. Consideraciones cinéticas.

Este es uno de los factores con más peso en la formación de vidrios, que depende mucho de la **velocidad de enfriamiento** del material fundido. Esta consideración se aplica a la formación de aleaciones metálicas amorfas, donde puede inhibirse el proceso de desvitrificación con un enfriamiento lo suficientemente rápido (*quenching*). Entender y predecir la capacidad de amorfización de los materiales metálicos es clave para el desarrollo de estos nuevos materiales, debido a la baja capacidad de amorfización de las aleaciones metálicas o las enormes velocidades de enfriamiento necesarias.

La formación de la estructura amorfa se ve favorecida si la fase líquida es estable después del enfriamiento y/o las fases estables son de difícil precipitación [52]. Cada aleación posee parámetros característicos de la capacidad de amorfización y de velocidad crítica de enfriamiento, velocidad por debajo de la cual la aleación cristaliza sin formar la estructura amorfa.

Inoue y Zhang [53] propusieron tres reglas empíricas que rigen la capacidad de formación de amorfos en aleaciones:

- La aleación debe estar constituida por **no menos de 3 elementos químicos**.
- La **diferencia de tamaño** de los átomos constituyentes de la aleación debe ser $>12\%$. La diferencia de tamaño origina tensiones volumétricas en la red y desestabiliza la estructura cristalina. Algunos de los elementos que se añaden para producir este efecto son el B y el C, al poseer radios pequeños comparados por ejemplo con el Fe.
- Debe ser negativo la **energía de formación** de la aleación amorfa.

Cheney y Vecchio [54] establecieron que además de todo lo anterior, la capacidad de formación de amorfos aumenta cuando la aleación se sitúa cerca de una **composición eutéctica**, ya que el punto de fusión de la aleación será inferior y se producirán elevadas tensiones volumétricas.

Otros criterios tenidos en cuenta sobre la capacidad de amorfización están fundamentados en propiedades físicas y temperaturas características tales como la amplitud de la región del líquido subenfriado o la temperatura reducida de transición vítrea.

Si se estudia el proceso de cristalización de una aleación metálica amorfa, se concluye que las aleaciones capaces de formar un estado amorfo duradero tienen que ser muy estables en la **región del líquido subenfriado** (Figura 2.10). La región de líquido subenfriado (ΔT_x) es el rango de temperaturas entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_x). La región de líquido subenfriado posee un valor de energía más alto que el de la fase amorfa, para poder mover sus átomos a las posiciones de su estructura con un orden de corto alcance. Un mayor valor de ΔT_x significa mayor estabilidad del estado amorfo respecto al cristalino, disminuyendo la tendencia a la cristalización [55], generalmente se considera adecuado un valor > 20 K.

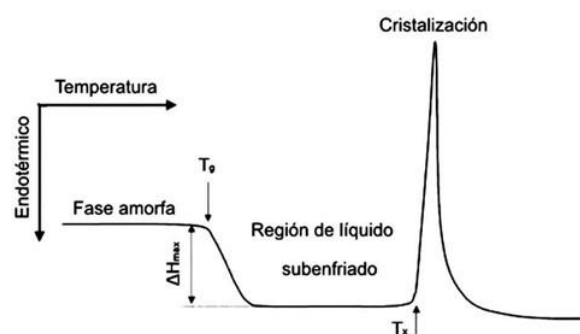


Figura 2.10. Esquema del proceso de calentamiento para aleaciones amorfas mediante DSC.

Otro modo de estudiar la amplitud de la región de líquido subenfriado es a través de la **temperatura de transición vítrea reducida** (T_{rg}), definida como (Ecuación 2.1):

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

donde T_g es la temperatura de transición vítrea y T_m la temperatura de fusión. Cuanto más alta resulte, mayor será la tendencia a formar amorfos.

A pesar de las teorías sobre la capacidad de formación de aleaciones amorfas, estudios empíricos demuestran que los parámetros que recogen estas teorías no siempre son válidos para los materiales formadores de amorfos, existiendo una gran dependencia de su base.

Senkov y Mirade [56] propusieron un modelo teórico para estimar la susceptibilidad a la amorfización, evaluando el tamaño de los átomos, su concentración y el sitio en el que se situarán en la estructura.

Los metales bases con mejores capacidades de formación de amorfos son el **Pd, Pt, Cu, Ni, Fe y Co**. Las adiciones secundarias, que hacen aumentar la capacidad de formación de amorfos, pueden clasificarse por su tamaño atómico en los siguientes grupos:

- Elementos **metaloides pequeños**: el O y H aumentan la estabilidad de la fase amorfa al rellenar el volumen libre y disminuir la energía libre. El Si y B aumenta la GFA (*glass forming ability* o capacidad de formación de amorfos). El B en aleaciones en base hierro mejora en gran medida la GFA, entre otros motivos por la formación de enlaces fuertes entre Fe-B, C-B y Si-B.
- Metales de **transición intermedios**: El Nb, Ta, Ti, Co, Cu, Mo, Ni, Fe y Zn aumentan la capacidad cuando actúan como base de la aleación, pero cuando actúan como adiciones secundarias empeoran la GFA.
- Elementos de **gran tamaño atómico**: El Y, La, Ca, Pb, Zr, Sn, Sc y Sb son beneficiosos para la GFA. Un ejemplo de ello es la adición de Y, que en aleaciones base Fe, Cu o Zr pueden mejorar la GFA al atrapar las impurezas de oxígeno, produciendo óxidos de itrio no influyentes en el proceso.

Estudios más recientes indican, sin embargo, que todos estos parámetros no son capaces de predecir de forma apropiada la GFA de muchas aleaciones metálicas, debido a la influencia de la cinética en la formación de la fase vítrea.

2.2.1.4. Técnicas empleadas en la amorfización de materiales.

La capacidad de vitrificación depende de la composición del sistema, pero es también determinante la técnica seleccionada para la vitrificación del material. Se presentan a continuación las técnicas más comunes para producir materiales amorfos.

2.2.1.4.1. Electrodeposición.

La electrodeposición (Figura 2.11) es un proceso de **recubrimiento superficial** con un material amorfo. Es un tratamiento electroquímico en el que cationes metálicos contenidos en el electrolito se reducen y se depositan en la superficie del cátodo creando un recubrimiento. en forma una película fina.

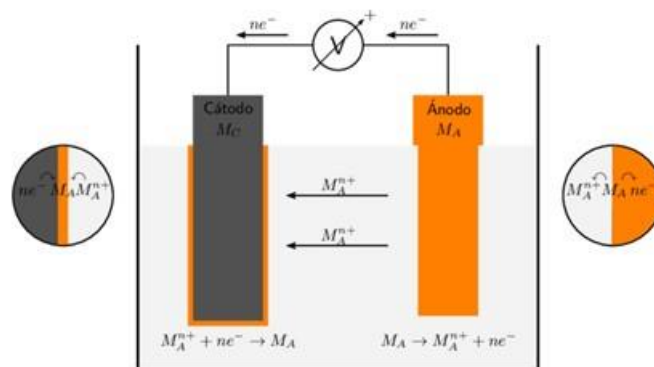


Figura 2.11. Esquema simple de un proceso de electrodeposición.

Una ventaja que presenta esta técnica es el hecho de permitir depositar una amplia variedad de materiales metálicos, puros o aleaciones, sobre sustratos metálicos de todo tipo y sobre sustratos aislantes metalizados [57]. Mediante esta técnica, también se ha conseguido electrodepositar metales sobre semiconductores y fabricar multicapas con intercaras de alta calidad utilizando para su crecimiento pulsos de potencia [58].

Es usual el estudio de la electrodeposición de materiales amorfos ferromagnéticos, ya que se consiguen propiedades análogas a los materiales producidos mediante técnicas de enfriamiento rápido.

2.2.1.4.2. Pulverización catódica (*sputtering*).

La técnica de pulverización catódica, conocida como *sputtering*, es un **proceso no térmico de evaporación** para obtener una capa amorfa sobre superficies (Figura 2.12). El material se pulveriza mediante un bombardeo, usualmente con iones gaseosos acelerados desde un plasma, mientras que el material a ser pulverizado (blanco) puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto o una mezcla de varios elementos [59]. Los átomos del blanco son recondensados con esta técnica en la superficie de un sustrato, formando así un recubrimiento.

La pulverización catódica es una tecnología muy asentada, que se utiliza desde hace mucho tiempo en el desarrollo de dispositivos electrónicos, fotodetectores, celdas solares, recubrimientos ópticos, circuitos CMOS, etc. Un ejemplo de materiales amorfos obtenidos mediante esta técnica, y en concreto a través de magnetrón de radiofrecuencia, es el Si y el Ge amorfos por su uso en microelectrónica.

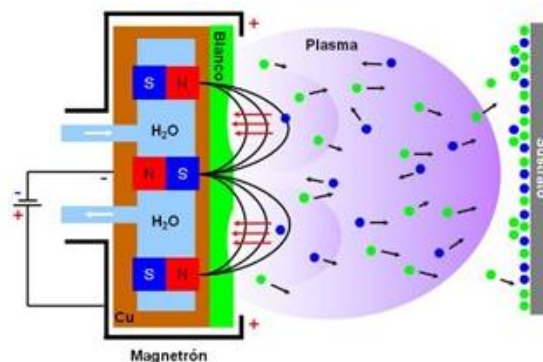


Figura 2.12. Representación esquemática del proceso de pulverización catódica.

2.2.1.4.3. Aleado mecánico (AM).

Esta técnica inicia su andadura en 1966 por John Benjamin, como parte de un programa para la producción de superaleaciones de Ni para turbinas de gas en los laboratorios de la compañía INCO (EE.UU.) [60]. Esta tecnología es ampliamente utilizada en la obtención de aleaciones que mediante tecnologías tradicionales de fusión y solidificación son muy difíciles de producir.

El AM se realiza mediante un proceso de molienda en **molinos de bolas** (Figura 2.13) de alta energía, con el objetivo de producir polvos con una microestructura controlada. Como con cualquier otra técnica, deben ajustarse varios parámetros durante el proceso,

como el tiempo de molienda, la velocidad de rotación, la atmósfera y temperatura de molienda, el tipo de contenedor y bolas utilizadas, la relación de pesos entre bolas y polvos, y el posible uso de un agente controlador del proceso.

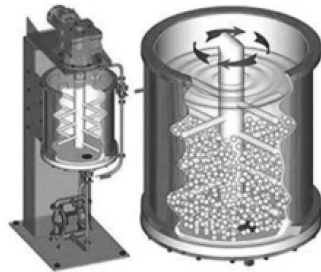


Figura 2.13. Esquema de un molino de bolas de alta energía tipo Attritor utilizado en el aleado mecánico.

El objetivo del proceso es producir un cambio en el tamaño de las partículas, así como en su forma, y principalmente generar procesos de fracturas y soldaduras, produciéndose una microestructura fina y controlada (Figura 2.14).

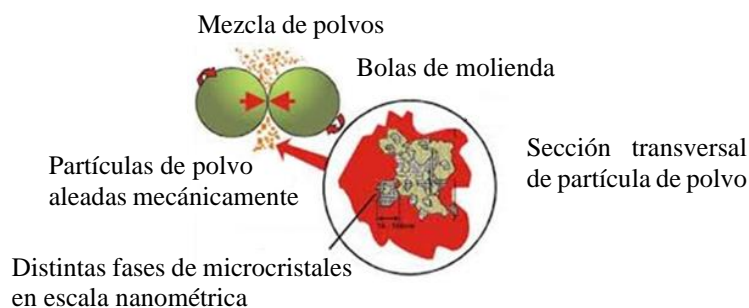


Figura 2.14. Esquema del proceso de impacto de las bolas con el material en el proceso de AM.

El AM puede aplicarse a diversos tipos de materiales, como materiales metálicos, cerámicos o compuestos, con la finalidad de desarrollar fases amorfas, sintetizar nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, extender los límites de solubilidad de sólidos, obtener materiales nanocristalinos mediante refinamiento del tamaño de grano, desordenar intermetálicos, producir finas dispersiones de segunda fase, o estimular reacciones químicas a baja temperatura.

2.2.1.4.4. Enfriamiento rápido.

El término de enfriamiento rápido es bastante impreciso, pero de manera arbitraria se considera que tiene lugar cuando el ritmo de enfriamiento es mayor a 10^5 K/s, siendo la velocidad de enfriamiento más usual en torno a los $10^5 - 10^6$ K/s.

Los principales objetivos de la solidificación rápida desde el estado líquido consisten en la obtención de materiales con tamaño de grano pequeño, alta homogeneidad del material que reducen los efectos perjudiciales asociados a la anisotropía, mayor sobresaturación inducida aumentando los rangos de solubilidad de una aleación, y la obtención de fases amorfas o cristalinas metaestables [61]. La solidificación rápida es un proceso que afecta a la estructura y propiedades del material solidificado, así como a las reacciones que pueden tener lugar durante posteriores tratamientos térmicos.

La preparación de metales amorfos mediante esta técnica está muy restringida por la composición de la aleación, ya que una pequeña modificación puede afectar en gran medida a la GFA. La formación de aleaciones metálicas amorfas está acotada en composiciones cerca de un eutéctico, donde un subenfriamiento puede ser realizado sin nucleación de fases cristalinas. La presencia de impurezas en la aleación fundida dificulta la GFA al promover la nucleación heterogénea de fases cristalinas.

Existen diversas técnicas de enfriamiento rápido para, entre otras aplicaciones, la producción de materiales amorfos. Las diferencias entre ellas se basan fundamentalmente en la velocidad de enfriamiento del proceso, la atmósfera gaseosa utilizada, o el material de fabricación de los moldes. Las técnicas más utilizadas para la obtención de aleaciones metálicas amorfas por enfriamiento rápido son:

- Solidificación de la aleación al incidir por goteo sobre una superficie para obtener laminillas, chorro continuo sobre una rueda metálica para la obtención de cintas, o chorro continuo sobre un líquido para obtener hilos. Los espesores del material resultante son del orden de las micras, con una alta relación superficie/volumen, lo que favorece la extracción de calor. La variante de solidificación sobre rueda metálica es conocida como *melt-spinning* o *planar flow casting* (Figura 2.15), originalmente desarrollada por Duwez y Willens en 1960 [62]. Es la técnica de producción más utilizada para la formación de metales vítreos [63].

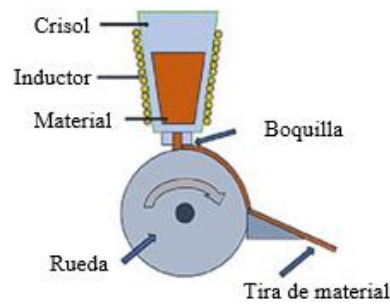


Figura 2.15. Esquema del proceso de solidificación rápida mediante melt spinning.

En las primeras experiencias se producían bajas cantidades de material amorfo solidificado, en forma de pequeños fragmentos y escamas, sólo utilizable a nivel de laboratorio. Estos materiales en general se obtenían al hacer incidir las gotas del material fundido sobre un bloque sólido, habitualmente de cobre (Figura 2.16a). Las propiedades que ofrecen los sólidos amorfos propiciaron el desarrollo de técnicas de producción a gran escala. Las primeras técnicas desarrolladas consistían en hacer incidir el fundido sobre un plato giratorio, un sistema giratorio de dos rodillos o una sola rueda (*melt spinning*). La técnica de *melt spinning* fue la más utilizada por su simplicidad. Las primeras cintas metálicas obtenidas por *melt spinning* se realizaron mediante inyección libre del fundido sobre la rueda en movimiento (Figura 2.16b) la producción de materiales mediante *melt spinning* es limitada por la dificultad de suministrar en continuo material fundido y de mantener frío el sustrato. Además, las cintas fabricadas son estrechas de escasos milímetros y espesores del orden de micras. Por ello las primeras cintas fabricadas se unían formando láminas más anchas utilizándose principalmente como protección de campos magnéticos.

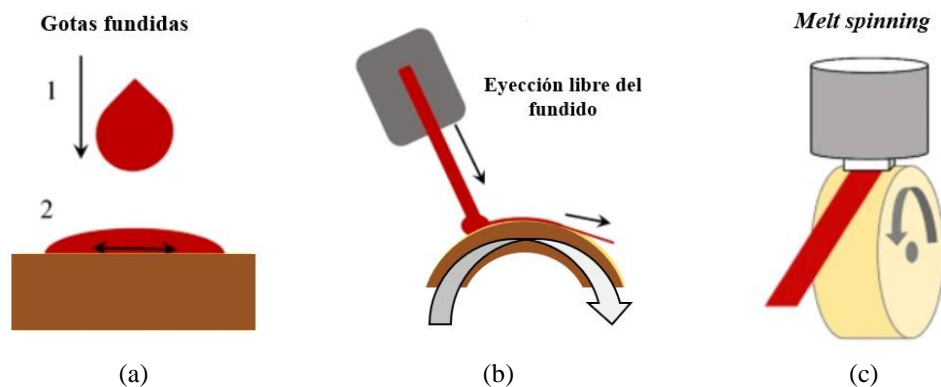


Figura 2.16. Técnicas de fabricación de sólidos amorfos por enfriamiento rápido. Método de (a) inyección de gotas fundidas, (b) inyección de fundido libre y (c) melt spinning.

El método por inyección libre, debido a las inestabilidades generadas durante el proceso de solidificación, se usa en general para fabricar materiales cristalinos que requieren enfriamientos rápidos (producción de polvos magnéticos gruesos como por ejemplo de hierro – boro – neodimio o aluminio – hierro).

En la técnica *melt spinning*, el material fundido fluye a través de la boquilla encontrándose muy cerca del sustrato en movimiento, por lo que el material fundido posee un pequeño espacio de deposición, esta configuración es la que evita las numerosas inestabilidades hidrodinámicas que se producían en el método de inyección libre. Aun así, la mayoría de las aplicaciones requieren de cintas con mayor tamaño y continuas que las fabricadas inicialmente que llegan a escasos milímetros. Actualmente se fabrican bobinas donde las cintas pueden llegar a medir hasta 250 mm de ancho, 21000 m de longitud y 25 μm de espesor, con un peso de la bobina de 800 kg aproximadamente (Figura 2.17). La superficie en contacto con la rueda tiene un acabado superficial mate, mientras que el material enfriado al aire posee un acabado superficial brillante.

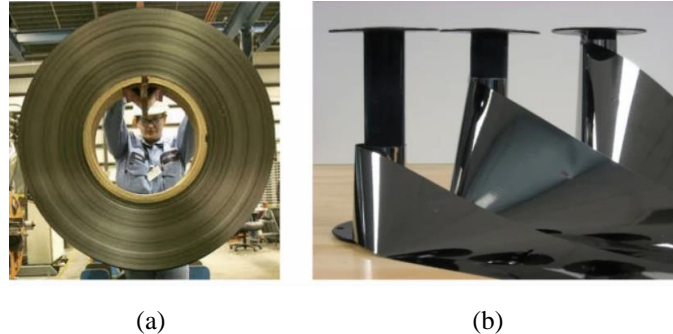


Figura 2.17. (a) Tamaño de una bobina de cinta amorfa y (b) acabado final de la cinta fabricada mediante melt spinning.

Las condiciones de trabajo son comunes en la mayoría de los equipos. El metal fundido es alimentado a la rueda a través del *crucible*, donde la boquilla presenta una pequeña abertura en forma de ranura o agujero de ancho (A), distanciada de la rueda una longitud (D). El material fundido es eyectado por sobrepresión (ΔP) con gas inerte (generalmente argón). Es importante ejercer la misma presión sobre el fundido para generar el mismo efecto sobre el material durante toda la experiencia. La relación $A/D > 1$ mantiene el fundido en la región situada entre el *crucible* y la rueda por la tensión superficial del fundido. Cuando existe un buen contacto entre el fundido y la rueda, el

material se enfría rápidamente produciéndose la solidificación (velocidad promedio de solidificación) v , al estar girando a gran velocidad la rueda el material se elimina continuamente de la zona de deposición o contacto. Los espesores de la cinta están estrechamente relacionados con los parámetros A , D , ΔP y la velocidad de la rueda (V). En la Figura 2.18 se muestra esquemáticamente el proceso de amorfización por *melt spinning* y las variables involucradas.

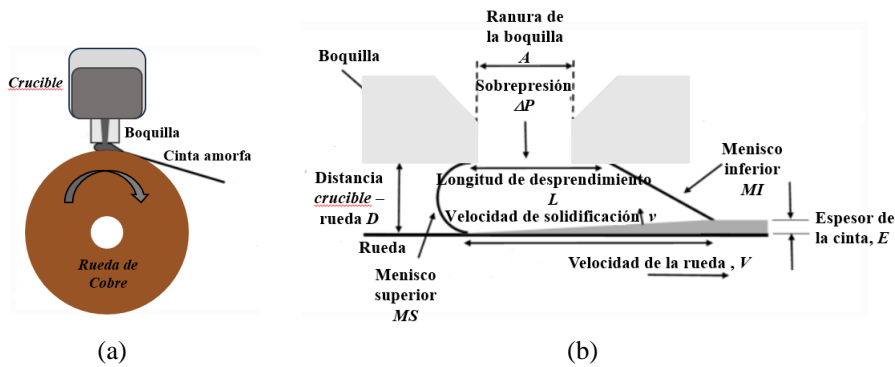


Figura 2.18. Proceso de fabricación de sólidos amorfos por melt spinning: (a) esquema y (b) detalle del proceso de solidificación del material.

El proceso puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua. De forma discontinua el material se introduce en el *crucible* y es presurizado con gas inerte, compensando en todo momento la presión en el *crucible* por el descenso de la altura del material fundido y así mantener constante el valor de ΔP hasta verter todo el contenido del *crucible* y poder obtener las mismas cualidades en todo el material solidificado. En cambio, si se procede de forma continua, el proceso debe llevarse en dos etapas, fundido del material en horno y alimentación continua del *crucible*. Al ser la altura del fundido en el *crucible* constante ΔP se mantiene constante.

Inicialmente las ruedas se fabricaban de cobre – berilio por la combinación de alta conductividad y dureza, estas fueron descatalogadas por la toxicidad del berilio. El material de la rueda más utilizado es el cobre debido a su alta conductividad. Las ruedas de cobre están dotadas de refrigeración interna para favorecer el proceso y evitar los problemas derivados del calentamiento de la rueda y su entorno sobre el material obtenido.

Un parámetro que aún no se ha tenido en cuenta y afecta en gran medida a la calidad de las cintas fabricadas, es la limpieza de la rueda. En los procedimientos en

discontinuo simplemente asegurando una buena limpieza de la cámara y la rueda para eliminar restos de material y óxidos es suficiente, el problema estriba cuando el procedimiento se produce de forma continua dónde pueden producirse defectos en las cintas por deposiciones de partículas indeseables.

Por otro lado, los *crucibles* usualmente son fabricados de cuarzo, nitruro de boro, grafito u otras cerámicas, por su elevada resistencia a altas temperaturas.

Para la formación de cintas, amorfas o cristalinas, es necesario conocer los límites de procesado de las variables involucradas en el proceso, A , D , ΔP , L , MI , MS , V y v . Por ejemplo, si ΔP es inferior a la óptima el material solidificará en el interior del *crucible*, si la velocidad de la rueda es menor a la óptima la cinta no tendrá el carácter estructural esperado y si es demasiado rápida impiden la solidificación. Por ello es necesario conocer los límites de operabilidad para obtener resultados óptimos. Cabe destacar que estos límites sólo indican los parámetros para fabricar metales sólidos en forma de cintas continuas con espesores micrométricos, pero no indican el estado estructural del material fabricado.

En la mayoría de los casos los defectos en las cintas fabricadas tienen su origen en la rueda, por la vibración y expansión térmica que se produce durante el proceso de solidificación y a la fluidodinámica del fundido al entrar en contacto con la rueda. Por ello es importante controlar estos parámetros para evitar defectos en las cintas producidas.

- Proyección de gotas de líquido muy finas sobre una superficie fría. Mediante centrifugación o proyección bajo un chorro de gas se consigue la formación de las gotas. El material producido mediante esta técnica posee la particularidad de obtener el sólido amorfo o nanocristalino en forma de polvo muy fino, debido a que la proyección del metal fundido sobre la superficie en forma de gotas muy finas solidifica de forma casi instantánea.

- Condensación de vapor. Este procedimiento se lleva a cabo en vacío con **vapor producido por evaporación térmica**, y que se deposita sobre la superficie fría formando el sólido amorfo. Las velocidades de enfriamiento son muy elevadas en torno a $10^9 - 10^{12}$ K/s. Se puede variar este procedimiento utilizando diferentes métodos de formación del material vaporizado, por ejemplo, con haces de electrones o bombardeo iónico (Figura 2.19).

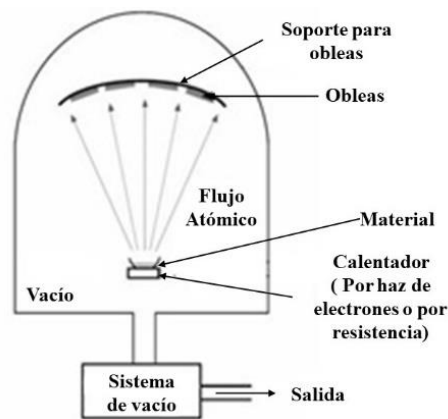


Figura 2.19. Esquema del sistema de amorfización mediante deposición física en fase vapor (PVD).

- Otra técnica de enfriamiento rápido, con velocidades de $10^{10} - 10^{12}$ K/s, es la denominada *laser glazing* o **enfriamiento por láser**. Consiste en la aplicación de un intenso pulso láser sobre el material, de tal manera que la porción del material donde incide el láser se funde. Al apagar el láser, el material contiguo sin fundir hace la labor de refrigerante, de modo que el material fundido se enfría rápidamente formando el material sólido amorfo.

- La técnica *suction casting* es utilizada para la producción de vidrios metálicos masivos (*bulk metallic glasses*, BMGs, **materiales amorfos masivos**, con espesores mayores al milímetro). La aleación se introduce en crisoles de cuarzo y se funde por inducción en una atmósfera inerte, para ser inyectada en moldes de cobre refrigerados por agua. El rápido enfriamiento da lugar a la aleación amorfa con la forma del molde utilizado (Figura 2.20).

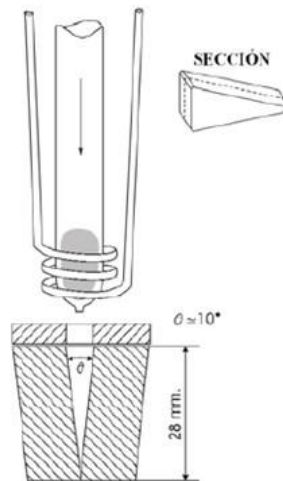


Figura 2.20. Esquema de la técnica de amorfización de metales en forma masiva denominada suction casting.

2.2.1.4.5. Otras técnicas de enfriamiento.

Existen otras técnicas de enfriamiento como el **enfriamiento en horno o el templado al aire**, y el **templado con líquidos** (*splat cooling*), que tienen velocidades de enfriamiento muy inferiores y no pueden catalogarse dentro de las técnicas de enfriamiento rápido propiamente dichas, pero pueden dar lugar a la formación de sólidos amorfos.

El fundamento del enfriamiento en horno es muy similar al utilizado en la preparación de estructuras cristalinas, con temperaturas estables y tiempos prolongados. Esta técnica sólo es aplicable para la fabricación de sólidos amorfos con una altísima capacidad de amorfización, como por ejemplo el SiO_2 , As_2S_3 o el poliestireno. El sólido amorfo se obtiene por enfriamiento lento, que se consigue apagando el horno. La velocidad de enfriamiento de este proceso se sitúa entre 10^{-4} - 10^{-1} K/s.

El templado con líquido consiste en introducir el material en baños de agua y hielo. Para la producción del sólido amorfo es necesario que el material posea una elevada capacidad de amorfización. Ejemplos de utilización de esta técnica para la obtención de aleaciones metálicas amorfas son las aleaciones metálicas de Al-Au o Pd-Ni-P. La velocidad de enfriamiento que consigue este procedimiento está alrededor de los 10^1 - 10^2 K/s.

2.2.1.5. Aleaciones amorfas base Fe.

El hierro, debido a las innumerables aplicaciones por sus propiedades mecánicas y su bajo coste, es el metal más utilizado a nivel mundial, correspondiendo un 95% de su producción a hierro cristalino.

En 1967 Duwez descubrió la primera aleación amorfa en base hierro, de composición Fe-6P-1.7C¹ [64]. El paso de los años desembocó en un periodo muy productivo en el estudio de las aleaciones metálicas amorfas, en la década de 1990. Por entonces, se sabía que la adición de elementos de varios metales de transición (como Zr, Nb, Hf o Ta), de metaloides (como B, C, P o Si) o de metales nobles (como Cu, Ag o Au), así como la diferencia de tamaños atómicos, y un valor negativo del calor de formación de la aleación, hacían mejorar las propiedades de la aleación con estructura amorfa. Las aleaciones inicialmente estudiadas fueron las denominadas **Metglass** (Fe-Si-B), **Finemet** (Fe-Si-B-Cu-M con M = Zr o Nb), **Nanoperm** (Fe-B-Cu-M con M = Zr o Nb) y **Hitperm** (Fe-Co-Zr-B). Desde su descubrimiento hasta la actualidad han ido desarrollándose mejoras en las aleaciones, cambiando condiciones de procesado y composiciones [65].

La primera aleación amorfa en base hierro ampliamente utilizada en la industria fue la denominada Metglass, de composición Fe₇₈-Si₉-B₁₃, por su bajo coste, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades magnéticas blandas. El Si y el B mejoran la GFA; porcentajes atómicos de aproximadamente un 10% de Si hacen aumentar la resistencia mecánica, y si además se añade un contenido en B en torno al 15% at., manteniéndose el contenido de Si en aproximadamente un 7.5% at., se consiguen mejores propiedades mecánicas [66].

La adición de metales nobles y de transición a la aleación Fe-Si-B dio lugar a la aleación Finemet, de composición básica Fe_{73.5}-Si_{13.5}-B₉-Nb₃-Cu₁, desarrollada por Yoshizawa et al. en 1988 [67].

La aleación amorfa Nanoperm, de composición Fe-Zr-B (5 a 7 % at. Zr y 2 a 6 % at. B) fue introducida en 1990 por Suzuki et al. [68], con una mejor estabilidad de la fase

¹ Se emplearán en el texto dos nomenclaturas para expresar composiciones de aleaciones, si las cantidades expresan porcentajes en masa se indicarán como en este caso: Fe-6P-1.7C, mientras que, si fuesen porcentajes atómicos, se expresarían por ejemplo como Fe-P₆-C_{1.7}.

amorfa que la Finemet, aunque comercialmente estuvo muy limitada por la elevada tendencia a la oxidación y las exigentes condiciones de producción requeridas.

La aleación Hitperm, de composición $\text{Fe}_{44}\text{-Co}_{44}\text{-Zr}_7\text{-Cu}_1\text{-B}_4$ se introdujo en 1999 por Willard et al. [69], con excelentes propiedades magnéticas blandas a temperaturas elevadas.

Posteriormente, Makino et al. [70] producen la aleación amorfa **Nanomet** (Fe-Si-B-P-Cu) con una alta magnetización de saturación de 1.8-1.9 T, muy cerca de los valores que poseen materiales comerciales como el acero al silicio de grano orientado, y con una pérdida energética en el núcleo extremadamente baja.

No obstante, los mayores avances logrados en la fabricación de materiales amorfos no sólo se basan en el estudio de las composiciones, sino también en el control de la microestructura alcanzada tras un recocido posterior a la amorfización, obteniéndose en el proceso unos pequeños nanocristales orientados aleatoriamente y embebidos en la matriz amorfa. Estos tratamientos térmicos pueden causar cambios de corto y/o de largo alcance en la microestructura del material. Los de corto alcance producen relajación estructural, y los de largo alcance producen la cristalización [71]. Durante el recocido a baja temperaturas se provocan cambios en propiedades físicas de la aleación tales como la fricción interna, el calor específico, viscosidad, densidad, relajación de tensiones, resistividad eléctrica y, sobre todo, caída de la plasticidad [72]. El recocido a alta temperatura conlleva la cristalización de la estructura metaestable.

Las propiedades magnéticas blandas de las aleaciones amorfas con **presencia de nanocristales** mejoran respecto a las aleaciones amorfas puras. Las propiedades de las aleaciones amorfas puras, donde no hay paredes de dominios magnéticos, pueden deteriorarse bajo la acción de altas frecuencias (10 - 1000 KHz), en cambio, la presencia de nanocristales mejora la estabilidad térmica, produce mayor magnetización y menores pérdidas en el núcleo. Flohrer et al. [73] observaron que una disminución en el tamaño de los nanocristales producía una reducción en la coercitividad del material. En estos materiales nanocristalinos, la magnetización remanente es próxima al valor de la magnetización de saturación magnética. Este comportamiento se observó en primer lugar en las aleaciones parcialmente nanocristalinas Finemet, y posteriormente para las Nanoperm y Hitperm.

La aleación Finemet se obtiene partiendo de un vidrio metálico que se somete a un tratamiento térmico de recocido a una temperatura entre 480-550 °C durante una hora. Tras el recocido, nanocristales de Fe_3Si o $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ con tamaños menores de 10 nm aparecen en la matriz amorfa Fe-Nb-B débilmente ferromagnética. El material resulta tener excelentes propiedades magnéticas blandas, con alta permeabilidad ($10^4 - 10^5$ a 1 kHz), alta magnetización de saturación, baja anisotropía magnética, baja pérdida del núcleo (0.1 - 0.2 W/kg a 60 Hz y 1 - 2 T), alta temperatura de Curie y muy baja coercitividad (<2 A/m). Estas propiedades dependen en gran medida en el tamaño medio de los nanocristales, y por tanto de la síntesis y de los parámetros del recocido [74].

La composición de la aleación Finemet puede sufrir variaciones. En general, la incorporación de un contenido relativamente bajo de B, menor del 15% at. refina el tamaño de los nanocristales mediante la estabilización de la matriz amorfa restante. Si además se añaden pequeñas cantidades de Au o Cu, se favorece la nucleación heterogénea de los nanocristales con simetría cúbica, y se limita su crecimiento con la adición de pequeñas cantidades de metales de transición, tales como el Nb, Zr o Hf, que limitan la difusión de los átomos de Fe. De este modo, durante la cristalización primaria de la aleación amorfa se evita la formación de fases intermetálicas perjudiciales, como $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, Fe_{23}B_6 , Fe_2Zr o Fe_2B . En conclusión, un contenido en B $> 20\%$ conduce a la formación de fases intermetálicas en la cristalización primaria, deteriorando las propiedades magnéticas blandas, y una gran cantidad de elementos no ferromagnéticos disminuyen la magnetización de saturación de la aleación. Por ello, siempre debe sopesarse el dilema composicional entre la GFA y las propiedades magnéticas. También debe tenerse en cuenta el alto precio del niobio, perjudicial para la comercialización al elevarse los costes de producción.

Aleaciones amorfas basadas en Fe-Co fueron desarrolladas desde 1999, tal como la aleación Hitperm. Estas composiciones logran mejoras en la magnetización de saturación, fuerza coercitiva y permeabilidad, atribuidas a la aparición de la fase $\alpha\text{-Fe-Co}$. Además, se observa que los valores de flujo magnético y permeabilidad adquieren valores más elevados que los obtenidos con las aleaciones amorfas nanocristalinas como Finemet y Nanoperm. Sus propiedades se mantienen hasta los 900 °C, mientras que las aleaciones Finemet y Nanoperm pierden sus propiedades por la cristalización de los boruros por encima de los 700 °C [75].

Para mejorar la magnetización de saturación se han desarrollado las aleaciones Fe-metaloides (B, C, P o Si), como $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ y $Fe_{80}P_{11}C_9$. Para un desarrollo industrial en aplicaciones de ingeniería, se requiere la presencia de Co y el aumento del Fe por su bajo coste y eficiencia energética durante el proceso, como en las aleaciones $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ y $Fe_{86}B_7C_7$, pero estas aleaciones son frágiles y poseen un valor bajo de la GFA. Para eliminar la fragilidad y baja GFA, a la vez que se mantiene la alta magnetización de saturación, se desarrollan las aleaciones Metglas 2605SA1 de composición $Fe_{80}Si_9B_{11}$, que además presentan alta permeabilidad y tan solo un 40% de pérdidas en el núcleo respecto al acero de calidad M3-Si. Más recientemente se ha comercializado la aleación Metglas 2605HB1, con un contenido de hierro entre el 80 - 82% atómico, resultando además unas buenas propiedades magnéticas posteriores al recocido. El inconveniente de estas aleaciones es que, al aumentar el contenido de hierro, se aumenta el contenido de Cu (el hierro suele ir acompañado de cierta cantidad de cobre), y este produce un crecimiento mayor de los nanocristales, una disminución de la GFA, mayor coercitividad y alta anisotropía magnetocristalina. El inconveniente del crecimiento de los nanocristales pueden subsanarse añadiendo pequeñas cantidades de niobio [76]. Otras composiciones estudiadas incluyen las aleaciones amorfas Fe-B-P, Fe-Si-C, Fe-Si-B-C o Fe-B-P-C-Si [77] (estas presentan muy buenas propiedades magnéticas blandas al igual que las aleaciones Fe-Si-B-Nb-Cu, Fe-Si-B-Cu o Fe-Si-B-P-Cu).

En la actualidad siguen desarrollándose nuevas tecnologías y composiciones para la mejora de estos materiales, con la inserción de un amplio abanico de elementos, como el Cr, Pr, Nd o Gd en las aleaciones de Finemet, o Zr, Nb, Ag y Cu en aleaciones Fe-B, entre otras muchas composiciones.

2.2.2. Técnicas de producción de polvos.

2.2.2.1. Técnicas de producción químicas.

Esta ruta de producción de polvos proporciona polvos con características diversas, con buen control del tamaño y forma de partículas al cambiar los parámetros del proceso. Esta ruta engloba principalmente tres métodos diferentes: la precipitación de una solución, la descomposición térmica y la reducción de óxidos, siendo esta última la más extendida para la fabricación de polvos metálicos y/o cerámicos.

2.2.2.1.1. Precipitación de una solución líquida o gaseosa.

Este método consigue producir polvo por **lixiviación de un mineral y posterior precipitación** del material a partir de la solución lixiviada. La precipitación puede realizarse a través de procesos de reducción química, electrólisis o cementación. Como ejemplo de este método de fabricación de polvo se puede nombrar el proceso Sherrit-Gordon, muy extendido en el sector minero para la separación y precipitación de Cu, Ni y Co a partir de soluciones salinas por reducción con hidrógeno, o para la obtención de polvo de Ni de alta pureza (99.8%) por precipitación de sus minerales [60]. El uso de aditivos permite controlar las etapas de nucleación y crecimiento durante el proceso de creación de las partículas, controlándose con ello su tamaño. Los tamaños de partículas obtenidos por estos procedimientos están en el rango de 1 - 100 μm y las partículas tienden a aglomerarse.

Además, este método es utilizado para la fabricación de materiales compuestos tales como carburos de tungsteno, torio o titanio. También para obtener metales reactivos como Zr y el Ti a partir de sales fundidas, que a base de cloruros se hacen reaccionar con un metal como el Mg, obteniéndose polvo con forma de esponja (Figura 2.21).

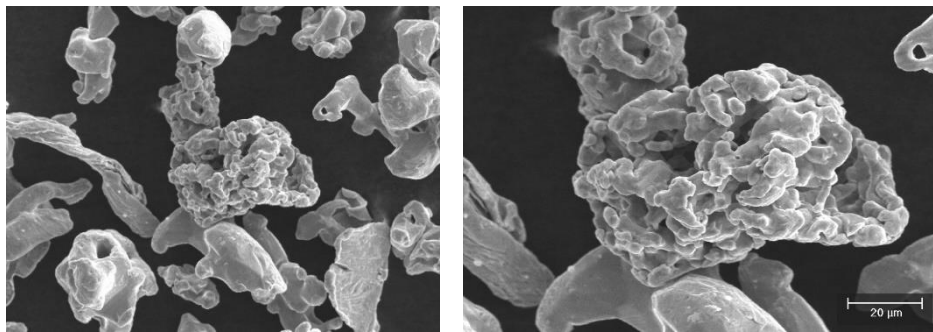


Figura 2.21. Micrografías SEM de polvo de Ti obtenido por el método de precipitación.

La formación de polvo también puede realizarse a partir de la precipitación de un gas. Los polvos se forman sin fusión ni contacto con crisoles para evitar contaminaciones, la alta pureza del polvo obtenido se consigue al realizar la destilación en fase vapor sobre una materia prima previamente purificada. Por ejemplo, el trióxido de molibdeno en fase vapor se precipita con hidrógeno puro para formar polvo de Mo, y a partir de cloruros, fluoruros u óxidos de vanadio, niobio, hafnio, tungsteno, o zirconio, se pueden fabricar polvos compuestos para revestimientos refractarios [1].

2.2.2.1.2. Descomposición térmica.

La descomposición térmica aúna dos mecanismos para la fabricación del polvo, la **formación de vapor y la condensación**. Este método es usado ampliamente para fabricar polvos de Ni (Figura 2.22).

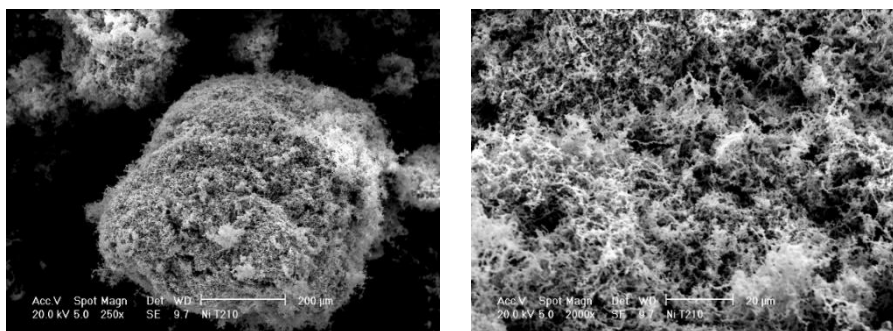


Figura 2.22. Micrografías SEM de partículas de Ni (Inco T210) fabricadas por descomposición térmica.

El Ni se hace reaccionar con monóxido de carbono para formar carbonilo de níquel gaseoso. Las moléculas formadas se enfrían para formar un líquido, que es sometido a destilación fraccionada para purificarlo. A continuación, se calienta el líquido para pasar a estado vapor, y al mismo tiempo se produce la descomposición del vapor, generándose el polvo de Ni. Las partículas generadas poseen forma irregular o redonda, son pequeñas y con una pureza cercana al 99.5% [1, 2].

El Fe, el Cu, el Cr, el Pt y el Co son buenos candidatos para la descomposición térmica de carbonilos, sin embargo, sólo el Fe es fabricado con este procedimiento, ya que todos los demás no son rentables económicamente por sus altos consumos energéticos.

2.2.2.1.3. Reducción de óxidos.

Es el método más utilizado para la **obtención de polvo de Fe**. Inicialmente la materia prima es purificada, seleccionando por separación magnética el óxido de hierro, que posteriormente se muele mecánicamente para obtener un polvo fino. La reducción del óxido se consigue mediante reacción con gases como el monóxido de carbono o el hidrógeno. La temperatura del proceso es controlada para conseguir el tamaño deseado de partículas, con un compromiso entre la velocidad de reducción y el tamaño de partícula, debido a que bajas temperaturas favorecen la formación de polvo fino, pero

disminuye la velocidad de reducción. El polvo obtenido por esta vía es esponjoso (Figura 2.23), a causa del gran cambio de volumen experimentado por los polvos durante el proceso de reducción a baja temperatura. Si se utiliza temperaturas elevadas se consiguen partículas con formas poligonales, que pueden ser molidas posteriormente para conseguir tamaños menores.

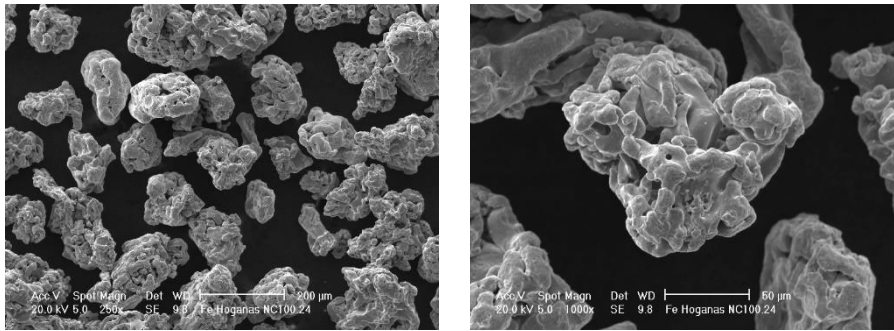


Figura 2.23. Micrografías SEM de polvo de Fe (Hoganas NC 100.24) obtenido por reducción de óxidos a baja temperatura.

2.2.2.2. Técnicas de producción físicas.

En este apartado se detallan dos técnicas ampliamente utilizadas para la producción de polvo: las técnicas electroquímicas y la atomización.

2.2.2.2.1. Técnicas de producción electroquímicas.

Esta técnica se usa principalmente para la obtención de Cu y Fe, por su alta eficiencia y pureza del polvo obtenido. Además, también se producen polvos de Ti, Co, Ni, Be o Pd, entre otros, en menores cantidades ya que existen vías con menos costes productivos y mejores eficiencias.

El proceso se produce en una **celda electrolítica** dónde el ánodo se disuelve por la acción del voltaje aplicado, y se mueve a través del electrolito hacia el cátodo donde se deposita (Figura 2.24).

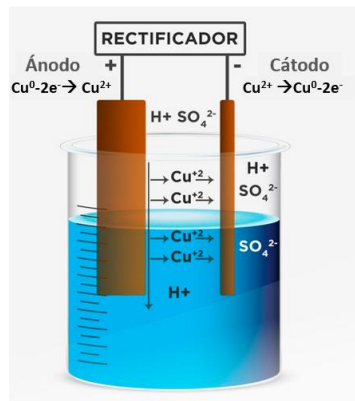


Figura 2.24. Esquema del proceso de electrólisis para la obtención de Cu.

En la Figura 2.24 se pueden observar las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar durante la producción de Cu. El electrolito de sulfatos ayuda a la purificación del Cu obtenido, que debe eliminarse del cátodo, lavarse y secarse para pasar a procesos mecánicos de molienda y convertirlo en polvo fino. Para finalizar el proceso, el polvo se somete a un tratamiento térmico de recocido para disminuir el endurecimiento producido por la etapa de molienda. El cobre depositado en el cátodo alcanza purezas de hasta el 99.998 %, y posee morfología esponjosa o dendrítica irregular (Figura 2.25).

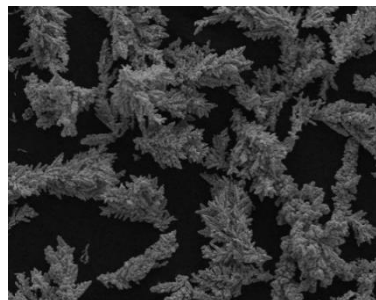


Figura 2.25. Micrografías SEM de polvo de Cu obtenido por métodos electroquímicos.

2.2.2.2.2. Atomización.

La atomización consiste en romper el **material fundido en finas gotas**, siendo la técnica más extendida para la fabricación de polvos, debido al control existente del

proceso y su aplicabilidad a diferentes materias primas (elementos, aleaciones o prealeados).

Existen diferentes procedimientos bajo el nombre de técnicas de atomización [78], como la atomización con gas, con líquido o la centrífuga, que se describen a continuación.

La **atomización con gas** usa una corriente de gas (generalmente aire, Ar, He, H₂, o N₂) a diferentes velocidades de inyección para romper en finas gotas el material fundido [79]. Aunque existen variantes, el equipo más ampliamente utilizado se ilustra en la Figura 2.26. El metal fundido se encuentra en una cámara a alta presión y es liberado hacia la cámara de atomización mantenida a presión atmosférica. El gas que se inyecta desde la cámara de alta presión se expande rápidamente en la cámara de atomización, produciendo la separación en finas gotas del metal fundido. Los polvos se recolectan en la parte baja de la cámara de atomización y se transporta hacia un ciclón donde finalmente es recogido el polvo resultante.

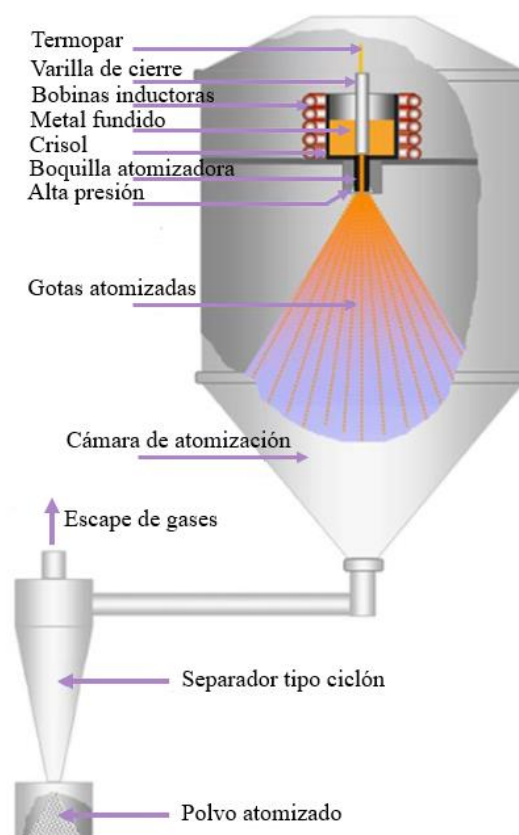


Figura 2.26. Esquema general de un atomizador de gas.

La **atomización con líquido** es la más antigua conocida y de bajo coste para la fabricación de polvos elementales y aleados cuya temperatura de fusión esté por debajo de 1600 °C. Es muy similar a la atomización con gas, pero para atomizar el material emplea agua o aceite [80]. El empleo de aceite evita los problemas de oxidación que presentaban los polvos atomizados con agua. Los primeros polvos producidos presentaban morfología irregular y superficies rugosas y oxidados, pero actualmente se han desarrollado modificaciones en las boquillas del atomizador y las presiones de salida del agua, mejorando considerablemente la calidad de los polvos obtenidos [81, 82]. En la Figura 2.27 se muestra un esquema general del atomizador con agua.

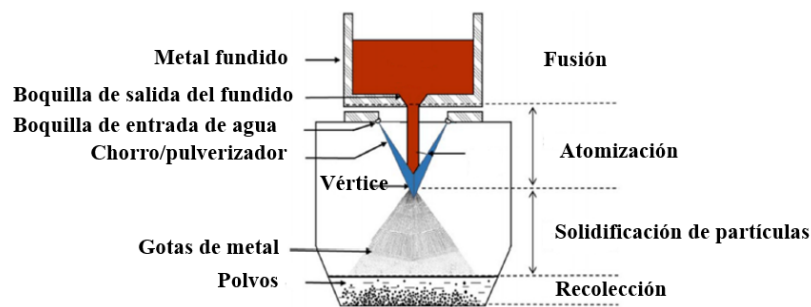


Figura 2.27. Esquema general del proceso de atomización con agua para la producción de polvos metálicos.

La **atomización centrífuga** es también conocida como atomización con disco giratorio o atomización rotativa. A diferencia de la atomización con agua, esta técnica produce polvos elementales y aleados de alta calidad. La morfología de partículas es esférica y con tamaños en el rango de 50-250 μm , características muy atractivas para la utilización en procesos pulvimetalúrgicos [83].

Generalmente, en el proceso de atomización centrífuga se vierte el material fundido verticalmente desde la parte superior hasta el centro de un disco, para formar sobre él una película de metal fundido (Figura 2.28). El material fundido se desprende del disco por la fuerza centrífuga generada al estar girando el disco a gran velocidad, comenzando la atomización.

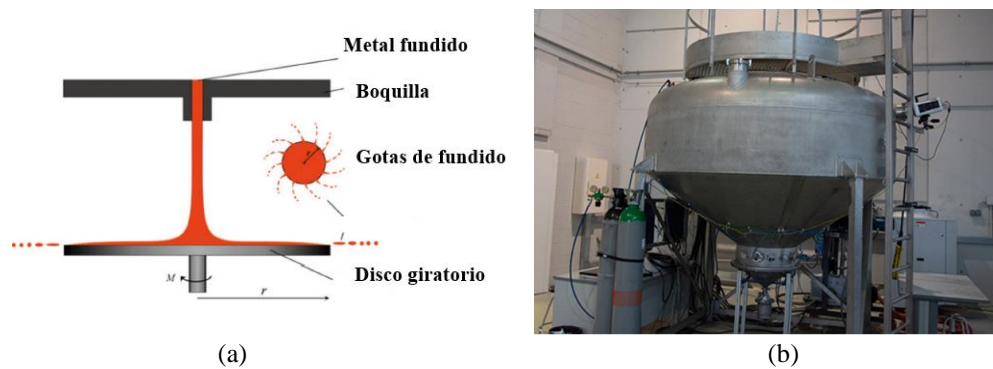


Figura 2.28. (a) Esquema general del proceso de atomización centrífuga para la producción de polvos metálicos. (b) Planta piloto de atomización centrífuga.

Las principales ventajas de esta técnica de producción son, entre otras, la velocidad de producción, el alto rendimiento, y la granulometría y forma de las partículas obtenidas. Polvos de Al, Pb, Sn, Mg, Zn, Co, Ti y aleaciones de estos se producen con esta técnica. A pesar de estas ventajas, a nivel industrial se ve desbancada por otras técnicas de atomización, por los problemas que genera el tamaño que tiene los equipos, la presolidificación del material en el disco, la dificultad de limpieza y la difícil puesta a punto de los equipos.

Existen, además, variantes de las técnicas de atomización convencionales anteriormente descritas, como, entre otras, la atomización gas-metal con boquilla tipo De Laval [84], la atomización de doble flujo gas-sólido, donde la masa fundida se rompe en pequeñas partículas para producir polvo metálico utilizando una corriente de gas que transporta partículas sólidas mezcladas con él [85], o la atomización supersónica para producir polvo metálico muy fino, que se desarrolló combinando campo eléctrico con atomización sólida, utilizando la tecnología de chorro y el efecto superficial de la carga eléctrica junto con una boquilla tipo De Laval [86].

2.2.2.3. Técnicas de producción mecánicas.

La producción de polvo a partir de un material sólido por técnicas mecánicas se puede producir por mecanismos de **trituration** por corte, impacto, rozamiento, cizallamiento y compresión, o por una combinación de estos. El impacto produce una reducción en el tamaño del material de partida por una entrega instantánea de energía, causando fracturas en el material. Por rozamiento se produce el desgaste en el material y con

ello la reducción de tamaño. La trituración produce fracturas por cizallamiento, los polvos generados son gruesos y no es utilizado en pulvimetalurgia excepto en casos especiales. El proceso de trituración también puede producirse por fuerzas de compresión, si el material es duro se romperá y no se deformará, produciendo polvos gruesos.

Dependiendo del material de partida y del tamaño de partícula deseada, se empleará un tipo u otro de molino. Hay diversos tipos, siendo los más utilizados los molinos de corte, de martillos, de bolas (planetarios o vibratorios) y de discos vibratorios.

Los procesos de molienda pueden realizarse en medio seco, húmedo o de forma criogénica. Las moliendas criogénicas y húmedas necesitan menor energía, y provocan un menor desgaste del equipo, pero pueden provocar mayor contaminación del polvo [34].

Para las vasijas de molienda y los molturadores, sean martillos, bolas o discos, se dispone generalmente de diferentes materiales, seleccionables dependiendo de la naturaleza del material a molturar. Los más comunes son el ágata, carburo de tungsteno, acero templado, acero endurecido y acero inoxidable.

En el caso de los molinos de bolas, el tamaño de las bolas es un factor importante. En algunos casos se utilizan bolas de diferentes tamaños para conseguir colisiones más eficaces, aunque por regla general se utiliza el mismo tamaño de bolas [87]. Otro importante parámetro del proceso es la relación de masas de carga/bolas, que controla el tamaño medio de los polvos obtenidos y el tiempo de molienda necesario. Debe también controlarse la carga total de molino para que la molienda sea efectiva, en cuanto a tasa de producción y tamaños medios obtenidos, generalmente el óptimo se sitúa aproximadamente en el 50% de la capacidad de la vasija.

El resto de los parámetros a controlar son la velocidad, tiempos, atmósfera, y temperatura de molienda. Todos estos parámetros dependen del polvo final que se quiera producir y del material de partida. Generalmente los procesos se realizan en atmósfera protectora con argón o helio para evitar contaminación, si bien pueden también emplearse atmósferas reactivas para modificar la composición de los polos obtenidos. La temperatura del proceso puede controlarse con refrigeración externa de la vasija si no se desean activar procesos térmicos en los polvos.

2.2.2.3.1. Molino de corte.

En el interior del molino se encuentran uniformemente distribuidas numerosas **cuchillas para cortar el material** (Figura 2.29). Es utilizado para triturar materiales blandos, semiduros, fibrosos o elásticos. Logran muestras homogéneas en un rango de partículas pequeño, pero con tamaño de partículas grande, aunque se logran granulometrías cada vez más finas. La mayoría de los equipos producen partículas en un rango de 0.1 - 20 mm con entradas de material < 60 - 80 mm. El tamaño de partículas puede controlarse mediante el control de la velocidad y del tiempo de molturación.

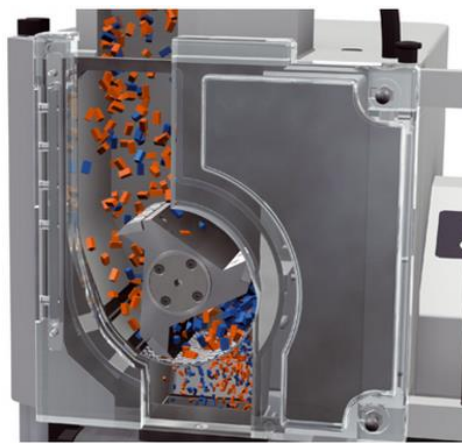


Figura 2.29. Esquema de funcionamiento de un molino de corte.

2.2.2.3.2. Molino de rotor o martillos.

Está formado por un rotor giratorio al cual se ajustan bloques de aceros que sirven de sujeción para unas **placas denominadas martillos**. En la cámara de corte hay instaladas unas placas reforzadas donde el material se golpea empujado por los martillos (Figura 2.30). El material es molturado por impacto cuando los martillos desplazan el material hacia las placas.

Estos equipos suelen tener unos tamices en la parte inferior para recolectar y separar el material por tamaños, siendo el material que no alcanza el tamaño mínimo arrastrado de nuevo por los martillos a la zona de molturación. El tamaño de partículas final puede llegar a ser < 50 μ m con entradas de material de hasta 25 mm.

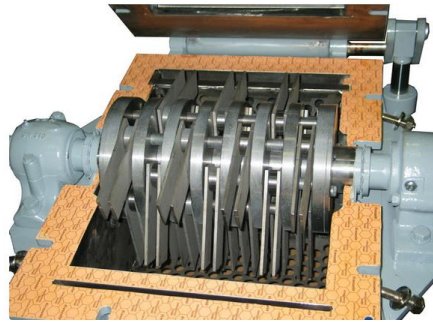


Figura 2.30. Molino de rotor o de martillo donde se observa abierta la cámara de molienda.

2.2.2.3.3. Molinos de bolas.

Debido a las numerosas opciones de configuración, los distintos tamaños de recipientes de molienda y los materiales disponibles como medios de molienda, los molinos de bolas son la primera opción para una gran variedad de aplicaciones en la molienda ultrafina de materiales duros, quebradizos o fibrosos.

Dentro de este tipo de equipos se distinguen los molinos de alta energía como el Attritor, los molinos planetarios o los molinos vibratorios.

Los **molinos de alta energía** tipo Attritor son utilizados para la producción de polvo de tamaño incluso nanométrico con tiempos de molienda relativamente cortos, con molienda continua y calentamiento insignificante por los sistemas de refrigeración que pueden llevar acoplados, incluso a temperaturas criogénicas.

La carga de material y las bolas se introducen en la cámara de molienda, donde las bolas giran alrededor del eje (Figura 2.31). En la configuración horizontal, la velocidad máxima de giro viene limitada cuando se igualan la fuerza de la gravedad y la centrífuga, ya que en esa situación no se produce molienda del material. Los materiales que moler pueden ser duros, semiduros o frágiles.

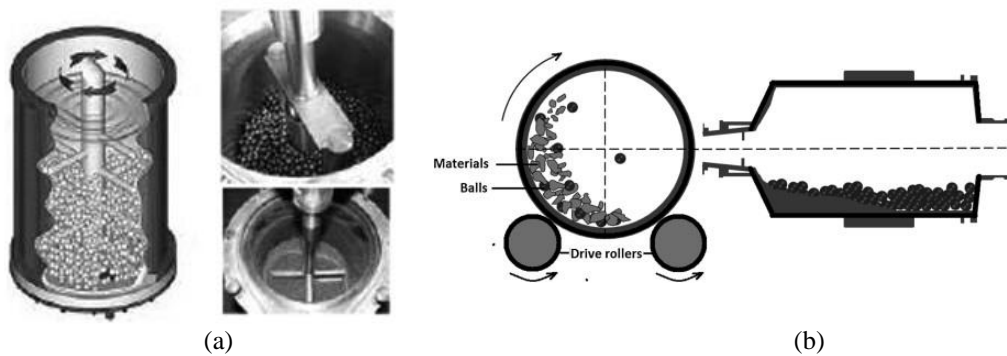


Figura 2.31. Esquema de molinos de alta energía (a) tipo Attritor vertical y (b) horizontal.

Los **molinos planetarios** deben su nombre al movimiento que describen las vasijas que contienen las bolas y el material a moler. Las estaciones de molienda se montan sobre un plato giratorio, de tal forma que las estaciones giran sobre sí mismas en sentido contrario al plato (Figura 2.32). Estos molinos permiten la molienda en vía seca y húmeda, y pueden llegar a tamaños de partícula del orden de los $0.1 \mu\text{m}$ en materiales duros, semiduros, blandos, quebradizos o fibrosos, con tiempos de molienda relativamente cortos.



Figura 2.32. Molino de bolas planetario donde se observan los distintos contenedores de polvo.

Los **molinos vibratorios** son equipos de alta energía consiguen tamaños de partículas ultrafinos por impacto y fricción debido a una agitación en las tres dimensiones del

espacio, pudiéndose realizar el proceso de molienda por vía seca, húmeda o criogénica. Pueden contener una o más estaciones de molienda (Figura 2.33). Se pueden moler materiales duros, semiduros, blandos, frágiles, elásticos o fibrosos, con granulometrías de entrada ≤ 8 mm y una salida que puede llegar hasta aproximadamente 5 μm .



Figura 2.33. Equipo de molienda de bola vibratorio con dos estaciones de molienda.

2.2.2.3.4. Molino de discos o aros vibratorios.

Estos equipos son ideales por su alta eficiencia para la pulverización rápida de materiales duros, frágiles y fibrosos. Dependiendo del material, se alcanzan tamaños de partícula entre 20 y 100 μm partiendo de hasta 15 mm, en cuestión de segundos y con gran reproducibilidad. El equipo consta de una vasija de molienda donde el mecanismo de trituración es **mediante fricción y presión** (Figura 2.34).



Figura 2.34. Molino de aros vibratorio.

2.2.3. Caracterización de polvos.

Casi cualquier material puede fabricarse en forma de polvo, no obstante, sólo algunos de ellos poseen las propiedades necesarias para su utilización en procedimientos PM con costes asumibles.

La forma, distribución de tamaños, microestructura, compresibilidad, densidad, etc., son características de gran importancia, ya que todas influyen notablemente en las diferentes etapas del procesado PM.

En la Figura 2.35 se muestran diferentes **formas de partículas**. La obtención de partículas de una u otra forma depende especialmente de la técnica empleada para su fabricación. Por ejemplo, la técnica de atomización da lugar a partículas con formas esféricas, la descomposición química produce formas aciculares, las técnicas mecánicas generalmente dan lugar a partículas con formas irregulares, y las partículas porosas se producen por reducción de óxidos entre otras. Las formas de las partículas marcan el proceso de compactación y sinterización, y por ende las características de las piezas finales.

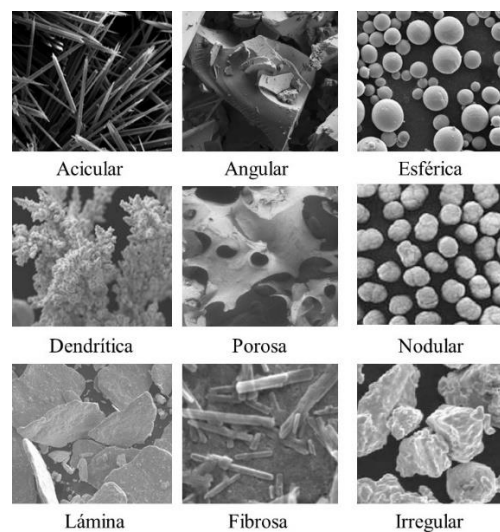


Figura 2.35. Diferentes formas de partículas obtenidas en procesos PM.

El **tamaño** de partícula alcanzado con la aplicación de las diversas técnicas de procesamiento se sitúa generalmente entre 0.1 y 1000 μm . Se pueden usar diferentes métodos para su medición, entre ellos la separación con tamices, por permeabilidad de

aire, la microscopía electrónica de barrido, o la difracción láser, siendo este último el método más utilizado para conocer la distribución y tamaño de las partículas.

La Figura 2.36 muestra los tamaños de partículas que pueden conseguirse dependiendo de la técnica de fabricación empleada.

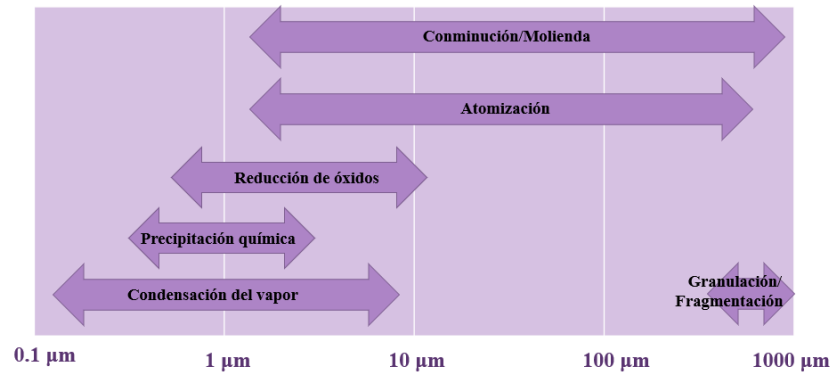


Figura 2.36. Tamaño de partícula que puede obtenerse en función de la técnica PM empleada para la fabricación de los polvos.

Las etapas de compactación y sinterización se ven favorecidas al aumentar la superficie específica de las partículas, es decir, al disminuir el tamaño de partículas y poseer formas irregulares. Estas características ofrecen compactos con mejores resistencias en verde. Sin embargo, en ocasiones es más eficaz realizar mezclas de tamaños de partículas grandes y pequeñas para rellenar los huecos entre partículas grandes y así obtener compactos más densificados.

La **compresibilidad** de un polvo, según la norma UNE-EN ISO 3252 se define cómo la capacidad del polvo a densificarse al aplicarle una presión uniaxial. La compresibilidad puede expresarse como la presión necesaria para alcanzar la densidad requerida o como la densidad obtenida a una presión dada.

La **densidad** según la norma UNE-EN ISO 3252 se define cómo la masa dividida por el volumen, el volumen también incluye el volumen de los poros en el material.

La **distribución de densidad** es según la norma UNE-EN ISO 3252 la cuantificación de cualquier variación en la densidad presente en un compacto.

2.3. CONSOLIDACIÓN DE POLVOS METÁLICOS MEDIANTE CDEC.

De entre las anteriormente comentadas técnicas de consolidación de polvos (ruta convencional, consolidación con prensas de simple o doble efecto en caliente, consolidación mediante HIP y técnicas FAST), se desarrollará en este apartado la técnica de consolidación por descarga eléctrica de condensadores o CDEC (empleada en esta Tesis), y que se encuadrada dentro de las técnicas FAST.

En el proceso de CDEC, la corriente se conduce hacia los polvos mediante electrodos altamente conductores (Figura 2.37). La acción de la presión electromagnética que se genera y, eventualmente, de la presión mecánica externa, consolidan la masa de polvos calentados por **efecto Joule**, permitiendo su deformación plástica y pudiendo llegar a densificar, todo ello a pesar de la escasa duración del proceso. La alta tensión generalmente aplicada y la notable intensidad de la corriente que atraviesa la columna de polvo permiten sinterizar/consolidar polvos muy resistivos.

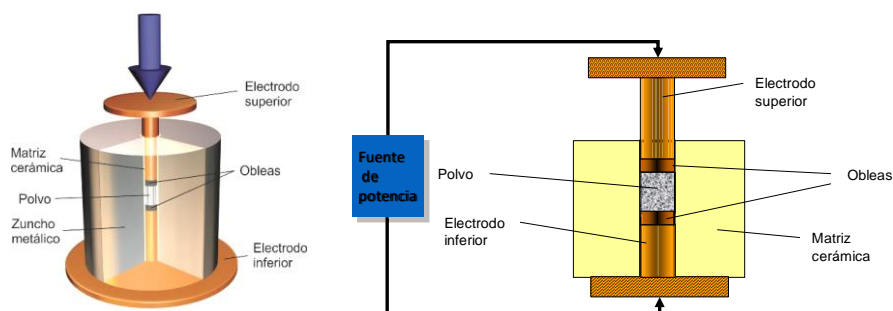


Figura 2.37. Esquemas de equipo y funcionamiento de un proceso de consolidación por corriente eléctrica.

Son varios los parámetros críticos en este proceso, por ejemplo, la **resistencia eléctrica de la columna de polvo**, que depende en gran medida de la naturaleza y el grosor de la película de óxido que recubre a las partículas que constituyen la columna de polvo. Su valor no debe superar un cierto límite para permitir el paso de la corriente con la intensidad suficiente para obtener una consolidación adecuada.

Otro parámetro que considerar es la aplicación o no de **presión externa** durante el proceso de consolidación, aunque a veces se requiere de una presión umbral para asegurar el contacto adecuado entre los electrodos y la columna de polvo, o entre las

propias partículas de polvo. Cuando no se aplica presión, la falta de energía para superar los espacios de aire puede hacer difícil la descarga, incluso produciendo chispas intensas entre las partículas y provocando la rotura de la matriz circundante [88]. Se ha corroborado matemática y experimentalmente un valor crítico superior de la amplitud de corriente, que depende de la presión mecánica externa, que provoca que la columna de polvo se desintegre mediante una explosión electrotérmica. Esto hace que las partículas del centro de la columna de polvo se desintegren como un hilo que explota, haciendo incluso que el material sea expulsado de la matriz [89, 90]. El control combinado de la presión aplicada y de la amplitud de la corriente es, por tanto, fundamental en esta técnica. Además, como consecuencia de la fricción entre los polvos y la matriz, se produce una distribución de la presión a lo largo del eje vertical [26], y en consecuencia la resistencia eléctrica varía y provoca diferencias de temperatura. Así, los puentes interparticulares formados entre las partículas no serán idénticos a lo largo de la columna de polvo.

Además, la presión, y la fricción que provoca entre las partículas, ayuda a la rotura de las **capas de óxido** que normalmente cubren las partículas de polvo [91]. También el alto voltaje y la súbita diferencia de potencial ayudan a romper las películas de óxido mediante una explosión eléctrica en los contactos entre partículas [92]. Este proceso de descascarillado disminuye la resistividad efectiva de la masa de polvo [93, 94] y permite producir un calentamiento uniforme de toda la columna de polvo por efecto Joule.

La presión es crítica en determinadas condiciones de procesamiento, ya que a presiones bajas podrían crearse canales o caminos conductores locales en la columna de polvo, que absorberían toda la energía y crearían un calentamiento no homogéneo. Por otro lado, presiones elevadas podrían hacer que los contactos entre partículas alcanzaran una temperatura baja, insuficiente para destruir las películas de óxido de la superficie de las partículas, afectando a la consolidación de la muestra [89].

El efecto de la presión externa puede comprobarse relacionándola con la energía necesaria para la consolidación de la columna de polvo. En estudios con polvos de Ti se encuentra que en ausencia de presión externa es necesario aplicar 5 kJ/g [88], mientras que con aplicación de presión externa sólo son necesarios 3.6 kJ/g [95].

Sin embargo, la consolidación puede alcanzarse sin presión externa aplicada, dada la existencia de otra fuente de presión inherente al propio proceso, la presión debida al

efecto de contracción debida al campo magnético generado cuando una corriente axial circula a través de una larga columna cilíndrica de polvo metálico. Este efecto tiende a contraer la columna radialmente. Esta presión $P(r)$ puede estimarse mediante la Ecuación 2.2 [92, 96].

$$P(r) = \frac{\mu(r_0^2 - r^2)I^2}{4\pi^2 r_0^2} \quad (2.2)$$

donde μ es la permeabilidad magnética de la columna de polvo, r_0 el radio de la columna de polvo, r la distancia radial e I la intensidad de corriente. Considerando que la región de contacto entre partículas esféricas es aproximadamente una décima parte del diámetro de las partículas, y que las partículas se apilan de forma lineal con un solo punto de contacto, se calcularon presiones de 69 y 156 MPa en el centro de una columna de polvo de 3.7 mm de diámetro para partículas de polvo de Ni de 38 y 180 μm cuando se consolida con 6 kV y se alcanza una intensidad de corriente máxima de 12 kA. Sin embargo, como se indica en el estudio original, este cálculo debe ser corregido del apilamiento simple de partículas estudiado al apilamiento real de partículas, lo que reduce estos valores de presión a aproximadamente una novena parte de los valores anteriores [92]. Además de este estudio, se han realizado cálculos de las presiones alcanzadas en diferentes materiales, por ejemplo, presiones de hasta 37 - 38 MPa para polvos de Ti [97] y Ti-6Al-4V [98] en columna de 4 mm de diámetro y una energía de entrada de 2.86 kJ/g; o hasta 522 MPa para polvos de Ti-6Al-4V y 2.5 kJ/g apilados de forma lineal en una columna de 3.3 mm de diámetro [99]. Incluso se han calculado presiones mucho mayores, de hasta 2900 MPa en polvos de Ti-Si_{37.5} apilados de forma lineal cuando se procesan con 15.29 kJ/g [100]. La presión siempre disminuye a 0 MPa en la periferia de la masa de polvos.

En todo caso, si los parámetros del proceso no generan suficiente presión, y en ausencia de presión externa aplicada, el resultado serán partículas débilmente unidas que podrían desprenderse fácilmente del compacto.

Otro parámetro a tener en cuenta es la **temperatura alcanzada en los contactos** entre partículas de polvo. La estimación de la temperatura alcanzada en los polvos por CDEC puede realizarse en función del calor específico del polvo y la potencia de entrada, calculada esta integrando la corriente y la tensión durante la descarga. En

estudios con polvos de Ni, la temperatura en los contactos de partículas de 100 μm de diámetro y con 0.3 μm de espesor de óxido, cuando se procesan con 0.125 kJ/g se estima en 12400 °C [92]. En estudios con polvo de Ti y con diferentes condiciones de procesamiento se llega a temperaturas de hasta 4925 °C [97]. Estas temperaturas son suficientes para asegurar la formación de cuellos entre las diferentes partículas, incluso con bajas presiones externas dónde sólo se garantiza que las partículas estén en contacto. Cabe señalar que estos valores estimados parecen muy superiores a las temperaturas reales que deben alcanzarse en los contactos entre partículas sin que éstas se desintegren.

Se han desarrollado modelos más complejos utilizando el método de los elementos finitos (FEM) implementado en el software Comsol Multiphysics, lo que permite predecir con más precisión parámetros del proceso como la temperatura [98 - 100]. La estrategia seguida en estos trabajos considera la columna de polvo como un medio continuo con una cierta porosidad, cuyas propiedades se calculan mediante una regla de la mezcla de los polvos elementales individuales que constituyen el material. Así, los distintos parámetros se actualizan continuamente en función de los nuevos valores de temperatura y densidad, obteniéndose la evolución del sistema. El proceso se ha simulado, por ejemplo, para polvos de Cu [101] y para una mezcla de polvos de Cu y diamante AM [102]. Como se muestra en la Figura 2.38, los resultados para este último sistema procesado con una energía de entrada de 4.12 kJ y 125 MPa, muestran una temperatura máxima de 1350 °C alcanzada en el núcleo del compacto, con una velocidad de calentamiento de $5 \cdot 10^4$ K/s y una velocidad de enfriamiento de $1.5 \cdot 10^4$ K/s. La densificación depende de los parámetros de procesamiento, alcanzando una densidad relativa máxima del 93.3%.

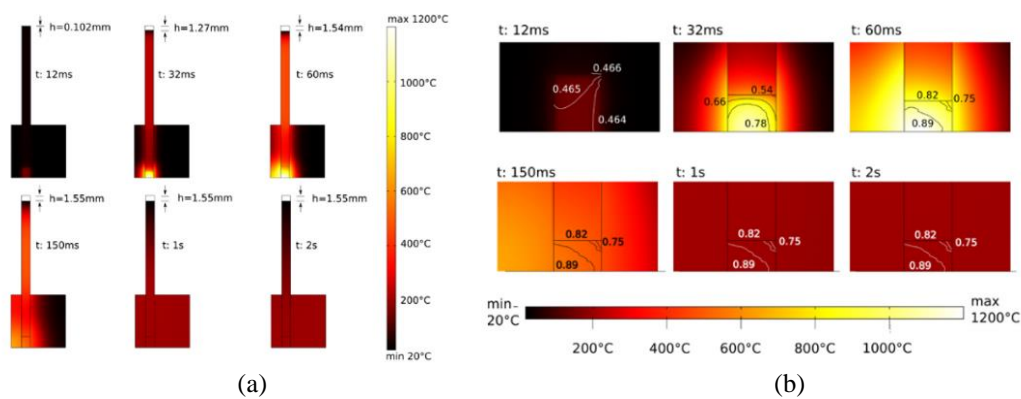


Figura 2.38. Simulación por el método de elementos finitos (FEM) del proceso de CDEC de una pieza cilíndrica hueca. Valores de temperatura, contracción y densificación para diferentes tiempos durante el procesamiento de polvos de Cu-diamante: (a) vista general; (b) detalle de la zona cercana a los polvos.

Se ha realizado otras mediciones experimentales de temperatura alcanzadas en procesos de CDEC con un pirómetro de dos colores en polvos de Ti [103]. Las temperaturas medidas alcanzaron 5600 - 5800 °C, con una velocidad de calentamiento de $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^5$ K/s.

Con el tiempo se han ido desarrollando modificaciones de la técnica, consistentes, por ejemplo, en la combinación de un único impulso corto de corriente eléctrica sincronizado con un impulso mecánico [104], transfiriéndose la energía tras alcanzar un nivel de presión predeterminado. La principal diferencia con la CDEC es que el impulso eléctrico es generado por una batería de condensadores de alta tensión y transformada en una descarga electromagnética de alta corriente y baja tensión. Además, se han desarrollado dispositivos de atmósfera controlada, denominándose la técnica sinterización por descarga eléctrica ambiental [105].

Por otro lado, la descarga de condensadores en la que se basa la técnica de CDEC también se aplica a otros fines. La molienda mecánica asistida por descarga eléctrica [106] aplica corrientes en el rango de los kV para sintetizar polvos de óxidos complejos en poco tiempo. Se han estudiado las transformaciones microestructurales inducidas por pulsos de corriente eléctrica de alta densidad, incluyendo la formación de nanoestructuras de grano ultrafino durante procesos de recristalización, la formación de microestructuras orientadas y la segregación de inclusiones [107]. Tensiones residuales han sido también eliminadas mediante corriente eléctrica [108]. Por último,

descargas repetidas de bajo voltaje también pueden aplicarse con la idea inicial de consolidar materiales [11, 109].

2.3.1. Etapas del proceso de CDEC.

Se han definido tres o cuatro etapas en el proceso de CDEC. Estas etapas han sido identificadas en función de la evolución de la resistencia eléctrica de los polvos durante el procesado del material. Davies y Al-Hassani concluyeron que la técnica de CDEC se divide en **cuatro etapas** [110], que Kim et al. [92] redefinieron posteriormente. Los cálculos de la presión de contracción provocada por la descarga entre los contactos de las partículas arrojan un valor de 7.7 MPa para partículas de Ni, lo que no es suficiente para romper las capas de óxido en la primera etapa de la descarga. No obstante, después de algunos microsegundos las capas de óxido pueden llegar a romperse. Se estimó a continuación el aumento de temperatura en el contacto de las partículas y la cantidad de Ni bajo el óxido que podría sublimarse por el aumento de temperatura. Esto produce un cambio de volumen, creando fuerzas explosivas que actúan hacia el exterior contra las películas de óxido, eliminándolas y posiblemente fundiéndolas. Esta rotura física de la capa de óxido constituye la etapa II y da lugar a una reducción de la resistencia de la columna de polvo. A continuación, se forman cuellos con ayuda de las presiones de contracción, en una tercera etapa, y el crecimiento de los cuellos y la disipación del calor, hasta alcanzar los últimos 60 μ s de todo el proceso, respectivamente, constituye la etapa cuarta.

Más recientemente, se han definido **tres etapas** principales [97]. En la primera etapa, algunas veces considerada como dos diferentes, y con una duración de unos 10-15 μ s para los polvos de Ti estudiados, la resistencia disminuye rápidamente debido a la rotura de la capa de óxido que rodea las partículas de polvo (Figura 2.39), formándose caminos conductores en la columna de polvo. En la segunda etapa, de 100 - 130 μ s, se forman cuellos entre las partículas de polvo, que incluso crecen bajo el efecto de la presión de contracción del material. La resistencia en esta etapa disminuye lentamente. En condiciones adecuadas esta segunda etapa podría caracterizarse por la formación de una columna de líquido. En la tercera etapa, de unos 10 μ s de duración, de nuevo con una rápida caída de la resistencia, la densificación es promovida por las fuerzas de contracción desde el centro hacia la periferia de la columna de polvo. La formación de

un sólido a partir de una columna líquida explicaría esta disminución de la resistencia en este caso. Además, una cuarta etapa final tiene lugar cuando los elementos de la atmósfera se difunden o son absorbidos, dando lugar a procesos de oxidación, nitruración o carburación, que aumentan la resistencia del polvo sinterizado. El efecto de la presión externa aplicada debe considerarse, si es el caso, en cada una de estas etapas.

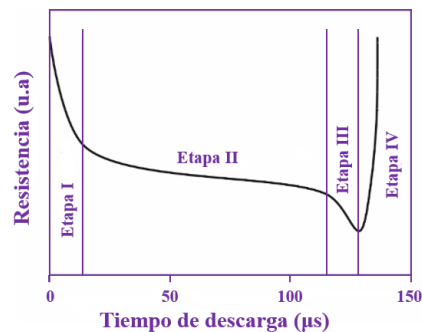


Figura 2.39. Evolución de la resistencia eléctrica de la columna de polvo durante las etapas definidas en el proceso de CDEC.

La duración de las distintas etapas y la duración total del proceso dependen de los parámetros y las condiciones particulares del proceso. Por ejemplo, se estimaron tiempos de descarga de 86, 124 y 153 μs para polvos de Ti y capacidades de 150, 300 y 450 μF [97].

2.3.2. Influencia de la capa superficial de óxido de las partículas.

Un parámetro fundamental en los procesos de CDEC es el grosor de la capa de óxido que rodea a las partículas, siendo perjudicial tanto capas muy gruesas como muy finas. Sin el óxido que rodea a las partículas no se genera suficiente calor local, lo que debilita la unión entre partículas y la resistencia mecánica. En el caso de capas gruesas, la descomposición no puede completarse, dificultando la formación del cuello y dando lugar a fibras o canales fundidos aislados. La Figura 2.40a muestra el efecto del aumento del grosor del óxido en polvos de acero reducidos con hidrogeno por diferentes tiempos [90, 111]. Una vez que el óxido es más grueso que el valor límite, la consolidación no se completa. Las zonas de fuera de estos canales contienen

partículas no soldadas entre sí, lo que reduce la resistencia mecánica. Así, una vez superado un espesor crítico de óxido, la consolidación no es posible ni siquiera aumentando la tensión de descarga, que sólo aumenta el espesor de los canales fundidos. Por otro lado, para un voltaje constante, una mayor capacidad también conduce a canales más gruesos, pero no a un mayor número de estos.

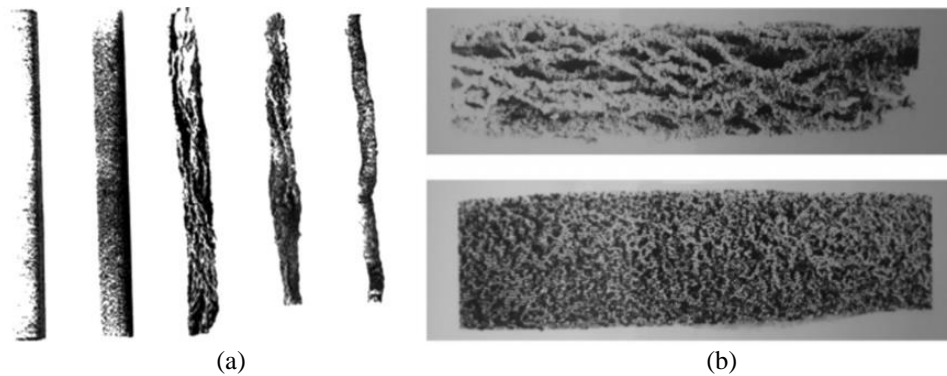


Figura 2.40. Efecto de las condiciones de procesamiento sobre la CDEC: (a) polvos de acero procesados de forma similar con diferentes espesores de óxido (mayores de izquierda a derecha); (b) polvos similares procesados con 1.85 kV (arriba) y 5 kV (abajo).

Para espesores de óxido por debajo del límite crítico, el aumento de la tensión de descarga produce fibras más numerosas, como se muestra en la Figura 2.40b.

La tensión de ruptura en partículas ligeramente oxidadas depende del grosor del óxido, por ejemplo, el aumento artificial del espesor de la capa de óxido de 0.5 a 3 μm en partículas con un tamaño medio de 110 μm de polvo de acero, aumenta la tensión de ruptura de 2 a 5 kV [111].

La CDEC parece estar más influenciada por la tensión de descarga que por la capacidad del condensador. Podría decirse que, para un nivel de energía particular, un alto voltaje y una baja capacidad podrían ayudar a crear una distribución uniforme de la densidad de corriente, dando lugar a la aparición de un mayor número de canales de corriente [90].

También se han ensayado descargas repetidas en la misma columna de polvo, comprobándose que la densificación no aumenta. Una vez formados los canales para la corriente, la resistencia de la columna disminuye y la muestra se comporta como un conductor, sin ningún efecto térmico [88]. Sin embargo, un aumento gradual del voltaje en diferentes pulsos produce cuellos más grandes entre las partículas y

materiales más resistentes [112]. Además, en esta Tesis se ha realizado un estudio de consolidación de polvo de Fe mediante CDEC con descargas repetidas, observándose para una baja presión externa aplicada (200 MPa) una densificación en el material con las repetidas descargas [11].

2.3.3. Evolución histórica de la técnica de CDEC.

Los primeros trabajos datan de 1976, realizados por investigadores de Manchester y Cambridge (Reino Unido) [96]. Estos estudios, comenzados por Clyens et al., continuaron hasta 1993 [110, 113] y desde entonces hasta 2004 Can et al. continuaron su estudio en Turquía [114]. Al mismo tiempo, en 1988 Darvizeh et al. comenzaron en Irán investigaciones con esta técnica [115], que continúan actualmente [90, 111].

Incitados por las anteriores investigaciones, en Kyoto (Japón) comenzaron a estudiar esta técnica entre 1993 y 1994 [116] y en Ichikawa y Kure (Japón) entre 1996 y 1998 [117, 118].

En Kentucky (EE.UU.), Okazaki inició junto a sus colaboradores el estudio de esta técnica en 1988 [92], que continuó hasta el año 2000 [119]. Posteriormente, algunos de sus colaboradores como Reucroft, continuaron sus trabajos desde 2006 [120] hasta 2015 [97]. En 1991 Okazaki colaboró con Lee [121], de Corea del Sur, abriendo camino al estudio de esta técnica por otros investigadores de su país desde 1999 [99] hasta la actualidad [122]. Investigadores coreanos de Seúl, Busan, Gyeongju, Daejeon, Sejong, Gwangju, Kyungju, Incheon, Cheonan, Iksan o Goyang han participado activamente en estos trabajos.

La técnica también ha empezado a estudiarse en otros lugares del mundo. Se realizan estudios en Mumbai (India) desde el año 2000, principalmente con descargas de baja tensión [88], o en Kharagpur (India) entre el año 2007 y 2008 [123, 124]. Desde el año 2000 [125] al 2015 [107] se desarrollaron investigaciones en Shenyang (China). Recientemente, investigadores de Pekín y Chegdu han empezado a usar esta técnica [108, 126]. En Changhua y Hsinchu (Taiwán) se realizaron estudios con descargas de bajo voltaje hace algunos años [127].

La antigua Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) es el lugar donde más se han estudiado las técnicas de sinterización eléctrica. También investigaron las

posibilidades con la técnica de CDEC. Los trabajos realizados en Mykolaiv, Nikolaev y Kiev (Ucrania) tratan sobre la consolidación de material [128], y principalmente con las descargas en suspensiones partícula-fluido y su efecto sobre las partículas de polvo, todos ellos entre 2011 y 2017 [129, 130]. No obstante, en lo que respecta a la consolidación de polvos, la investigación más amplia se ha llevado a cabo en Rusia. Los trabajos relativos a la sinterización eléctrica se desarrollan en Moscú desde 1976 [131], continuando desde hace 15 años con el uso de condensadores de alto voltaje [132] que aún siguen en curso [133]. Los trabajos de Minsk (Bielorrusia) se elaboraron desde 2004 [134] hasta 2017 [135].

En Europa, investigadores de Turín y Florencia (Italia) llevan trabajando en sinterización eléctrica desde 2008 [95, 136], más concretamente en CDEC, la variante que permite el uso de bajo voltaje en polvos. Además, también se ha trabajado en Clare (Irlanda) [137] y desde 2004 en Bochum (Alemania) [138, 139].

2.3.4. Equipos utilizados en la CDEC.

La característica principal de los equipos utilizados es el uso de una **batería de condensadores** para almacenar la energía necesaria para sinterizar los polvos. La idea es elevar la potencia del proceso hasta límites que no pueden alcanzarse utilizando directamente la red eléctrica. Por otro lado, para aumentar la energía almacenada E , se puede modificar la capacidad C o la tensión de carga V , siendo el efecto del cambio mayor en la tensión que en la capacidad tal como expresa la Ecuación 2.3.

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (2.3)$$

En general, se usan **equipos fabricados a medida** en los que el circuito eléctrico y la electrónica de control suelen adaptarse a prensas comerciales hidráulicas o neumáticas. De hecho, el único requisito entre ambas partes es asegurar el aislamiento adecuado que garantice el paso de la corriente a través del polvo en el interior de la matriz, evitando fugas de corriente. Las configuraciones más extendidas se muestran en la Figura 2.41.

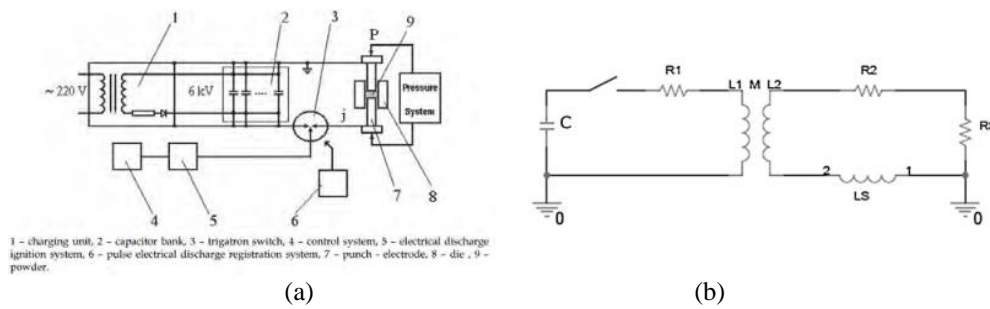


Figura 2.41. Esquemas de las configuraciones de equipos usados para experiencias de CDEC: (a) descarga directa y (b) descarga tras el uso de un transformador de corriente.

Como se muestra en la Figura 2.41, la idea inicial era descargar directamente sobre los polvos desde una batería de condensadores cargada a la tensión deseada mediante un transformador de corriente. El circuito eléctrico puede representarse mediante un circuito en serie resistor-inductor-condensador (RLC), cuya ecuación diferencial de segundo orden característica viene dada por la Ecuación 2.4.

$$L \cdot \frac{d^2 I}{dt^2} + R \cdot \frac{dI}{dt} + \left(\frac{dR}{dt} + \frac{1}{C} \right) \cdot I = 0 \quad (2.4)$$

Esta ecuación puede obtenerse diferenciando el balance de tensiones del circuito RLC con respecto al tiempo, considerando la inductancia L y la capacidad C como valores constantes [96].

La solución para la Ecuación 2.4 con resistencia variable R no es inmediata. Para una R determinada, la función de intensidad de corriente en el momento en que el circuito está cerrado conduce a diferentes formas dependiendo de los valores de R , L y C . Estas soluciones corresponden a los casos sobreamortiguado, críticamente amortiguado y subamortiguado, cuyas formas típicas se muestran en la Figura 2.42. Los resultados concuerdan con los registros de los impulsos de corriente que se realizan realmente con una bobina Rogowski.

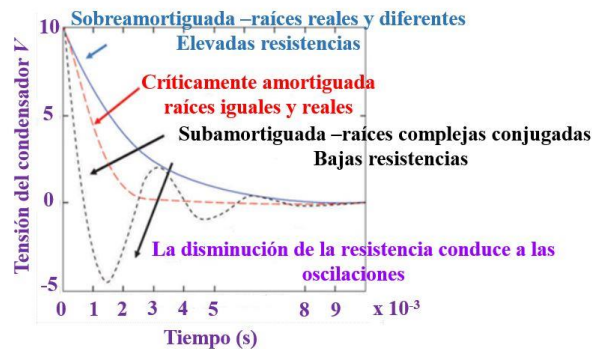


Figura 2.42. Forma de onda de corriente típica para los casos de funciones de intensidad con amortiguación insuficiente, amortiguación crítica y amortiguación excesiva en el proceso CDEC.

Posteriormente aparecieron otras configuraciones, con el uso de dos circuitos de potencia [140] que permitían una alta potencia con bajos voltajes en el compacto de polvo (Figura 2.41). El circuito posee baja tensión y alta corriente (en el circuito secundario) a partir de alta tensión y baja corriente (almacenada en condensadores en el circuito primario). El impulso eléctrico y la aplicación de presión se sincronizan para actuar conjuntamente en el momento deseado. Esta técnica se conoce como o sinterización por electroforja (SEF) [141, 142]. Esta configuración limita las descargas y la formación de plasma local durante el proceso, y puede utilizar interruptores basados en dispositivos de estado sólido en lugar de ignitrones (válvulas de vacío), aumentando la fiabilidad del equipo [143]. Cabe destacar que el desarrollo de la electrónica de potencia en los últimos años permite utilizar un esquema de descarga directa con el uso de dispositivos de estado sólido.

Como se ha comentado, la mayoría de los investigadores han optado por equipos a medida, sin embargo, se pueden utilizar equipos comerciales consistentes en unidades industriales de soldadura por descarga de condensador, como los suministrados por Manfred Schlemmer GmbH en Alemania [144], por Maggi Welding SPA [145], por la empresa italiana EPoS [146], o por la empresa Potok LCC, Rostov-on-Don, Rusia, con tensiones y presiones aplicadas de hasta 6 kV y 300 MPa [147].

2.3.5. Materiales procesados mediante CDEC.

El Fe puro es un material muy conocido en la sinterización tradicional y, por tanto, un buen candidato para ser utilizado en cualquier estudio inicial sobre nuevas técnicas de sinterización. Así, los estudios iniciales desarrollados en el Reino Unido sobre CDEC se llevaron a cabo con hierro [96, 148], en Japón tras ser molido mecánicamente [116], así como en Italia [143], Rusia [89, 149] y en Irán [90]. El efecto de las descargas eléctricas en suspensiones de partículas de Fe se estudió en Ucrania [150]. Acero al carbono fue procesado en el Reino Unido [115, 151], filtros porosos de acero inoxidable fabricados en Turquía [114], acero trabajado en frío resistente al desgaste procesado en Alemania [144], aceros rápidos AISI M2 [143] y acero Fe-Cr-Mo [152] en Italia, acero para altas temperaturas [89] y acero 13Cr-2Mo reforzado por dispersión de óxidos en Rusia [153], acero para tuberías en China [108] y acero M84 en Irán [90, 111].

En Alemania se estudiaron mezclas de polvos como Fe-TiC (Ferro-Titanit Nikro128) [154], Fe-diamante en Irlanda [137], y Fe-20TiC mezclado con polvos de diamante [129], o Fe-20Ti-5B₄C [150] en Ucrania.

Aprovechando la elevada rapidez de esta técnica, se comenzó a considerar la posibilidad de perseverar las estructuras de partida. Los primeros estudios se desarrollaron en Japón [117], donde se consolidaron tiras de aleaciones magnéticas blandas amorfas Fe₇₈-Si₉-B₁₃. La escasa influencia del proceso en la microestructura también se estudió en polvos AM de Fe-1.5Mo [155] o AISI M2 [104] en Italia, e incluso la posibilidad de refinar la microestructura de aceros de bajo contenido en carbono a partir de granos gruesos, en China [156].

Además, desde los comienzos de la técnica CDEC, se estudiaron aleaciones de Al. Las investigaciones llevadas a cabo en EE. UU., incluyeron la consolidación de la aleación Al-11Fe-1V [92], así como aleaciones de Al de alta resistencia de composición Al-5Ni-2Cu-1.4Ti-0.4Zr-0.2Mm, tanto comerciales como obtenidas tras aleación mecánica de polvos elementales [157]. El objetivo era obtener estructuras amorfas o intermetálicos finos térmicamente estables con baja difusividad en Al [119]. Aplicaciones más recientes de CDEC a polvos de Al incluyen, por ejemplo, la investigación en China con polvos de Al-12Si [126].

En cuanto a los materiales en base Ti, el procesado de Ti puro se estudió en India [88], Italia [95], y específicamente para implantes médicos, en Corea [97, 105, 120, 158, 159] y Bielorrusia [160]. En este último grupo de investigación también ha estudiado la aleación Ti-6Al-4V, inicialmente investigada en EE.UU. [92, 99, 121], y más ampliamente en Corea [98, 161 – 167]. Además, polvos AM Ti-Si_{37.5} [100, 168], polvos mezclados Ti-Si_{37.5} [169], Ti-Al₂₅ [169, 170], Ti-Zr₂₈-Ni₂₀ [171], o mezclas Ti-TiC [122], también han sido investigados en Corea.

Polvo de Ni puro ha sido procesado en el Reino Unido [110] y en Estados Unidos [92]. También se ha utilizado Ni en Italia [143] e Irán [90]. Las aleaciones Ni-Ti se han estudiado en Italia [172, 173].

En cuanto al Cu, el Cu puro se ha estudiado en Irán [111] y en Italia [143, 174], habiéndose simulado el comportamiento teórico en Italia [101]. Los estudios realizados en China se centraron en las aleaciones Cu-Zn y en la formación de nano fases tras la CDEC [125]. Recientemente, la aleación eutéctica Cu-14.5Ag-6Sn-1.5Ni se ha empleado en estudios sobre los efectos de los parámetros del proceso en Irán [90], y la aleación Cu-15Sn en Italia [136]. La aleación de cobre-diamante se ha simulado teóricamente durante la CDEC y se han estudiado experimentalmente en Italia [102], y la aleación Cu-TiB₂ en Rusia [175]. En Corea también se han consolidado polvos amorfos de Cu-Zr₂₂-Ti₁₈-Ni₆ [176, 177].

En China [178 – 180] y Rusia [181] se ha estudiado el procesamiento de metales duros con polvos de WC-Co. Además, los polvos de WC-TiC-Co se estudiaron en Italia [182]. Se han procesado polvos de W puro en Corea [176], aleaciones como W-6.93Ni-3.12Fe en Rusia [133], y se han fabricado compuestos Fe-W con gradientes funcionales en Alemania [139]. Las suspensiones de WCCo-diamante se trataron mediante descargas eléctricas en Ucrania [129].

Por último, otras composiciones incluyen el estudio de polvos elementales de Sn y Zn en la India [88], polvos de Au [141] y polvos de Mo [143] en Italia. Otros estudios incluyen aleaciones amorfas base de Co en Japón [118], aleaciones de Ag-Ni en Taiwán [127], la aleación Zr-1Nb [183] y nitruro de uranio [147] en Rusia, o polvos Nd-Fe-B para su utilización en la fabricación de imanes permanentes en Alemania [184]. Los polvos nanocristalinos AM Nb-23Al se estudiaron en los EE. UU. [119, 185]. Polvo de diamante [186] y las suspensiones de polvo de B₄C [130] se han procesado por impulsos eléctricos en Ucrania.

2.3.6. Condiciones de consolidación mediante CDEC.

Los parámetros de control más relevantes en la técnica de CDEC son quizás los de naturaleza eléctrica, aunque la presión externa aplicada también es un parámetro de control que puede afectar mucho a los resultados del proceso. La naturaleza de la matriz, punzones y obleas, entre otros factores, tampoco pueden obviarse.

En cuanto a los parámetros eléctricos, resulta de vital importancia alcanzar un nivel de energía mínimo para consolidar los polvos, aunque no sólo la energía total afecta a los resultados, sino que se pueden obtener resultados diferentes para la misma energía total dependiendo de la capacidad y la tensión.

En la Tabla 2.1 se indican los rangos habituales de energía, capacidades y tensiones aplicadas para consolidar polvos. La energía almacenada es bastante diferente para los distintos materiales y condiciones, oscilando entre unos 0.5 y más de 50 kJ, y un valor medio del orden de 6 kJ. El rango de valores por unidad de masa es más estrecho, de aproximadamente 0.5 a 20 kJ/g, con un valor medio de unos 3 kJ/g. Esta energía se alcanza utilizando capacidades de unos cientos de μF , aunque alcanzan hasta 7500 μF , y tensiones de unos pocos kV, alcanzando valores de hasta 13.5 kV. La presión externa aplicada oscila entre la necesaria para garantizar un buen contacto entre el electrodo y los polvos, hasta valores de cientos de MPa. Por último, el proceso suele estudiarse con matrices cilíndricas de 3 a 19 mm de diámetro. Sin embargo, no existen rangos de valores claros para composiciones concretas, lo que significa que las condiciones experimentales óptimas deben alcanzarse probando el material estudiado.

Tabla 2.1. Parámetros representativos del proceso de CDEC utilizados por diferentes investigadores: masa m , capacidad C , voltaje V , energía o energía específica E , densidad de corriente o intensidad de pico J , y presión externa P . Los valores en cursiva se han calculado a partir de otros valores de la tabla.

Material	m , g	C , μF	V , kV	E , kJ (kJ/g)	J , kA/mm ² (kA)	P , MPa	Matriz	Ref.
Fe		79.8	3-12	0.36-5.75	0.23-0.98	0	Pyrex, \varnothing 5.5-15 mm	[96]
Fe	9.4			<75(<7.98)	1.56-2.34	106-282	Mullita, \varnothing 9 mm	[187]
Fe		5.32-79.8	1.2-13.5	<i>0.05-1.2</i>			Pyrex	[90]
Fe-1,5Mo	2			(1.3-3.4)		250	Grafito, \varnothing 10 mm	[155]
Fe-TiC		3840	0.05	16-48				[154]
Acero		74.5	7	<i>1.83</i>			\varnothing 7.4 mm	[152]
Acero				(0.4-1.5)		50-300	Grafito, \varnothing 10 mm	[104]
Acero	5		1.5-4.4		0.75-2.85	170-270	\varnothing 10 mm	[187]
Acero	10	7500	0.024	<40(<4)			Si_3N_4 , \varnothing 10 mm	[144]
Acero, Cu		<79.8	12	<5.75	0.16-0.58		Pyrex, \varnothing 7.6 mm	[111]
Cu	2			(3.1)		300	\varnothing 10 mm	[185]
Cu-diamante		5720	1.2	4.12	(68)	125	\varnothing_{ext} 11 mm \varnothing_{int} 6 mm	[102]
Cu-Zr-Ti-N; W	0.45	450	0.7-1.5; 2.4-2.8	0.1-0.5(<i>0.22-1.11</i>); 1.25-1.75(<i>2.8-3.9</i>)		0	Cuarzo, \varnothing 3-4 mm	[176]
Ti	0.7	300	3.2	<i>1.5(2.14)</i>		7.8	Cuarzo, \varnothing 4 mm	[105]
Ti	0.7	150-450	3,2	<i>0.75-2(1.07-2.86)</i>	(13.5)	7.8	Cuarzo, \varnothing 4 mm	[120]
Ti	0.7	300	2,6	<i>1(1.43)</i>		7.8	Cuarzo, \varnothing 4 mm	[159]
Ti	0.7	150-450	3,2	<i>0.75-2(1.07-2.86)</i>	149-276(12-20.8)	7.8	Cuarzo, \varnothing 4 mm	[97]
Ti; Sn; Zn	1-2	25;000;200	0.7-0.4; 10	(<i>0.9-2.04</i>); (5)		70-710; 0	Alúmina, \varnothing 6.2 mm	[88]
Ti; Nb; Ta		<1800	1-5.9	<i>0.9-31.3</i>		0-30		[160]
Ti-6Al-4V		480-720		1.5-2.5			\varnothing 3.3 mm	[163]
Ti-6Al-4V		480	2.5	1.5			\varnothing 3.3 mm	[162]
Ti-6Al-4V	0.7	300	2.6	<i>1(1.43)</i>		7.8	Cuarzo, \varnothing 4 mm	[164]

2. Bases teóricas

Ti-6Al-4V	0.7	150-450	1.8-5.2	0.75-2 (1.07-2.86)	(17.5)	7.8	Cuarzo, Ø 4 mm	[98]
Ti-6Al-4V	0.7	150-450	1.8-5.2	0.75-2 (1.07-2.86)	(21)	7.8	Pyrex, Ø 4 mm	[98]
Ti-6Al-4V	1	240-720		(1-2.5)		0	Pyrex, Ø 3.3 mm	[121]
Ti-6Al-4V	1	240	2-4.6	(0.5-2.5)	(10.1-23.6)	0	Pyrex, Ø 3.3 mm	[99]
Ti ₃ Al	0.3	450	1.5-2.6	0.5-1.5 (1.67-5)		0	Cuarzo, Ø 4 mm	[97]
Ti ₅ Si ₃	0.4	450	5.58-5.96	7;8 (17.5; 20)	(58.4-60.8)		Cuarzo, Ø 4 mm	[168]
Ti ₅ Si ₃	0.34	300	4.1-5.8	2.5-5 (7.35-15.29)	434-631(33.6-48.8)		Cuarzo, Ø 4 mm	[100]
Ti-Zr-Ni	0.45	450	1.6-2.2	0.57-1.1 (1.27; 2.44)			Cuarzo, Ø 4 mm	[171]
Ti-TiC	0.7	300	3.16-4.08	1.5-2.5 (2.14-3.57)			Cuarzo, Ø 4 mm	[122]
Ni	4	240	2.9-5	1-3 (0.25-0.75)	4950 (12)	0	Pyrex, Ø 6 mm	[92]
Ni-Ti				(1.5-2.8)		155-360	Ø 10 mm	[172, 173]
Al-12Si	0.7	90	6;6,6;7	(2.31); (2,8); (3.15)		550	Baquelita, Ø 8 mm	[126]
Aleación Al	2	500	4-5.5	(2-3.8)		<450	Cerámica, 50 x 8 mm ²	[157]
Nb-Al	7.3	500	3.8-5.4	(0.5-1)		<450	Alúmina, 50 x 8 mm ²	[188]
Nb-Al, Al al.	7;5	1000	3.75-5.3;5-6	(1-2); (2.5-3.6)		500; 1170	Cerámica, 50 x 8 mm ² ; Ø 8 mm	[119]
Zr-1Nb		6000	<6	<108	1.6-3.5	0-400	Ø 13.7 mm	[183]
WC-10Co	2.5	360	6,5	(3)		300		[179]
WC-10Co		360			1.5-2.4	300	Ø 5.5 mm	[180]
WC-20Co		6000	<6	<108	0.75-1	120-300	Cerámica, Ø 10 mm	[181]
WC-11Co; W-Ni-Fe	1	360	4.8-6	(4.15-6.48)	1.8-2.8	300	Ø 5.5 mm	[178]
UN			2-3			160-210		[147]
Nb-Fe-B	10			40-72 (4-7.2)		176-388	Si ₃ N ₄ , Ø 19 mm	[184]

2.3.7. Materiales base Fe procesados por CDEC.

Los primeros ensayos con materiales en base Fe procesados con la técnica de CDEC se realizaron en el Reino Unido, con la idea de producir barras metálicas de hierro que se prensarían posteriormente en matrices para aumentar su densidad [97]. Se aplicó la externa necesaria para tener un buen contacto entre los electrodos y la columna de polvo; no obstante, el efecto de contracción provocado por la descarga produjo un aumento de densidad de hasta el 20%, alcanzando una densidad relativa del 59% en un tiempo de aproximadamente 50 μ s. Se comprobó que condiciones extremas, es decir, densidades de corriente superiores a 125 kA/cm², provocaban la explosión de la columna de polvo. Sin embargo, este valor ha sido superado posteriormente con polvos de Fe por otros investigadores, alcanzando por ejemplo 234 kA/cm² [187]. Dependiendo de la presión externa aplicada y de la energía fijada en la batería de condensadores, el proceso puede hacer que parte del polvo alcance valores críticos de viscosidad, siendo expulsado de la matriz aparentemente en estado líquido e incluso provocar la rotura de la matriz [143]. Se ha demostrado [89] que existe una dependencia según una ley potencial entre la presión aplicada y la conductividad eléctrica de la columna de polvo de Fe, lo que sin duda afecta a este comportamiento.

Los estudios iniciales [96] también incluían el efecto de la resistencia eléctrica de los polvos, sin tener en cuenta la influencia de la presión externa aplicada, sino directamente causada por la capa de óxido que recubren las partículas (de hecho, se realizaron experimentos con diferentes partículas de polvo para comprobar el efecto de los óxidos, presentes en mayor cantidad en las partículas pequeñas). Se comprobó que la corriente que circulaba a través de los polvos más pequeños era menor. También se comprobó que al aumentar la longitud de la columna de polvo aumenta la resistencia, y por tanto la corriente que pasa a través de los polvos disminuye, y la densidad alcanzada disminuye. El aumento de la sección de la columna de polvo no afectó necesariamente a la densidad, ya que a pesar de que la resistencia disminuía, la densidad de corriente era menor.

En cuanto a la distribución de la densidad, se observó un cierto aumento cerca de los electrodos, atribuido a una mayor temperatura combinada con el efecto del campo magnético [96]. Años después, la mayor porosidad cerca de la superficie fue corroborada por los mismos autores [189] atribuyendo este hecho al mayor efecto de

contracción del material en el centro de la muestra. Un comportamiento similar ha sido descrito, con mayor porosidad en toda la periferia de la muestra, basándose en mediciones de microdureza en piezas de acero [104]. Igualmente, para experimentos realizados con alta intensidad y bajo voltaje en polvos de acero [144], se describe una densificación desde el centro a la periferia del compacto. En este último estudio, se ha encontrado que, al sinterizar polvos de diferente composición, se alcanza una microestructura con densidad relativa superior al 99 % pero las superficies de fractura mostraban una adherencia débil entre las partículas de polvos diferentes (Figura 2.43). Las diferentes resistencias son responsables de encontrar un comportamiento de fractura dúctil del acero 1.8905 y ningún fallo en los granos de polvo de acero 1.2380. También se observa que las partículas de polvo de diferente composición no se sinterizan correctamente.

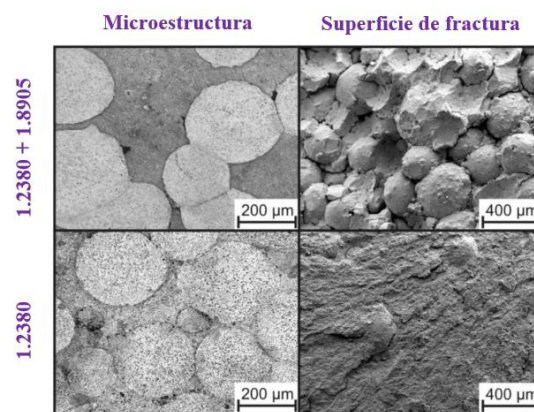


Figura 2.43. Comparación de la microestructura y de la superficie de fractura de la mezcla 1.2380/1.8905 y del acero 1.2380 puro, consolidado mediante CDEC a 7500 μ F y 24 V.

No obstante, esta técnica puede producir, en condiciones adecuadas, muestras relativamente homogéneas. En la zona uniformemente consolidada y para energías de consolidación elevadas, los poros residuales tienden a ser esféricos, de tamaño uniforme y localizados en tres puntos de unión [104]. La presión externa es un parámetro clave para controlar la resistencia eléctrica del compacto, el proceso de densificación y el tamaño y distribución de los poros, mientras que la energía de descarga controla la eliminación del óxido en los contactos entre partículas y el crecimiento del grano [104]. Para descargas de alta intensidad y bajo voltaje [144], también se ha encontrado que los cuellos entre partículas se hacen más grandes y la densidad aumenta con la energía de descarga, llenándose los poros con material

fundido de los límites de las partículas, y que es posible alcanzar piezas totalmente densas.

La influencia de las condiciones de procesamiento mediante SEF se ha estudiado en la aleación Fe-1.5Cr-0.2Mo, en particular se variaron el voltaje y la presión para estudiar la energía liberada, las propiedades mecánicas como la resistencia a la rotura transversal y la dureza Vickers [152]. Se utilizaron energías de 1.25 y 2.1 kJ/g, y presiones de 245 y 185 MPa en probetas cilíndricas y rectangulares, respectivamente. Se realizó un análisis estadístico detallado para optimizar los parámetros de procesamiento. La densidad y las propiedades mecánicas aumentaron al incrementar la energía cargada en las baterías de los condensadores, reduciendo la distancia entre electrodos y disminuyendo la presión antes de la descarga. La resistencia con los parámetros optimizados alcanza los 1800 MPa, con superficies de fractura formadas por hoyuelos distribuidos homogéneamente por toda la superficie, sin que se reconozcan rastros de las partículas iniciales en la superficie de fractura.

Dado que uno de los principales atractivos de esta técnica es el brevísimo periodo de calentamiento, los primeros estudios ya se centraban en preservar el tamaño de grano del material tras el proceso de CDEC del material. Así, se ensayaron polvos de Fe molidos mecánicamente [116], conservando un tamaño de 50 nm tras la consolidación por CDEC. Estudios recientes también han profundizado en esta idea. Polvos AM de AISI M2 se consolidaron después de prensarlos a 200 - 300 MPa con energías de 0.9 a 1.5 kJ/g [104]. En condiciones óptimas de procesamiento, 300 MPa y 1.2 kJ/g, el tamaño de grano final fue de 10 nm, con una dureza de 712 HV y una densidad de 7.72 g/cm³ (densidad relativa del 95%); alcanzando 1.5 kJ/g aumentó el tamaño de grano a más de 100 nm, aumentando también la densidad hasta 8.1 g/cm³ (99.75% de densidad relativa), pero disminuyendo la dureza hasta 516 HV. La microestructura alcanzada consistía en ferrita y carburos. Los carburos grandes y complejos estaban presentes tanto en el polvo inicial como en las muestras consolidadas, y también se encontraron carburos muy finos, de unos 10 - 15 nm, más pequeños que los que suelen encontrarse en los aceros M2 procesados de forma convencional, con una distribución homogénea en la matriz (Figura 2.44). También se han procesado polvos ultrafinos molidos con bolas (96 h en un molino planetario de bolas y un tamaño inicial de grano de 17 ± 2 nm) de aleación Fe-1.5Mo, con presión externa aplicada de 250 MPa y 3.1 kJ/g (energías inferiores a 1.25 kJ/g no sinterizaron estos polvos). Estas condiciones

permitieron alcanzar una densidad del 97.5% y un tamaño de grano final de 330 nm [104].

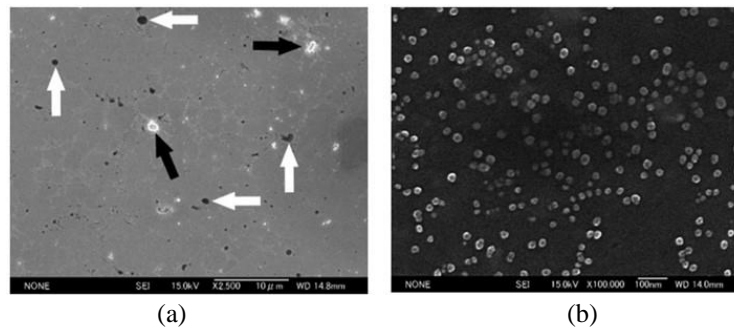


Figura 2.44. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras de CDEC sinterizadas con 300 MPa y 1.5 kJ/g que muestran la matriz ferrítica y los carburos M₆C: (a) flechas negras que señalan los carburos grandes y complejos (M₆C con Fe, W, Cr, Mo y V) de 0.5 - 1.5 μ m y flechas blancas que señalan los poros residuales; (b) carburos extremadamente finos (10 - 15 nm) homogéneamente dispersos en la matriz ferrítica.

Una situación extrema en la idea de preservar una microestructura concreta tras la consolidación consiste en trabajar con materiales amorfos. Así, cintas amorfas de Fe-Si₉-B₁₃ se unieron mediante CDEC [117], alcanzando densidades relativas entre el 93 y el 98%. Dependiendo de la energía de descarga, se puede mantener la estructura amorfa. Para 0.6 kJ/g, la interfaz parcialmente fundida entre las cintas seguía manteniendo la estructura amorfa, como se comprobó mediante TEM, y se observa el patrón típico de estructuras amorfas en la superficie de la fractura por tracción. Sin embargo, para energías superiores a 1.5 kJ/g, la estructura de la región fundida empieza a cambiar a cristalina, con la aparición de fases metaestables. Para 2.0 kJ/g se observa claramente una superficie de fractura por tracción frágil. Como era de esperar las propiedades magnéticas se deterioran para energías de entrada superiores a 1.5 kJ/g.

El procesamiento de otros materiales a base de Fe mediante CDEC incluye el trabajo con aceros reforzados con dispersión de óxidos (ODS) con micro o nanopartículas, con elevadas propiedades de fluencia y posible uso para aplicaciones nucleares [153]. En particular, escamas de material ferrítico/martensítico Fe-13Cr-2Mo especial para reactores se molieron para obtener un polvo de unas 400 μ m, y después se mezclaron y AM con polvo de Y₂O₃ de unos 50 nm. La CDEC permite obtener una microestructura homogénea en compactos de alta densidad con bajo crecimiento de grano y sin transformaciones térmicas de fase, por tanto, con propiedades mecánicas

adecuadas. Se obtuvieron muestras con una densidad relativa del 90 al 97.5%, con mejores resultados al aplicar la presión adecuada para obtener buenos contactos entre partículas sin disminuir la resistividad en exceso, permitiendo así una mejor sinterización. Se comprobó que 200 MPa y 4,2 kV eran las mejores condiciones de procesado, dando como resultado una corriente de unos 270 kA/cm², una microdureza de unos 650 HV y una densidad relativa del 97.5% para un 0.3% en peso de Y₂O₃. La microdureza resultó en algunos casos algo mayor en la periferia de la probeta, lo que se atribuye a un mayor grado de deformación plástica y a mayores velocidades de calentamiento y enfriamiento que pueden provocar la aparición de una estructura martensítica.

Otro material a base de Fe procesado por CDEC consiste en el reciclado de las costosas virutas del mecanizado de Ferro-Titanit® recocido, compuesto por una matriz metálica y aproximadamente 50% vol. de monocarburos de Ti duros. Este material se utiliza para aplicaciones de resistencia al desgaste y a la corrosión. Las virutas pueden convertirse en un material masivo mediante CDEC (Figura 2.45). La microestructura resultante consiste en con un tamaño de aproximadamente 2 μm y una dureza similar a la del material original [154].

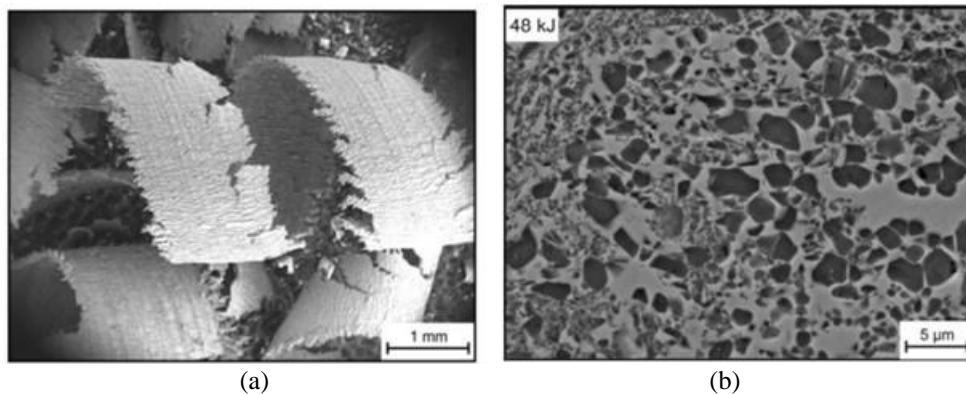


Figura 2.45. Ferro-Titanio utilizado en las experiencias: a) virutas obtenidas tras el mecanizado de piezas b) microestructura de las virutas consolidadas por CDEC.

Herramientas de corte fabricadas con Fe-diamante han sido procesadas por SEF [137]. Polvos de Fe se alearon con 0.8 % en peso de C para mejorar sus propiedades, y se mezclaron con diamante al 16% vol. Para consolidar los polvos se aplicó un pulso de energía de 1.9 kJ/g a 198 MPa, seguido de un segundo pulso a 2.2 kJ/g. Se puede conseguir una alta densificación repitiendo los pulsos de sinterización, lo que permite

utilizar menos fuerza y energía. Se midió una densidad relativa media de aproximadamente el 95%. Las pruebas de corte se realizaron en granito a una profundidad de corte de 1 cm y una velocidad del cabezal de 400 cm/min. Los resultados muestran que las piezas fabricadas por SEF pueden igualar los resultados obtenidos con una hoja de sierra convencional prensada en caliente de alta calidad en términos de vida de corte.

Sin embargo, no sólo se ha perseguido mantener una microestructura final tras el procesado, sino también disminuir el tamaño de grano en la producción masiva de piezas. Así pues, pueden utilizarse electropulsos para preparar muestras de grano ultrafino a partir de materiales de grano grueso. Utilizando la transformación de fase en estado sólido de ferrita a austenita, se trataron aceros de bajo contenido en carbono con densidad de corriente, calentamiento y velocidad de enfriamiento controladas [150]. Se confirmó que el tamaño de grano final disminuye para mayores densidades de corriente y velocidades de calentamiento, obteniéndose un material libre de porosidad y sin contaminación ni microdeformaciones destacables, lo que se traduce en un gran aumento de la resistencia a la tracción y una ductilidad que no disminuye con respecto al material original de grano grueso.

Otra aplicación de la CDEC, ensayada en acero para tuberías X80 austenizado y templado en agua, consistió en reducir la tensión residual en la tubería mediante descargas eléctricas [108]. La martensita dio lugar a tensiones de transición de fase, y la diferente velocidad de enfriamiento a diferentes profundidades, a tensiones térmicas, con un resultado global de tensión de tracción en la superficie y tensión de compresión en el núcleo. La idea de aplicar CDEC se basa en el efecto electroplástico que permite reducir las tensiones del proceso de conformado del metal. Los resultados mostraron que para una densidad de corriente de 5562 kA/mm^2 , la tensión residual se eliminó en más del 80%.

Por último, otras aplicaciones de la CDEC consisten en el tratamiento de suspensiones de polvo con la idea de reducir el tamaño de las partículas. Se estudiaron suspensiones de agua y de queroseno con polvos de Fe-20TiC [129] y mezclas de polvo Fe-20Ti-5B₄C [151]. La presión en el canal de paso de la corriente eléctrica genera ondas de choque que superan la resistencia a la tracción de las partículas de polvo, rompiéndolas. Las descargas de 200 kJ/dm^3 para la suspensión en queroseno redujeron el tamaño medio de las partículas a unos $50 \text{ }\mu\text{m}$, un tercio del tamaño original, dando

como resultado una mezcla de partículas angulares finas y gruesas. Aumentar la energía a 600 kJ/dm^3 dio lugar a una disminución del tamaño a casi una centésima parte, hasta $1.5 \mu\text{m}$. Los efectos de la suspensión de queroseno fueron mayores en la microestructura de los polvos, dando lugar a formas aciculares debido a un mayor contenido de carbono por la descomposición de moléculas de hidrocarburo.

Por último, polvos de Fe se utilizaron para modelar matemáticamente el proceso de CDEC [113, 152]. Mejoras de este modelo contrastado también con polvos de Fe puede encontrarse en estudios más recientes, por ejemplo, [187].

2.4. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES AMORFAS.

Las aleaciones metálicas amorfas poseen diferentes propiedades que las aleaciones cristalinas convencionales, dando lugar a un amplio abanico de posibilidades de uso. Se han desarrollado innovadoras aleaciones que otorgan importantes beneficios en numerosos sectores, como el deportivo, industrial, aeroespacial, militar, de la medicina, joyero, automovilístico, etc.

2.4.1. Propiedades mecánicas.

Los materiales metálicos amorfos poseen propiedades mecánicas únicas, lo que los convierte en buenos candidatos para fines estructurales. Generalmente, **los BMGs pueden triplicar el valor de la resistencia a la tracción de una aleación convencional**. Además, su comportamiento viscoplástico en la región de líquido subenfriado da lugar a deformaciones que superan el 20000%, pudiendo por ello obtenerse piezas con un acabado perfecto, evitándose las pérdidas del material y la generación de residuos por el mecanizado posterior. Su límite elástico llega a una deformación en torno al 2%, frente a aproximadamente el 0.65% para las aleaciones convencionales. Las diferencias estriban en la capacidad que poseen los BMGs para almacenar energía elástica en el mínimo volumen posible, lo que vendría caracterizado por el cociente entre el límite elástico y el módulo de Young.

En la Tabla 2.2. se muestran algunas propiedades mecánicas significativas de BMGs y aleaciones convencionales. En la Figura 2.46 se comparan gráficamente propiedades

de algunas aleaciones convencionales con aleaciones metálicas amorfas. Aquellas aleaciones que se encuentran por encima de la línea discontinua roja son las que presentan mejores propiedades para uso estructural. Entre las aleaciones comparadas destacan aleaciones amorfas base Fe, Ti o Zr, sobresaliendo para las BMGs los elevados límites elásticos y falta de deformación plástica, es decir, su alta rigidez.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas de diferentes aceros comerciales amorfos y cristalinos.

COMPOSICIÓN	Microdureza Vickers, HV	Módulo elástico (GPa)	Tensión de fractura (MPa)
$[(\text{Fe}_{0.5}\text{-Co}_{0.5})_{0.75}(\text{B}_{0.2}\text{-Si}_{0.05})]_{96}\text{-Nb}_4$	1250	210	4210
$(\text{Fe}_{71.2}\text{-B}_{24}\text{-Y}_{4.8})_{96}\text{-Nb}_4$	1120	195	4000
$\text{Fe}_{48}\text{-Cr}_{15}\text{-Mo}_{14}\text{-C}_{15}\text{-Er}_2\text{-B}_6$	1300	200	4000
Acero inoxidable 316LVM		187	800
Acero inoxidable 304	129	200	505
Acero AISI 6150	384	205	1240
Acero inoxidable austenítico 201		197	1276

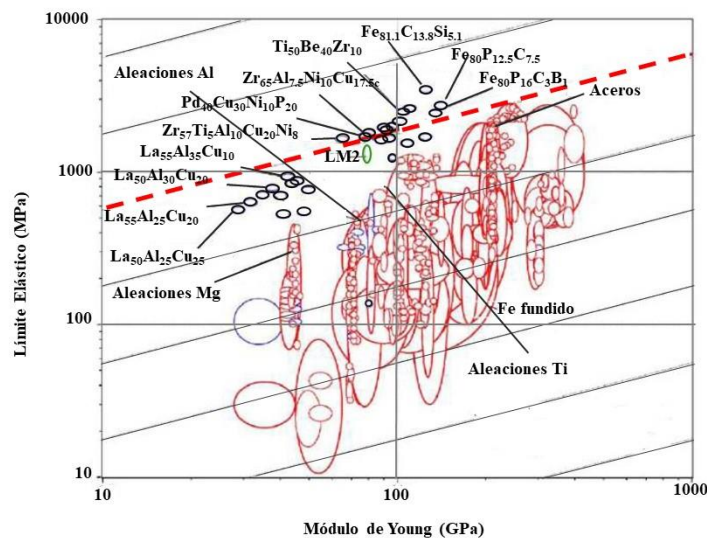


Figura 2.46. Comparativa del comportamiento elástico entre aleaciones metálicas amorfas y aleaciones convencionales.

Como ejemplos de uso, dentro del mundo deportivo, en 1996 surgen los primeros palos de golf diseñados con este tipo de materiales [190]. Por su gran resistencia, la transferencia de energía de impacto se hace más eficiente desde el palo a la bola. Con la introducción del titanio amorfo el 99% de la energía de impacto es transferida a la bola, frente a las de titanio cristalino con un 70%, y un 60% para el acero. En el año

2003 se fabrican raquetas de tenis [191] (Figura 2.47) con aleaciones amorfas en cuatro áreas del marco de las raquetas, lo que permite una transferencia más efectiva de la energía de impacto a la pelota. Los metales amorfos también se usan en la fabricación de bates de béisbol de alto rendimiento, en armas de caza, pesca, ciclismo, etc.



Figura 2.47. Raqueta de tenis diseñada con una aleación amorfa.

Se utilizan también materiales amorfos en aplicaciones militares, para miniaturizar componentes [192]. Se utilizan en componentes electrónicos, elementos de fijación en aviones, cubiertas, y también en municiones perforantes utilizadas contra vehículos blindados [193].

En la industria aeronáutica [194] se requieren materiales con alta resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo a los que se les somete durante el vuelo. Además, la reducción de peso asociada permite abaratar costes en combustible y aumentar la carga útil de las aeronaves. Para este fin, se ha investigado diferentes BMGs como aleaciones base Zr como el Vit1 o Vit105, base cobre como $\text{Cu}_{60}\text{-Zr}_{33}\text{-Ti}_7$, $\text{Cu}_{47.5}\text{-Zr}_{47.5}\text{-Al}_5$, base aluminio como $\text{Al}_{86}\text{-Ni}_7\text{-Y}_{4.5}\text{-Co}_1\text{-La}_{1.5}$, o base hierro como $\text{Fe}_{59}\text{-Cr}_6\text{-Mo}_{14}\text{-C}_{15}\text{-B}_6$, entre otras. La NASA, con su nave espacial Génesis, introdujo en el 2001 el uso de materiales amorfos en la industria aeroespacial [190]. La nave contiene un colector de viento solar fabricado con material amorfo.

La industria automovilística [190] utiliza material magnético en sensores de presión, temperatura, posición, velocidad, momento de rotación, así como en dispositivos electrónicos como pequeños motores para la apertura/cierre de las ventanas, puertas,

etc., o en la fabricación de filtros para la reducción de interferencias causadas por dispositivos electrónicos.

La industria joyera [190] comercializa aleaciones amorfas entre sus materiales preciosos debido a su fácil manejabilidad para conseguir diseños únicos, confiriendo a las piezas una larga vida en condiciones óptimas, y por la alta capacidad de pulido con acabado muy atractivo por su brillo y durabilidad.

Para la industria cementera [195] se produce cada año toneladas de fibras cortas de material amorfo para reforzar el hormigón, produciendo un aumento en la resistencia a flexión.

2.4.2. Propiedades químicas.

En cuanto a las propiedades químicas que presentan las aleaciones amorfas destacan dos principalmente: su alta resistencia a la corrosión y su capacidad de acción como catalizadores. Estas dos propiedades se deben en gran medida a su capacidad de formar aleaciones con una microestructura uniforme.

Las aleaciones amorfas se fabrican con composiciones que proporcionan **resistencia a la corrosión** no en sólo medios acuosos. Ejemplo de ello son la resistencia a sulfidación y oxidación que presentan algunas aleaciones [196]. En la industria, estos materiales dotan a la maquinaria utilizada de una superficie muy resistente cuando las condiciones de trabajo presentan un alto desgaste y corrosión. Por ejemplo, en la industria petrolífera, las maquinarias utilizadas en las prospecciones bajo el mar se recubren con una aleación amorfa, confiriéndoles una protección extra. Por otra parte, diversos materiales amorfos se emplean para fines médicos como material quirúrgico e implantes protésicos [190] por su alta biocompatibilidad, no ser alérgicos, o ser resistentes a la corrosión y al desgaste.

En cuanto al uso en la fabricación de **catalizadores** pueden ponerse como ejemplo las aleaciones $\text{Ni}_{59}\text{-Nb}_{40}\text{-Pt}_{0.6}\text{-Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{-Nb}_{40}\text{-Pt}_{0.6}\text{-Sn}_{0.4}$ o $\text{Ni}_{59}\text{-Nb}_{40}\text{-Pt}_{0.6}\text{-Ru}_{0.2}\text{-Sn}_{0.2}$, utilizadas en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico con hidrógeno como combustible [197, 198], o aleaciones amorfas de base Ni-Nb-Pt (Pt<1% at.) en la electro-oxidación de etanol y bioetanol.

2.4.3. Propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas que poseen los materiales amorfos los hacen candidatos para su uso como materiales electrónicos, desde transformadores hasta pequeños sensores.

Se comentarán a continuación cuáles son los principales parámetros empleados en la caracterización de estas propiedades, y cuáles son los principales materiales magnéticos blandos empleados, con los que compiten los materiales amorfos como la aleación metálica amorfa Metglas con la que se ha trabajado en esta Tesis.

2.4.3.1. Caracterización magnética.

Un material ferromagnético es aquel que puede conservar una cierta imanación sin la necesidad de la presencia de un campo magnético externo. Aquellos que son fáciles de imanar y desimanar son los denominados materiales magnéticos blandos. La visualización de dicha facilidad o dificultad de imanación suele realizarse representando el campo magnético que se genera en el interior frente al aplicado externamente. Para ello, es frecuente emplear un trozo de material con forma toroidal en el que se enrollan dos bobinados, uno que genera el campo externo y otro para medir el interno. Más concretamente, el campo aplicado se consigue con el incremento de la corriente eléctrica por el circuito primario, y la medición del campo interno se realiza a través de la densidad de corriente en el circuito secundario.

En una bobina conductora de corriente, el **campo magnético aplicado H** es proporcional a la corriente eléctrica en la bobina (ley de Ampère, que establece que la intensidad del campo magnético en un contorno cerrado es directamente proporcional a la corriente eléctrica que lo recorre) y el **campo magnético interno, o densidad de corriente B** es proporcional a la integral del voltaje a través de la bobina (ley de Faraday, que establece que cualquier cambio del entorno magnético en que se encuentra una bobina, originará una fuerza electromotriz o voltaje en la bobina. El cambio se puede producir por la variación de la intensidad del campo magnético, el movimiento de un imán entrando y saliendo del interior de la bobina, moviendo la bobina hacia dentro o hacia fuera de un campo magnético, girando la bobina dentro de un campo magnético, etc.).

Tomando un núcleo ferromagnético completamente desmagnetizado e incrementando lentamente la intensidad del campo magnético, la **curva B-H** seguirá la curva (a) en la Figura 2.48. Conforme el campo H se aumenta, la densidad de flujo se satura a B_{sat} . Si ahora decrece H , la densidad de flujo B seguirá la curva (c) en la Figura 2.48. Cuando la fuerza de magnetización vuelve a cero, existe una densidad de flujo residual en el material magnético, denominada magnetización remanente o remanencia, B_r . Para que el material vuelva a una densidad de flujo nula, se requiere un valor negativo del campo aplicado H , que se denomina fuerza coercitiva o coercitividad, $-H_c$. Un menor valor de H causará eventualmente que el material sature a $-B_{sat}$, y una fuerza coercitiva positiva $+H_c$ retornará al material a un estado de flujo cero.

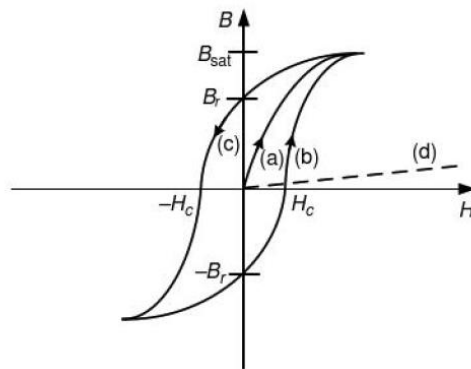


Figura 2.48. Lazo de histéresis B-H para un material ferromagnético.

Aumentando más allá H causa que B siga la curva (b). Si se varía H de manera repetida, la relación B-H dibujará un bucle fijo como el ilustrado denominado lazo o ciclo de histéresis. En su forma más simplificada, el bucle de histéresis se caracteriza por la densidad de flujo de saturación B_{sat} , la fuerza coercitiva H_c y la pendiente de la curva B-H, denominada **permeabilidad magnética μ** .

La permeabilidad en un material ferromagnético puede ser muy grande (a menos que esté limitada por saturación), lo que significa que, para la misma corriente, se consigue mayor densidad de flujo en un núcleo hecho de material ferromagnético que, por ejemplo, en una bobina en aire. De hecho, si el material del núcleo fuera aire, la curva de magnetización B-H sería lineal, como se muestra en (d) en la Figura 2.48.

La relación B-H en un medio ferromagnético es no lineal, aunque es razonablemente lineal más allá de B_{sat} , cuando el medio asume las características de un medio no

magnético como el aire, y la permeabilidad relativa μ_r (definida como la relación con la permeabilidad magnética del vacío) se aproxima a 1; este efecto se denomina saturación.

La explicación de los fenómenos anteriores tiene sus raíces en el complejo ámbito de la física atómica. Sin embargo, pueden explicarse los macroefectos mediante **dominios magnéticos** como los mostrados en la Figura 2.49. Un electrón girando alrededor del núcleo de un átomo produce un campo magnético. Un electrón también puede girar alrededor de su propio eje, dando lugar a otro campo magnético. Estos efectos se combinan para formar un momento magnético o dipolo. Los átomos en un material ferromagnético forman dipolos, y los dipolos forman un dominio magnético que puede ser ideado como un imán microscópico. Volviendo al lazo de histéresis de la Figura 2.49, cuando el material se expone a un campo magnético externo, los dominios magnéticos se alinean con la dirección del campo aplicado, reforzando así el campo dentro del material. A medida que el campo se va aumentando, los dominios se orientan en la misma dirección del campo y el material se satura como se observa en la línea (a) del bucle. Si el campo se reduce o se elimina a lo largo de (c), los dominios resistirán y conservarán al menos alguna alineación; esto es el magnetismo residual o remanente, designado por B_r . La resistencia a la realineación en siguientes saturaciones es el **efecto de histéresis**.

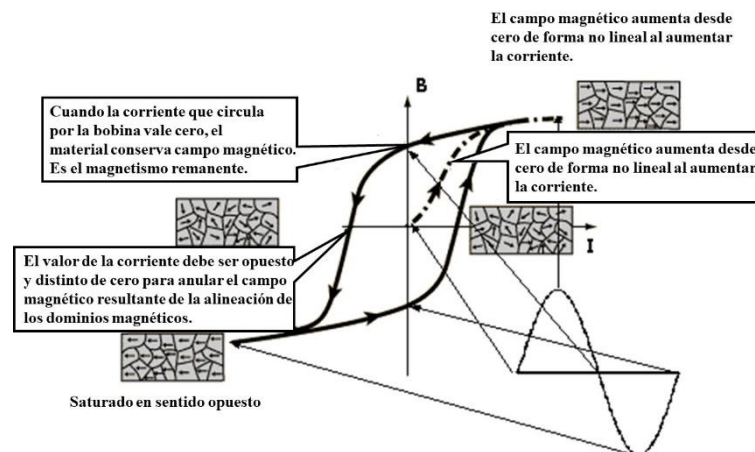


Figura 2.49. Dominios magnéticos en una curva de magnetización B-H de un material ferromagnético.

La fuerza coercitiva H_c describe el esfuerzo necesario para rotar los dominios hasta el punto donde el campo es cero. Esta, marca la diferencia entre materiales magnéticos duros (difícilmente realineados) y blandos (fácilmente realineados), mostrados en la Figura 2.50. Los materiales que retienen la mayoría de su magnetización y son complicados de realinear se denominan imanes permanentes, con mayores valores de remanencia y de coercitividad que los materiales magnéticamente blandos. Los materiales magnéticos duros se utilizan en imanes permanentes. Como ejemplo se puede mencionar la aleación de Co-Al-Ni, a veces llamada Alnico, la aleación de Sm-Co o la aleación de Nd-Fe-B.

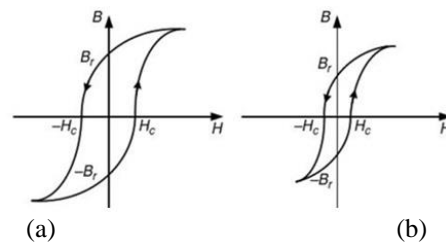


Figura 2.50. Curva de magnetización B-H para: (a) materiales magnéticos duros (b) materiales magnéticos blandos.

En la Tabla 2.3. se muestran algunos valores típicos de ciclos de histéresis para varios materiales magnéticos blandos [199].

Tabla 2.3. Parámetros principales de los ciclos de histéresis de varios materiales magnéticos blandos.

MATERIAL	H_c (A/m)	B_r (T)
Hierro	70	2.16
Hierro puro 99,9 %	0.8	2.16
Si-Fe (no orientado)	40	1.95
Si-Fe (orientado)	12	2.01
Si-Fe (cúbico)	6	2.01
78Ni-22Fe (permalloy)	4	1.05
79Ni-16Fe-5Mo (supermalloy)	0.15	0.79
50Fe-50Co (permendur)	160	2.46
Fe₄₀-Ni₃₈-Mo₄-B₁₈ (amorfo metglas)	8	0.88
Co₆₆-Fe₄-B₁₄-Si₁₅-Ni₁ (amorfo metglas)	0.24	0.55
Fe₈₆-Zr₇-Cu₁-B₆ (nanocristalina nanoperm)	3	1.52

Por otra parte, la permeabilidad de un material ferromagnético depende de la temperatura, ya que los dominios magnéticos están influenciados por esta. A altas temperaturas (por encima de 770 °C para el Fe) el movimiento térmico de los átomos es lo suficientemente agitado como para bloquear la alineación de los dominios con el campo externo. La permeabilidad relativa de los materiales ferromagnéticos, en este caso, tendría un valor aproximadamente 1. La temperatura por encima de la cual tiene lugar este fenómeno (se convierte en un material paramagnético) se llama la **temperatura de Curie**. Para algunos materiales base Fe empleados en aplicaciones magnéticas, la temperatura de Curie puede ser tan baja como se muestra en la Tabla 2.4. y, por esta razón, el control de temperatura en un núcleo de un inductor o de un transformador de material férreo es muy importante.

Tabla 2.4. Temperatura de Curie de algunos materiales base Fe.

METAL	Temperatura Curie (°C)
Fe₇₅-P₁₋₅C₁₀ amorfo	585 [200]
Fe_{75.5}-Co₇-Si_{3.3}-B_{5.5}-P_{8.7} amorfo	360 [201]
Zn-Bi_x-Fe_{2-x}-O₄ (x=0 - 0.15)	320-350 [202]
Co_{1-x}-Cu_x-Fe₂-O₄ (x=0.00 - 0.25)	315-457 [203]
Cu-Pr_x-Fe_{2-x}-O₄ (x=0 - 0.1)	200-260 [204]
Mg_{1-x}-Cd_x-Fe₂-O₄ (x=0.1 - 0.6)	40-390 [205]

Además de materiales paramagnéticos y ferromagnéticos, hay otro amplio grupo de materiales denominados diamagnéticos. En estos materiales, los dipolos formados por los electrones se oponen al campo aplicado. El efecto es muy débil, y como ejemplos se puede mencionar el Cu, Ag y Au. Se puede decir que el efecto diamagnético existe en todos los materiales, pero en muchos casos el efecto paramagnético y ferromagnético domina sobre aquel.

2.4.3.2. Materiales magnéticos blandos.

Los materiales magnéticos blandos, ampliamente usados para fabricación de núcleos de transformadores, se pueden clasificar en los siguientes grupos: ferritas [206], hierro laminado [207], hierro pulvimetalúrgico [208], aleaciones amorfas [209] y materiales nanocristalinos [210], cuyas principales características se describen a continuación.

Las **ferritas** son materiales cerámicos, generalmente frágiles, con color gris oscuro o negro. Están compuestas de óxido de hierro (Fe_2O_3), mezclado con metales como el Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Si y/o Zn. Los dos tipos de ferritas más comunes son las de composición Mn-Zn y Ni-Zn.

Las propiedades magnéticas y eléctricas varían para cada aleación. Por ejemplo, las ferritas Ni-Zn tienen una alta resistividad eléctrica, alrededor de unos $10000 \Omega\text{m}$, lo que las hace idóneas para operaciones a alta frecuencia por encima de 1 MHz. Por otro lado, la baja resistividad de la ferrita Mn-Zn, alrededor de $1 \Omega\text{m}$, se compensa con una mayor permeabilidad y densidad de flujo de saturación, lo que es una buena candidata para aplicaciones por debajo de 1 MHz.

Las ferritas suelen tener temperaturas de Curie bajas, lo que se debe tener en cuenta en su uso. Las ferritas se emplean en inductores, transformadores y filtros. La densidad de flujo de saturación de las ferritas es considerablemente más baja que en los núcleos de Fe laminado o Fe PM, y esto restringe su uso en aplicaciones de alta frecuencia.

El **hierro laminado** se usa en núcleos magnéticos para aplicaciones de baja y media frecuencia. La laminación reduce las pérdidas de energía bajo corriente alterna cuando las distintas láminas se encuentran eléctricamente aisladas entre sí. Las aleaciones de hierro se pueden dividir en dos amplias categorías: aleación de hierro al silicio y aleaciones de níquel-hierro.

En las **aleaciones Si-Fe**, el Si reduce la conductividad global, y por tanto reduce las pérdidas de energía por corrientes parásitas (se analizarán en el siguiente apartado). Además, se reducen los efectos de magnetostricción debidos a la rotación de las paredes de los dominios magnéticos en aplicaciones de corriente alterna, y esto se manifiesta con una reducción del ruido acústico. Sin embargo, estas aleaciones presentan densidades de flujo de saturación reducidas, y son más frágiles que el Fe. El contenido de silicio suele ser cercano al 3% debido a consideraciones de fabricación, aunque puede llegar hasta el 6.5%.

El acero al silicio de grano orientado laminado en frío (*Cold Rolled Grain Oriented*, CRGO) se fabrica con el objetivo de obtener la máxima densidad de flujo a lo largo del eje principal. El acero al silicio se ha empleado en núcleo laminados para transformadores de potencia y bobinas desde hace 100 años. En el pasado, se usaban comúnmente láminas de acero CRGO de 0.27 mm de espesor y categoría M4 (pérdidas

de 0.4 W/lb), ya que la disponibilidad de otros grados estaba restringida. Con el desarrollo tecnológico, los grados de grano súper finos de acero CRGO, comúnmente conocido como Hi-B (alta inducción), están disponibles desde su desarrollo en la década de 1970, permitiendo reducir las pérdidas hasta un 75% respecto al acero CRGO de categoría 0.27 M4.

Las **aleaciones de Ni-Fe** pueden contener hasta un 80% de Ni y 20% de Fe en núcleos laminados. La aleación se caracteriza por una baja fuerza coercitiva, alta densidad de flujo de saturación, alta permeabilidad (hasta 100000) y alta temperatura de Curie. Estas aleaciones se encuentran principalmente en transformadores de corriente y amplificadores magnéticos. Cada vez más, se están utilizando en aplicaciones de electrónica de potencia de hasta 20 kHz. También muestran niveles muy bajos de magnetostricción, haciéndolas adecuadas para aplicaciones de película delgada.

Un núcleo magnético de **Fe PM** se puede fabricar a partir de polvo de Fe, o de una aleación de hierro, mezclada con un material aislante, y comprimida en forma toroidal. La combinación del polvo magnético y la resina aislante resulta en un valor bajo de permeabilidad relativa, que será función del tamaño y distribución de las partículas metálicas, su composición y el espesor del aglomerante aislante. El aislante permite que una corriente continua alta puede ser tolerada antes de que el hierro se sature.

El Molybdenum Permalloy (Ni-15Fe-5Mo) [211] es uno de los materiales más populares usados en la fabricación de núcleos pulvimetalúrgicos, con gran estabilidad de temperatura y bajas pérdidas en el núcleo. Presenta un campo magnético de hasta 8 kA/m y buena permeabilidad, en el rango de 14 a 500, comparado con las ferritas y núcleos de polvo de hierro.

Las **aleaciones amorfas** contienen principalmente dos tipos de elementos. Los elementos ferromagnéticos (Fe, Ni, Co y sus combinaciones) generan las propiedades magnéticas, mientras que los elementos no metálicos, como el Si, B y C, además de ayudar en la amorfización, permiten disminuir el punto de fusión de la aleación para ayudar al proceso de fabricación. La estructura resultante es similar a la de un vidrio.

Los materiales amorfos y nanocristalinos contradicen la idea inicial de que la estructura cristalina es determinante en las propiedades magnéticas de los materiales, dado que pueden ser excelentes materiales magnéticos blandos y duros. En los materiales amorfos se produce un ordenamiento de corto alcance en un

empaquetamiento aleatorio denso, que garantiza el acoplamiento interatómico necesario del ferromagnetismo. Tal como muestra la Figura 2.51, los átomos ferromagnéticos están distribuidos al azar, pero inmóviles en posiciones cercanas entre sí, con lo que puede lograrse obtener las propiedades magnéticas deseadas.

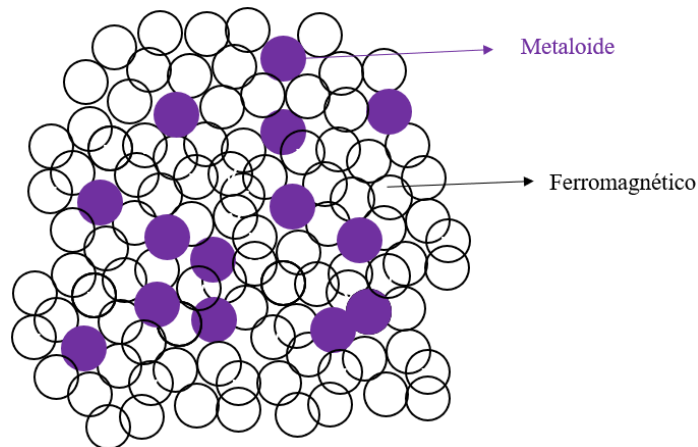


Figura 2.51. Representación esquemática de la estructura de un material amorfo.

En general, la resistividad de las aleaciones amorfas puede alcanzar $1.3 \mu\Omega\text{m}$, que es tres veces la del acero al silicio, pero varios órdenes de magnitud por debajo de las ferritas. Su temperatura de Curie está en torno a $280 - 585 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 2.4.) y la densidad del flujo de saturación es típicamente de hasta 1.6 T , que es mucho mayor que los valores para las ferritas. Valores de permeabilidad relativa de hasta 10^5 no son inusuales. Las aleaciones amorfas también tienen bajas fuerzas coercitivas. Las pérdidas del núcleo se pueden reducir por el efecto de la laminación de las cintas metálicas amorfas y/o nanocristalinas fabricadas por enfriamiento rápido. Sin embargo, las aleaciones amorfas no comparten la estabilidad a temperaturas elevadas de los materiales nanocristalinos. Cuando la temperatura varía de 25 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, la densidad del flujo de saturación puede verse reducida hasta un 30% .

Aleaciones amorfas de base Fe han encontrado aplicación en transformadores de baja frecuencia e inductores de alta potencia debido a su baja pérdida en comparación con los aceros de grano orientado, pero con niveles comparables de densidad de flujo de saturación.

Aleaciones amorfas de base Ni-Fe pueden conseguir permeabilidades relativas muy altas, con densidades de flujo de saturación en torno a 1 T , teniendo uso en

transformadores de media a alta frecuencia para reemplazar a los núcleos de hierro. Las aleaciones amorfas de base Co tienen una permeabilidad relativa muy alta, pero el valor máximo de la densidad de flujo de saturación está por debajo de 1 T. Tienen a usarse en aplicaciones especializadas, debido a su alto precio.

Al desarrollarse las primeras **estructuras nanocristalinas** se observó un comportamiento magnético que se consideró anómalo, ya que mediante tratamientos controlados en los que se genera una estructura nanocristalina combinada con una base amorfa, se mejoraban las propiedades magnéticas respecto al material amorfo. Anteriormente, se suponía que un mayor tamaño de grano disminuía la coercitividad del material, según la regla $1/D$, siendo D el tamaño del cristal, desarrollada por Mager en 1952 [212]. Sin embargo, la coercitividad en el rango de granos pequeños combinados con matriz amorfa es dependiente de D^6 (Figura 2.52), siempre que el tamaño sea inferior a 100 nm.

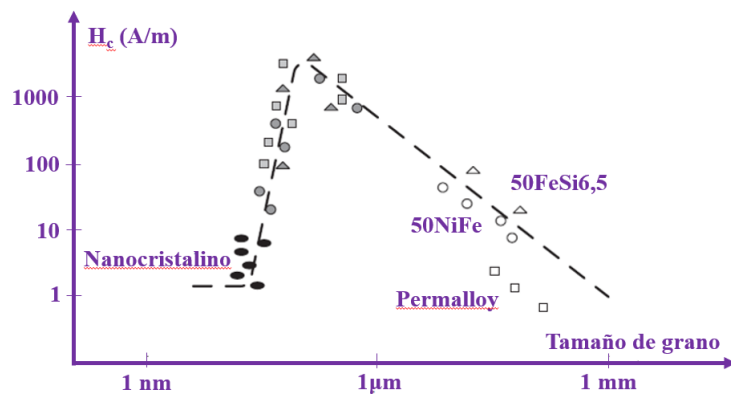


Figura 2.52. Dependencia de la coercitividad con el tamaño de grano.

Estos materiales nanocristalinos contienen cristales ultrafinos, típicamente de entre 7 y 20 nm, que se basan en el Fe con trazas de Cu, B, y Nb, y también de Si y Mo. Estos materiales combinan las altas densidades de flujo de saturación del acero al silicio con la baja pérdida a alta frecuencia de las ferritas. La permeabilidad relativa es típicamente 20000, y la densidad de flujo de saturación puede ser tan alta como 1.5 T. La pérdida del núcleo por corrientes inducidas es baja, porque estos materiales se suministran en forma de cintas de 15-25 μm de espesor (una forma de laminación) y una resistividad eléctrica de 0.012 $\mu\Omega\text{m}$. Los materiales nanocristalinos son muy estables en un amplio rango de temperaturas, y su temperatura de Curie, en torno a 600

°C, es mucho mayor que la de las ferritas o aleaciones amorfas. Núcleos nanocristalinos de cinta delgada se usan en aplicaciones de hasta 150 kHz. Su alta permeabilidad relativa los hace adecuados para aplicaciones en transformadores de corriente, transformadores de impulsos y en filtros de generación de interferencia electromagnética.

Según lo anterior, se puede concluir que tanto los materiales amorfos como los nanocristalinos tienen un rendimiento similar. Tienen una gran resistividad (100 - 200 $\mu\Omega\text{cm}$ frente a los 40 - 50 $\mu\Omega\text{cm}$ del acero eléctrico Si-Fe), lo que reduce las corrientes parásitas. Además, presentan una baja coercitividad y la posibilidad de aplicación en el rango de alta frecuencia. Pueden tener una permeabilidad extremadamente alta, de 50000 a 150000 (Tabla 2.5.), frente a la permeabilidad máxima del SiFe de unos 40000. Debido a la pequeña coercitividad también las pérdidas son significativamente menores (0.2 W/kg frente a los 0.8 W/kg el acero Si-Fe). Presentan sin embargo dos desventajas principales: la baja inducción de saturación, del orden de 0.5 - 1.5 T (frente a 2.03 T del acero eléctrico Si-Fe) y unos costes económicos mayores.

Tabla 2.5. Propiedades magnéticas de algunos materiales magnéticos blandos.

MATERIAL	Ferrita (MnZn)	Nanocristal	Amorfo	Fe-Si laminado	Ni-Fe	Polvo de hierro
Producto	Siferrit N87 [213]	Vitroperm 500F [214]	Metglass 2605 [215]	Unisil 23M3 [216]	Permalloy 80 [211]	Micrometals 75 μm [217]
Permeabilidad	2200	30000-80000	10000-150000	5000-10000	20000-50000	
Saturación magnética (T)	0.5	1.2	1.56	2.0	0.82	0.6-1.3
Resistividad ($\mu\Omega\text{m}$)	10 ⁶	1.15	1.3	0.48	0.58	10 ⁶
Temperatura Curie (°C)	210	600	400	745	460	665

2.4.3.3. Pérdidas en materiales magnéticos.

Uno de los tipos de pérdidas en inductores y transformadores son las pérdidas del núcleo, que pueden dividirse en pérdidas por histéresis y por corriente inducida.

Las **pérdidas por histéresis** aparecen bajo corriente alterna, los dominios magnéticos están constantemente rotando, lo que requiere una energía para superar la fricción atómica. Durante un ciclo completo, la energía neta consumida aparece en forma de calor, y esto se conoce por la pérdida de histéresis. La histéresis puede medirse

mediante un cable aislado uniformemente bobinado en un núcleo toroidal, como se muestra en la Figura 2.53.

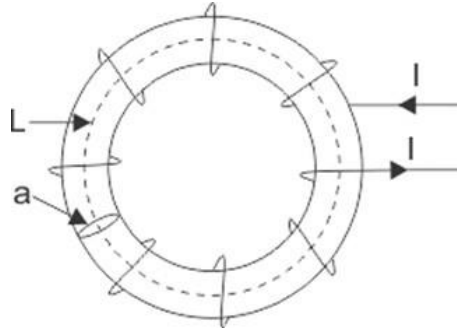


Figura 2.53. Circuito para medir las pérdidas de histéresis en un material ferromagnético.

La pérdida de histéresis por unidad de volumen se calcula integrando $H \cdot dB$. En términos de la Figura 2.54, esta integral representa la suma de bandas de ancho H y altura dB , y para los límites a y b representa el área entre la curva H y el eje B . Cuando el campo H vuelve a cero entre b y c , la energía dada por el área bcd vuelve al circuito. La energía restante es irre recuperable, y se almacena en los electrones que giran en el interior del material magnético. Completando el lazo, el área total dentro del bucle B - H representa la pérdida de histéresis en un ciclo completo.

La pérdida total por histéresis es función del área del lazo de histéresis, la frecuencia y el volumen del núcleo. Los fabricantes normalmente especifican las pérdidas en W/m^3 como función de B para diferentes frecuencias mediante la ecuación de Steinmentz (Ecuación 2.5), ya que el cálculo numérico no es fácil. Los materiales magnéticos blandos tienen lazos de histéresis más pequeños que los materiales magnéticos duros, y consecuentemente tienen menores pérdidas por histéresis a una frecuencia dada.

$$P_h = K_h \cdot f \cdot B_{max}^n \quad (2.5)$$

Donde P_h es el valor de las pérdidas por histéresis en W/m^2 , f la frecuencia, K_h constante del material (0.001 acero al silicio y 0.03 acero fundido), B_{max} valor de inducción máxima y n posee un valor de 1.6 para inducción inferior a 1 T y 2 para inducciones superiores a 1T.

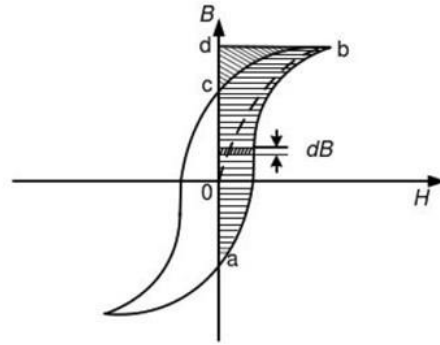


Figura 2.54. Pérdidas de histéresis en un material ferromagnético.

Los núcleos magnéticos están fabricados con materiales conductores de electricidad. Estos materiales, al estar sometidos a un campo magnético variable con el tiempo, sufren pérdidas por las denominadas **corrientes inducidas o corrientes de Foucault**, que se inducen en el núcleo dando lugar a pérdida de tipo I^2R (o V^2/R).

Los núcleos magnéticos se laminan para reducir las pérdidas por corrientes inducidas, intercalando capas de aislamiento entre las distintas láminas de material magnético. Los campos magnéticos generan corrientes en el núcleo, como se muestra en la Figura 2.55 para el núcleo sin laminar y laminado.

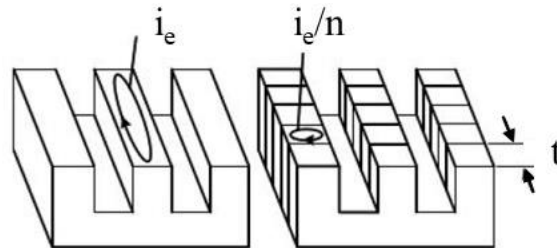


Figura 2.55. Pérdidas de corrientes inducidas en un material ferromagnético sin laminar y laminado.

Tomando V_i como el voltaje inducido y R_n como la resistencia en el núcleo sólido, entonces el voltaje inducido por laminación es V_i/n (proporcional al área transversal de la laminación). La resistencia de una laminación será n veces la del área sólida, es decir, nR_n (proporcional a la longitud y el espesor de la laminación). La pérdida energética en cada laminación es, por tanto (Ecuación 2.6):

$$\frac{\left(\frac{V_i}{n}\right)^2}{nR_n} = \left(\frac{1}{n^3}\right)\left(\frac{V_i^2}{R_n}\right) \quad (2.6)$$

y para n laminaciones, la pérdida total es (Ecuación 2.7):

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{V_i^2}{R_n}\right) \quad (2.7)$$

Es decir $1/n^2$ veces la pérdida del núcleo sólido.

En particular, el acero al silicio, utilizado en transformadores de potencia, entra en la categoría de materiales con pérdidas de Foucault. Muchas ferritas se clasifican como no conductores, pero, a una frecuencia lo suficientemente alta, se someten a corrientes inducidas como consecuencia directa de la ley de Faraday de inducción electromagnética. El acero al silicio de grano orientado a 50 Hz tiene una profundidad de penetración de 0.5 mm. Un núcleo sólido de este material contendría todo su flujo en una carcasa exterior de 0.5 mm de espesor, mientras que un núcleo de mayor espesor contendría poco flujo en su centro.

2.5. IMPORTANCIA Y USO DE MATERIALES AMORFOS.

Las pérdidas han sido un factor determinante en el **desarrollo de los materiales magnéticos**. En la Figura 2.56 se representa la evolución histórica de la fabricación de núcleos de transformadores de Fe en función de las pérdidas del núcleo. Son reseñables cuatro mejoras importantes: la adición de silicio en 1900, las texturas de Goss en 1934, desarrollo del acero Si-B en 1970 y el desarrollo de los materiales amorfos en 1980.

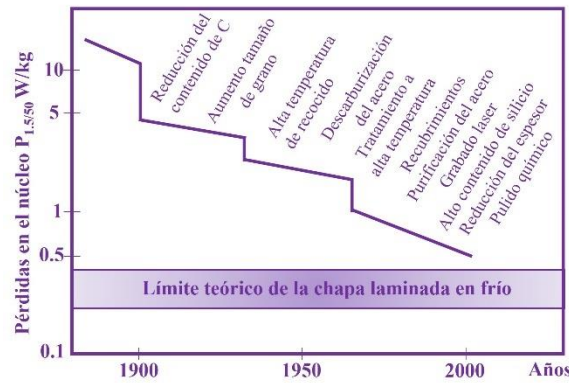


Figura 2.56. Mejora histórica de las pérdidas energéticas de núcleos de Fe y el acero al silicio.

Los sistemas de transmisión y distribución de corriente alterna se basan en la simplicidad, fiabilidad y alta eficiencia de los transformadores, que han permitido la conexión de las diferentes partes del sistema en su tensión más adecuada. El acero eléctrico es actualmente el material más utilizado por sus cualidades magnéticas. A pesar de que la eficiencia de los transformadores de acero eléctrico es muy elevada, del 99%, las pérdidas de energía anuales producen unos sobrecostes e impacto ambiental relevantes. En España, sólo las pérdidas producidas por el transporte en el sistema eléctrico peninsular en el último año han sido de aproximadamente 4895 GWh (Figura 2.57), que implican un sobrecoste de aproximadamente $359 \cdot 10^7$ € (asumiendo un precio medio del MWh de 80 €) [218]. Una pequeña mejora se traduce por tanto en importantes beneficios económicos y medioambientales, para lo cual es necesario el uso de un material correcto.

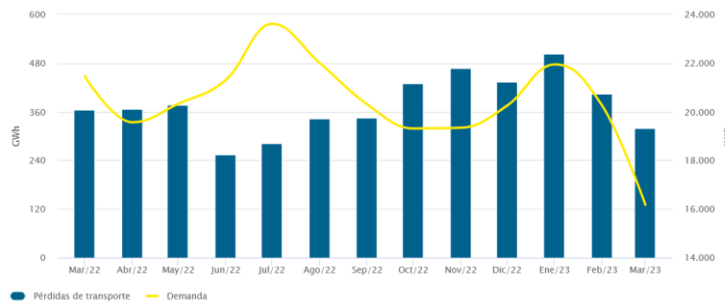


Figura 2.57. Pérdidas de transporte (GWh) y demanda del sistema eléctrico peninsular español en el último año.

Según las previsiones, las necesidades energéticas en España y en el mundo en los próximos años aumentarán. La demanda de energía eléctrica mundial en 2015 fue de $1.5 \cdot 10^5$ TWh (Figura 2.58) y se estima que, en los próximos quince años, el consumo energético mundial aumente aproximadamente en un 20 % hasta los $1.8 \cdot 10^5$ TWh [219].

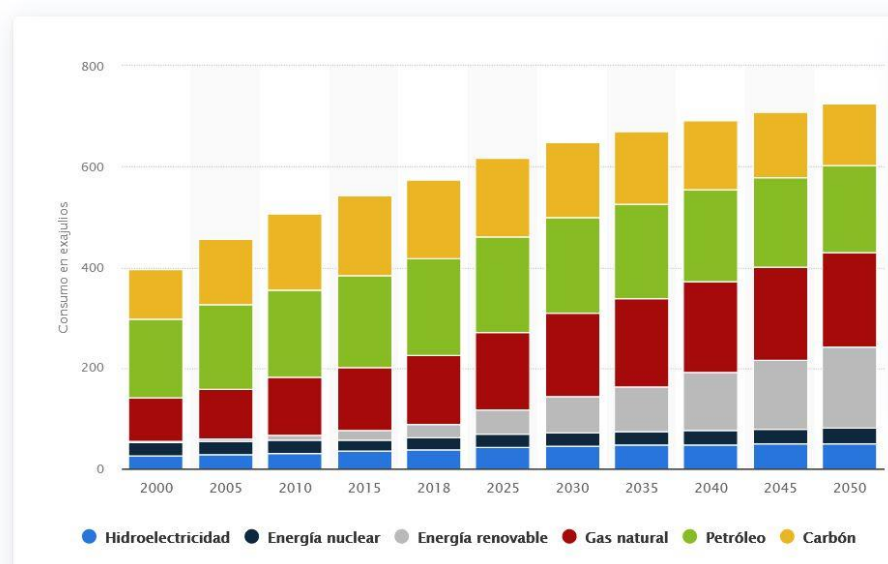


Figura 2.58. Evolución y previsión de la demanda de energía eléctrica mundial. 1 exajulio = 277.8 TWh.

El consumo energético total en España en 1990 fue de 130 TWh, con un aumento de un 92%, hasta 250 TWh, en el 2011, y desde entonces se ha ido manteniendo en esos órdenes [220]. Por ejemplo, en el año 2019 el consumo disminuyó un 1.6% respecto al año anterior hasta 265 TWh, y algo menos posteriormente debido a la pandemia de COVID 19, entre otros factores (Figura 2.59) [221].



Figura 2.59. Evolución del consumo energético español en los últimos 12 años.

Sin embargo, en la Figura 2.60 se puede apreciar como el sistema eléctrico español perdía en 2022 cerca del 2% de la energía que genera en "fugas", que se producen en el transporte y distribución, lo que supone una pérdida económica de unos 340 millones de euros anuales [222]. El 80% de estas pérdidas se atribuyen a la red de distribución.

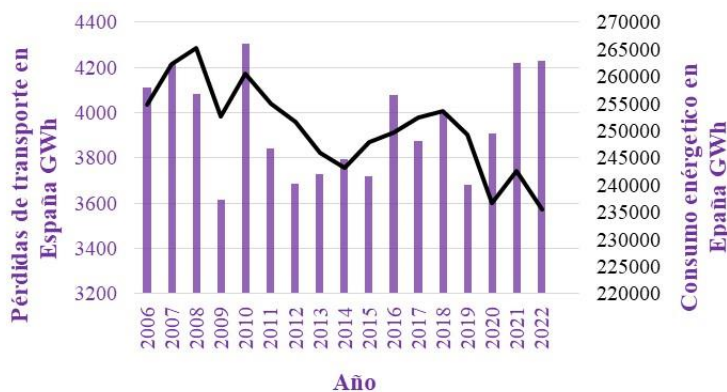


Figura 2.60. Pérdidas eléctricas y consumo energético en España desde 2006 a 2022.

Uno de los pasos para disminuir las pérdidas de energía en la red de distribución es reducir las pérdidas del transformador. Una reducción de solo un 0.5% supondría un ahorro económico de unos 85 millones de € anuales, y se podría suministrar energía a $3 \cdot 10^5$ hogares (el gasto medio anual de energía de un hogar en España es 3.5 MWh,

según el IDEA, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico).

Utilizar materiales más avanzados para la fabricación de transformadores eléctricos podría suponer disminuir las pérdidas. Debe hacerse hincapié en los materiales de distintas partes del transformador [223]:

- **Material del núcleo** [224]: Este aspecto es el principal responsable del desarrollo de transformadores de alta eficiencia, baja pérdida y de alta potencia en tamaños compactos. Desde la invención del acero al silicio CRGO al principio de los cincuenta, las grandes empresas como Arm-Core (EE.UU.) o Nippon Steel Corporation (Japón) han estado trabajando en la reducción de pérdida, por ejemplo, con el desarrollo del acero Hi-B y su tratamiento superficial con láser.

Además, los núcleos de metales amorfos son un paso adelante más [225, 226]. Las pérdidas en vacío se pueden reducir en un 70 a 80% usando núcleos de metales amorfos con respecto a los convencionales de acero al silicio de categoría M4. La aleación Fe-B-Si ha evolucionado para su uso en núcleos magnéticos para transformadores de distribución, con baja pérdida de histéresis derivada de la baja magnetización del campo, y alta resistividad eléctrica que suprime las corrientes inducidas. Una de las limitaciones de un metal amorfo fabricado por *melt-spinning* es su espesor de aproximadamente 0.025 mm, es decir, una décima parte del espesor del acero CRGO convencional (Tabla 2.6). Debido a su pequeño espesor y bajo factor de saturación (1.55 T frente a los 2.03 T del acero CRGO), se requiere mayor tamaño, y consecuentemente mayores bobinas y tamaño del tanque que en un núcleo de acero CRGO. Además, las tiras amorfas son bastante más duras que el acero CRGO, lo que dificulta el mecanizado de las piezas. Por ello, el coste total de un transformador de núcleo amorfo es aproximadamente un 40% mayor que el de un transformador de núcleo convencional.

Tabla 2.6. Algunas propiedades de las aleaciones metálicas amorfas y del acero CRGO.

Propiedades	Amorfos	CRGO 27- M4
Densidad de flujo de saturación:		
a 25°C	1.55 T	2.03 T
a 100°C	1.49 T	2.09 T
Resistencia específica ($\Omega\text{mm}^2/\text{m}$)	130	45
Espesor (μm)	25-30	275
Forma disponible	Cintas/láminas	Hojas/rollos

- **El conductor del bobinado:** Los materiales de los conductores usados en el bobinado, como el Cu EC de grado electrolítico, se han mantenido (puede mencionarse la adición de Al a principios de la década de 1970 en transformadores de distribución de pequeño tamaño hasta valores de hasta 250 kVA), sin embargo, la mejora de la calidad del aislamiento del conductor ha hecho posible reducir el tamaño total de los devanados y conseguir mayores temperaturas de operación.
- **Materiales de aislamiento sólido:** Las mejoras en los materiales de aislamiento sólido, métodos de impregnación, diseño de estructuras y protecciones, también han dado como resultado un gran incremento de la tensión de operación de transformadores.
- **Aceite del transformador:** El uso de aceite como medio aislante y refrigerante ha ayudado en gran medida en el aumento de la potencia y tensión de trabajo del transformador. Además, para llegar a requerimientos específicos para baja temperatura ambiente y para reducir los riesgos de incendio, se han desarrollado otros aislantes líquidos como el bifenilo clorado o silicio líquido.

2.6. REFERENCIAS

- [1] R.M. German, *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, USA, 1984.
- [2] G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*. Cambridge International Science Publishing, England, 2002.
- [3] M.J. Rosel Solís, J. Molina Salazar, A.B. Pimentel Mendoza, V. Becerril Mendoza, J.A. Paz González, Y. Vega, The future of additive manufacturing, through patent analysis, *Revista de Ciencias Tecnológicas*, vol. 2, no. 4, pp. 144–152, 2019.
- [4] N. Tuncer, A. Bose, Solid-state metal additive manufacturing: a review, *JOM*, vol. 72, no. 9, pp. 3090–3111, 2020.
- [5] En <https://gtbcomponents.co.uk/powder-metallurgy/p-m-process/>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [6] M.R. Mazlan, N.H. Jamadon, A. Rajabi, A.B. Sulong, I.F. Mohamed, F. Yusof, N.A. Jamal, Necking mechanism under various sintering process parameters – A review, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pp. 2189–2201, 2023.
- [7] R.M. German, P. Suri, S.J. Park, Review: Liquid phase sintering, *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [8] L.M. Anselmo, T. de Souza Lamim, M. Hromatka, J.D. Biasoli de Mello, A.N. Klein, G. Hammes, C. Binder, Influence of post-sintering sizing process on the tribological behaviour of self-lubricating iron-based composite, *Wear*, vol. 496-497, art. 204287, 2022.
- [9] UNE-EN ISO 3252, Pulvimetalurgia. Vocabulario. Asociación española de normalización, Madrid, 2020.
- [10] W. Li, P.J. Blau, J. Qu, S.J. Park, R.M. German, Tribological behaviour of die tool materials used for die compaction in powder metallurgy, *Powder Metallurgy*, vol. 53, no. 3, pp. 251–259, 2010.
- [11] R.M. Aranda, F. Ternero, B. Aranda, J.M. Montes, F.G. Cuevas, Low-voltage capacitor electrical discharge consolidation of iron powder, *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 9, art. 1461, 2022.
- [12] R.M. Aranda, F. Ternero, S. Lozano-Pérez, J.M. Montes, F.G. Cuevas, Capacitor electrical discharge consolidation of metallic powders—a review, *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 4, art. 616, 2021.
- [13] M. Abedi, S. Sovizi, A. Azarniya, D. Giuntini, M.E. Seraji, H.R.M. Hosseini, C. Amutha, S. Ramakrishna, A. Mukasyan, An analytical review on spark plasma sintering of metals and alloys: from processing window, phase transformation, and property perspective, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 48, no. 2, pp. 169–214, 2023.
- [14] J. Zhou, D. Zhu, L. Tang, X. Jiang, S. Chen, X. Peng, C. Hu, Microstructure and properties of powder metallurgy Cu-1%Cr-0.65%Zr alloy prepared by hot pressing, *Vacuum*, vol. 131, pp. 156–163, 2016.
- [15] R. Astacio, F. Ternero, J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes, Medium-frequency electrical resistance sintering of soft magnetic powder metallurgy iron parts, *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 6, art. 994, 2021.
- [16] W. Hermel, G. Leitner, R. Krumphold, Review of induction sintering: fundamentals and applications, *Powder Metallurgy*, vol. 23, no. 3, pp. 130–135, 1980.
- [17] S. Mahmoudi, G. Faraji, Fabrication of functionally graded WCu composite via variable speed induction sintering and subsequent infiltration, *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 106, art. 105857, 2022.
- [18] Z. Yin, Y. Sun, X. Zhang, L. Wang, G. Xu, Near-net shaping of titanium alloy powders by HIP technology: a Review, *Cailiao Daobao/Materials Review*, vol. 33, no. 4, pp. 1099–1108, 2019.
- [19] B. Williams, Recent trends in hot isostatic pressing (HIP): processing and applications, *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metallurgy Technology*, vol. 32, no. 6, pp. 464–470, 2014.

- [20] J. Lux, Improved manufacture of electric incandescent lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof, GB Patent 27002, 13 Dec. 1906.
- [21] G. Weintraub, H. Rush, Process and apparatus for sintering refractory materials, U.S. Patent 1071488A, 26 Aug. 1913.
- [22] G.F. Taylor, Apparatus for making hard metal compositions, U.S. Patent 1896854, 7 Feb. 1933.
- [23] F.V. Lenel, Resistance sintering under pressure, *JOM*, vol. 7, no. 1, pp. 158–167, 1955.
- [24] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008, *Sci Technol Adv Mater*, vol. 10, no. 5, art. 53001, 2009.
- [25] E.A. Olevsky, D.V. Dudina, Field assisted sintering, science and applications. Springer Nature, Switzerland, 2018.
- [26] E.A. Olevsky, D.V. Dudina, Introduction, in Field-Assisted sintering: science and applications, Cham: Springer International Publishing, pp. 1–24, 2018.
- [27] F. Almeida Costa Oliveira, B. Granier, J. M. Badie, J. Cruz Fernandes, L. Guerra Rosa, N. Shohoji, Synthesis of tungsten sub-carbide W₂C from graphite/tungsten powder mixtures by eruptive heating in a solar furnace, *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 25, no. 4, pp. 351–357, 2007.
- [28] A. Mondal, Microwave sintering of metals: modelling of microwave heating of particulate metals and its application in sintering of tungsten-based alloys. Lambert Academic Publishing GmbH & Co., Germany, 2011.
- [29] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments, *Adv Eng Mater*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.
- [30] M. Ariane, F. Balima, F. Barthelemy, Spark plasma sintering: current status, new developments and challenges. A review of the current trends in SPS. Ed.: G. Cao, C. Estournès, J. Garay, R. Orrù, Elsevier, 2019.
- [31] J.M. Montes, F.G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E.S. Caballero, J. Cintas, Medium-Frequency electrical resistance sintering of oxidized c.p. iron powder, *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 6, art. 426, 2018.
- [32] M.S. Yurlova, V.D. Demenyuk, L. Yu. Lebedeva, D.V. Dudina, E.G. Grigoryev, E.A. Olevsky, Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering, *J Mater Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 952–985, 2014.
- [33] J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas, Ciencia e ingeniería de los materiales, Paraninfo, Madrid, 2014.
- [34] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog Mater Sci*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [35] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J Am Chem Soc*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [36] R. Zallen, Models of amorphous solids, *J Non Cryst Solids*, vol. 75, no. 1–3, pp. 3–14, 1985.
- [37] B.E. Warren, X-Ray determination of the structure of glass, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 17, pp. 249–254, 1934.
- [38] J.D. Bernal, A geometrical approach to the structure of liquids, *Nature*, vol. 183, pp. 141–147, 1959.
- [39] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [40] V.A. Kargin, Sorptive properties of glasslike polymers, *Journal of Polymer Science*, Vol. 23, no. 103, pp. 47–55, 1957.
- [41] R.B. Seymour, C.E. Carraher, Introducción a la química de los polímeros, Reverté, Madrid, 1995.
- [42] D.B. Miracle, A structural model for metallic glasses, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 10, no. 2, pp. 786–787, 2004.
- [43] V. Van Hoang, T.B. Van, Simulation of structural and magnetic inhomogeneities of amorphous Ni-P alloys, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vol. 9, pp. 5–20, 2001.

- [44] V.M. Goldschmidt, Crystal structure and chemical constitution, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 25, pp. 253-283, 1929.
- [45] A. Dietzel, Glass structure and glass properties, *Glastech. Ber.*, vol. 22, pp. 81–86, 1948.
- [46] K.H. Sun, Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 30, pp. 277–281, 1947.
- [47] H. Rawson, Inorganic glass-forming systems, Vol. 2 of Non-metallic solids, Academic Press, 1967.
- [48] A. Smekal, The nature of the chemical strength of glass, *J. Soc. Glass Technol.*, no. 20, pp. 432–448, 1936.
- [49] A. Smekal, On the structure of glass, *J. Soc. Glass Technol.*, no. 35, pp. 411–420, 1951.
- [50] J.E. Stanworth, Physical properties of glass, Vol. 6 of Monographs on the physics and chemistry of materials, Clarendon Press, 1953.
- [51] A. Winter, Glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 2, pp. 54–58, 1957.
- [52] Z.P. Lu, C.T. Liu, A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Mater.*, vol. 50, no. 13, pp. 3501–3512, 2002.
- [53] A.T.A. Inoue, T. Zhang, Ferrous and non-ferrous bulk amorphous alloys, *Mater. Sci. Forum*, vol. 269–272, pp. 855–864, 1988.
- [54] J. Cheney, K. Vecchio, Evaluation of glass-forming ability in metals using multi-model techniques, *J Alloys Compd*, vol. 471, no. 1–2, pp. 222–240, 2009.
- [55] G. Shao, Thermodynamic and kinetic aspects of intermetallic amorphous alloys, *Intermetallics*, vol. 11, no. 4, pp. 313–324, 2003.
- [56] O.N. Senkov, D.B. Miracle, A topological model for metallic glass formation, *J. Non Cryst. Solids*, vol. 317, no. 1–2, pp. 34–39, 2003.
- [57] P. Evans, C. Scheck, R. Schad, G. Zangari, Electrodeposition of epitaxial nickel films on GaAs, *J Magn Magn Mater*, vol. 260, no. 3, pp. 467–472, 2003.
- [58] K. Attenborough, H. Boeve, J. De Boeck, G. Borghs, J.P. Celis, Electrodeposited spin valves on n-type GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 15, pp. 2206–2208, 1999.
- [59] D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (pvd) process: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control, pp. 29–39, William Andrew, 1998.
- [60] J. Castellano, G.A. Álvarez, A.M. de la Cruz, P. Martín, Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación del níquel y el cobalto., Patente WO 98/37247, 27 Aug.1998.
- [61] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications, *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 2, pp. 287–325, 2010.
- [62] P. Duwez, R.H. Willens, Rapid quenching of liquid alloys, *Trans. Metal AIME*, vol. 227, pp. 362–365, 1963.
- [63] E.A. Theisen, 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*, vol. 19, pp. 49–60, 2022.
- [64] P. Duwez, S.C.H. Lin, Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys, *J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 4096–4097, 1967.
- [65] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study, *J Non Cryst Solids*, vol. 391, pp. 61–82, 2014.
- [66] I. A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara, J. A. Verduzco, Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons, *J Non Cryst Solids*, vol. 351, no. 37–39, pp. 3075–3080, 2005.
- [67] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *Journal of Applied Physics*, vol. 64, pp. 6044–6046, 1988.

- [68] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B alloys with ultrafine grain structure, *Mater. Trans., JIM*, vol. 31, no. 8, pp. 743–746, 1990.
- [69] M.A. Willard, M.Q. Huang, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, J.O. Cross, V.G. Harris, C. Franchetti, Magnetic properties of HITPERM (Fe,Co)₈₈Zr₇B₄Cu₁ magnets, *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 4421–4423, 1999.
- [70] A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, H. Matsumoto, S. Yoshida, Low core losses and magnetic properties of Fe₈₅₋₈₆ Si₁₋₂ B₈ P₄ Cu₁ nanocrystalline alloys with high B for power applications, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, art. 07A302, 2011.
- [71] E. Jakubczyk, A. Krajczyk, and M. Jakubczyk, Crystallization of amorphous Fe₇₈ Si₉ B₁₃ alloy, *J Phys Conf Ser*, vol. 79, art. 012008, 2007.
- [72] S. Lesz, Effect of cooling rates on the structure, density and micro-indentation behavior of the Fe, Co-based bulk metallic glass, *Mater Charact*, vol. 124, pp. 97–106, 2017.
- [73] S. Flohrer, R. Schäfer, C. Polak, G. Herzer, Interplay of uniform and random anisotropy in nanocrystalline soft magnetic alloys, *Acta Mater*, vol. 53, no. 10, pp. 2937–2942, 2005.
- [74] T. Kulik, G. Vlasák, R. Žuberek, Correlation between microstructure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{16.5}B₆, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 226–228, pp. 701–705, 1997.
- [75] J.E. May, C.A.C. Souza, C.L. Morelli, N.A. Mariano, S.E. Kuri, Magnetic and corrosion properties comparison of FeSi-based, FeZr-based and FeCo-based alloys, *J Alloys Compd*, vol. 390, no. 1–2, pp. 106–111, 2005.
- [76] Z. Xiang, A. Wang, C. Zhao, H. Men, X. Wang, C. Chang, D. Pan, Optimization of thermal stability and soft-magnetic properties of FeSiBPCuNb alloys by Nb content tuning, *J Alloys Compd*, vol. 622, pp. 1000–1004, 2015.
- [77] F. L. Kong, C. T. Chang, A. Inoue, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility, *J Alloys Compd*, vol. 615, pp. 163–166, 2014.
- [78] S. Mandal, A. Sadeghianjahromi, C.C. Wang, Experimental and numerical investigations on molten metal atomization techniques – A critical review, *Advanced Powder Technology*, vol. 33, no. 11, art. 103809, 2022.
- [79] G.S.E. Antipas, Review of gas atomisation and spray forming phenomenology, *Powder Metallurgy*, vol. 56, no. 4, pp. 317–330, 2013.
- [80] M. Umino, M. Ichidate, I. Karasuno, T. Kubo, E. Tamura, Oil-atomized low-alloy steel powder, US Patent US4437891A, 20 Mar 1984.
- [81] N.B. Dhokey, M.G. Walunj, U.C. Chaudhari, Influence of water pressure and apex angle on prediction of particle size for atomization of copper powder, *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 2, pp. 795–800, 2014.
- [82] Y. Seki, S. Okamoto, H. Takigawa, N. Kawai, Effect of atomization variables on powder characteristics in the high-pressured water atomization process, *Metal Powder Report*, vol. 45, no. 1, pp. 38–40, 1990.
- [83] J. Pijuan, S.A. Cegarra, S. Dosta, V. Albaladejo-Fuentes, M.D. Riera, Centrifugal atomization of glass-forming alloy Al₈₆Ni₈Y_{4.5}La_{1.5}, *Materials*, vol. 15, no. 22, art. 8159, 2022.
- [84] A. Allimant, M.P. Planche, Y. Bailly, L. Dembinski, C. Coddet, Progress in gas atomization of liquid metals by means of a De Laval nozzle, *Powder Technol*, vol. 190, no. 1–2, pp. 79–83, 2009.
- [85] C. Gang, Y. Xian, S.U. Bin, C. Tu, Criterion of gas and solid dual-phase flow atomization crash in molten metal, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, no. 1, pp. 208–216, 2014.
- [86] X. Dang, L. Wang, L. Yang, A study on novel gas atomization device for preparing ultra fine metal powder, *Adv Mat Res*, vol. 291–294, pp. 741 – 744, 2011.

- [87] F. Zhang, F. Han, Y. Lu, G. Wen, S. Gu, Z. Wang, P. Tang, Experimental study and numerical simulation of the influence of ball milling parameters on granule sizes of mold powder, *Powder Technol*, vol. 413, art. 118037, 2023.
- [88] P.K. Rajagopalan, S.V. Desai, R.S. Kalghatgi, T.S. Krishnan, D.K. Bose, Studies on the electric discharge compaction of metal powders, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 280, no. 2, pp. 289–293, 2000.
- [89] E.G. Grigoryev, E.A. Olevsky, Thermal processes during high-voltage electric discharge consolidation of powder materials, *Scr Mater*, vol. 66, no. 9, pp. 662–665, 2012.
- [90] A. Darvizeh, M. Alitavoli, N. Namazi, On the effects of circuit parameters on electrical behaviour of metallic powders subjected to high rate discharge compaction process, *Powder Metallurgy*, vol. 63, no. 2, pp. 94–103, 2020.
- [91] U.R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*, vol. First Supplementary. London, UK, 1968.
- [92] D.K. Kim, H.-R. Pak, K. Okazaki, Electrodischarge compaction of nickel powders, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 104, pp. 191–200, 1988.
- [93] J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas, Electrical resistivity of metal powder aggregates, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 38, no. 6, pp. 957–964, 2007.
- [94] T.J. Garino, Electrical behavior of oxidized metal powders during and after compaction, *J Mater Res*, vol. 17, no. 10, pp. 2691–2697, 2002.
- [95] A. Fais, Fundamental aspects of capacitor discharge sintering: theory and applications, Tesis Doctoral, Politecnico di Torino, Torino, Italia, 2008.
- [96] S. Clyens, S.T.S. Al-Hassani, W. Johnson, The compaction of powder metallurgy bars using high voltage electrical discharges, *Int J Mech Sci*, vol. 18, no. 1, pp. 37–40, 1976.
- [97] Y.H. Jo, Y.H. Kim, Y.J. Jo, J.G. Seong, S.Y. Chang, P.J. Reucroft, S.B. Kim, W.H. Lee, Self-consolidation mechanism of porous-surfaced Ti implant compacts induced by electro-discharge-sintering of spherical Ti powders, *Metals and Materials International*, vol. 21, no. 2, pp. 337–344, 2015.
- [98] W.H. Lee, C.Y. Hyun, Fabrication of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in an one-step process, *J Mater Process Technol*, vol. 189, no. 1, pp. 219–223, 2007.
- [99] W.H. Lee, D.A. Puleo, Mechanism of Consolidation of a Porous-Surfaced Ti-6Al-4V Implant Formed by Electrodischarge Compaction, *J Mater Sci Lett*, vol. 18, no. 10, pp. 817–818, 1999.
- [100] S.Y. Chang, Y.W. Cheon, Y. Yoon, Y.H. Kim, J.Y. Kim, Y.K. Lee, W.H. Lee, Self-Consolidation mechanism of Ti₅Si₃ compact obtained by electro-discharge-sintering directly from physically blended Ti-37.5 at.% Si powder mixture, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. No 2, pp. 1299–1302, 2017.
- [101] G. Maizza, A. Tassinari, Modelling of micro/macro densification phenomena of Cu powder during capacitor discharge sintering, *Proceedings of the COMSOL Conference 2009 Milan*, 2009.
- [102] P. Di Napoli, R. Cagliero, G. Maizza, Micro-Macro analysis of capacitor discharge sintering in copper-diamond bead, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 11, pp. 3538–3546, 2015.
- [103] O.O. Kuznechik, D.V. Minko, K. Belyavin, E. Grigoryev, Temperature variation with high voltage consolidation of titanium powder, in *Proceedings of the International Powder Metallurgy Congress and Exhibition*, pp. 329–332, 2013.
- [104] A. Fais, G. Maizza, Densification of AISI M2 high speed steel by means of capacitor discharge sintering (CDS), *J Mater Process Technol*, vol. 202, no. 1, pp. 70–75, 2008.
- [105] Y.B. An, N.H. Oh, Y.W. Chun, Y.H. Kim, J.S. Park, K.O. Choi, T.G. Eom, T.H. Byun, J.Y. Kim, C.Y. Hyun, D.K. Kim, C.S. Byun, J.-H. Sok, J.J. Kwon, W.H. Lee, Surface characteristics of porous titanium implants fabricated by environmental electro-discharge sintering of spherical Ti powders in a vacuum atmosphere, *Scr Mater*, vol. 53, no. 8, pp. 905–908, 2005.
- [106] A. Calka, A.A. Chowdhury, K. Konstantinov, Rapid synthesis of functional oxides by electric discharge assisted mechanical milling method, *J Alloys Compd*, vol. 536, pp. S3–S8, 2012.

- [107] J.D. Guo, X.L. Wang, W.B. Dai, Microstructure evolution in metals induced by high density electric current pulses, *Materials Science and Technology*, vol. 31, no. 13, pp. 1545–1554, 2015.
- [108] S. Xiang, X. Zhang, Residual stress removal under pulsed electric current, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 33, no. 2, pp. 281–289, 2020.
- [109] F. Ternero, P. Urban, R. Astacio, R.M. Aranda, J.M. Montes, Nickel porous compacts obtained by electrical discharge consolidation, *Materials Science Forum*, vol. 1059, pp. 9–14, 2022.
- [110] T.J. Davies, T.S. Al-Hassani, Preforming of metal powder components by direct electrical discharge, *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, vol. 2, pp. 147–152, 1980.
- [111] M. Alitavoli, A. Darvizeh, High rate electrical discharge compaction of powders under controlled oxidation, *J Mater Process Technol*, vol. 209, no. 7, pp. 3542–3549, 2009.
- [112] N.N. Zavodov, A.V. Kozlov, S.N. Luzganov, V.P. Polishchuk, A.V. Shurupov, Sintering of metal powders by a series of heavy current pulses, *High. Temp.*, vol. 37, pp. 130–135, 1999.
- [113] T. Alp, M. Can, S.T.S. Al-Hassani, The electroimpact compaction of powders: mechanics, structure and properties, *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 8, no. 3, pp. 285–298, 1993.
- [114] M. Can, A.B. Etemoglu, Porosity measurement of stainless steel filters produced by electrical discharge technique, *Filtration & Separation*, vol. 41, no. 9, pp. 37–40, 2004.
- [115] T. Alp, A.F. Darvizeh, S.T.S. Al-Hassani, Preforming of metal—polymer composites by electrical discharge compaction of powders, *Powder Metallurgy*, vol. 31, no. 3, pp. 173–177, 1988.
- [116] K. Tagashira, K. Ishihara, H.P. Shingu, The consolidation of mechanically ground iron powders by electro discharge compaction, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, vol. 40, pp. 967–970, 1993.
- [117] J. Saida, Y. Tanaka, Joining of Fe-Base amorphous alloy ribbons using high voltage discharging, *J. Jpn. Inst. Metals*, vol. 62, pp. 607–616, 1998.
- [118] J. Saida, K. Izutalli, Y. Tanaka, Consolidation of Co-base amorphous alloy powder by high voltage discharging method, *J. Jpn. Inst. Met.*, vol. 60, pp. 1200–1206, 1996.
- [119] K. Okazaki, Electro-discharge consolidation applied to nanocrystalline and RSP/MA powders, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 287, no. 2, pp. 189–197, 2000.
- [120] Y.B. An, W.H. Lee, Synthesis of porous titanium implants by environmental-electro-discharge-sintering process, *Mater Chem Phys*, vol. 95, no. 2–3, pp. 242–247, 2006.
- [121] K. Okazaki, W.H. Lee, D.K. Kim, R.A. Kopyczyk, Physical characteristics of Ti-6Al-4V implants fabricated by electrodischarge compaction, *J Biomed Mater Res*, vol. 25, no. 12, pp. 1417–1429, 1991.
- [122] W.H. Lee, J.G. Seong, Y.H. Yoon, C.H. Jeong, C.J. Van Tyne, H.G. Lee, S.Y. Chang, Synthesis of TiC reinforced Ti matrix composites by spark plasma sintering and electric discharge sintering: A comparative assessment of microstructural and mechanical properties, *Ceram Int*, vol. 45, no. 7, pp. 8108–8114, 2019.
- [123] N. Kishore, E.S. Sarma, V.B. Somu, S. Kar, V. Srinivas, Investigations on pulsed power application for nano-material consolidation., in *Proceedings of the Second International Conference on Industrial and Information Systems*, ICIIS 2007, pp. 316–365, 2007.
- [124] S. Kar, E.S. Sarma, V.B. Somu, N. Kishore, V. Srinivas, Evaluation of different consolidation methods for nanomaterials, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 343–346, 2008.
- [125] W. Zhang, M.L. Sui, K.Y. Hu, D.X. Li, X.N. Guo, G.H. He, B.L. Zhou, Formation of nanophases in a Cu–Zn alloy under high current density electropulsing, *J Mater Res*, vol. 15, no. 10, pp. 2065–2068, 2000.
- [126] Y. Liang, S. Xiang, T. Li, X. Zhang, Ultrafast fabrication of high-density Al–12Si compacts with gradient structure by electro-discharge sintering, *J Manuf Process*, vol. 54, pp. 301–308, 2020.
- [127] C.H. Lu, Y.C. Lin, K. Wang, M.J. Dai, C.K. Liu, L.L. Liao, H.C. Chien, Y.S. Chen, Capacitor discharge sintering with silver-nickel nano-composite in the interconnection of thermoelectric generators, in *Proceedings of the 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, pp. 370–373, 2014.

- [128] G.L. Burenkov, T.I. Istomina, A.I. Raichenko, Comparative studies of the properties of tools made by electro-discharge sintering and hot pressing, *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 39, pp. 618–622, 2000.
- [129] O.N. Sizonenko, G.A. Baglyuk, A.I. Raichenko, G.P. Bogatyreva, N.A. Oleinik, É.I. Taftai, E.V. Lipyán, A.S. Torpakov, Effect of high-voltage discharge on the particle size of hard alloy powders, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 49, no. 11, pp. 630–636, 2011.
- [130] O.M. Syzonenko, P.I. Loboda, A.D. Zaichenko, Y.V. Solodkyi, A.S. Torpakov, M.S. Prystash, V.O. Trehub, The influence of high-voltage electrical discharge on dispersion and structure of B4C powder, *Journal of Superhard Materials*, vol. 39, no. 4, pp. 243–250, 2017.
- [131] A.I. Raichenko, G.L. Burenkov, A.F. Khrienko, V.P. Litvinenko, Electric discharge sintering of binary powder mixtures, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 15, no. 8, pp. 602–606, 1976.
- [132] E.G. Grigoriev, A.V. Rosliakov, Electro-discharge compaction of WC–Co and W–Ni–Fe–Co composite materials, *J Mater Process Technol*, vol. 191, no. 1–3, pp. 182–184, 2007.
- [133] E.G. Grigoriev, V.Y. Goltsev, N.A. Gribov, A.V. Osintsev, A.S. Plotnikov, K.L. Smirnov, Determination of the mechanical properties of the materials produced by electric pulse powder consolidation, *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2020, no. 4, pp. 493–499, 2020.
- [134] K.E. Belyavin, D.V. Minko, O.O. Kuznechik, Modeling of the process of electric-discharge sintering of metal powders, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 77, no. 3, pp. 628–637, 2004.
- [135] D. Minko, K. Belyavin, V. Sheleg, Biomechanical properties of composite compact-porous titanium produced by electric discharge sintering, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 218, no. 1, art. 012008, 2017.
- [136] F.S. Gobber, J. Bidulská, A. Fais, F. Franchini, R. Bidulský, T. Kvačkaj, M. Actis Grande, Characterization of microstructural and mechanical properties after cold rolling of an electro-sinter-forged, *Arch. Met. Mater.*, vol. 65, pp. 787–792, 2020.
- [137] D. Egan, S. Melody, EDS as a method of manufacturing diamond tools, *Metal Powder Report*, vol. 64, no. 6, pp. 10–36, 2009.
- [138] W. Theisen, A. Schuermann, Electro discharge machining of nickel–titanium shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 378, no. 1–2, pp. 200–204, 2004.
- [139] S. Heuer, T. Lienig, A. Mohr, Th. Weber, G. Pintsuk, J.W. Coenen, F. Gormann, W. Theisen, Ch. Linsmeier, Ultra-fast sintered functionally graded Fe/W composites for the first wall of future fusion reactors, *Compos B Eng*, vol. 164, pp. 205–214, 2019.
- [140] W. Knoss M. Schlemmer, Process for the manufacture of high-density powder compacts, US Patent US5529746A, 25 Jun. 1996.
- [141] I. Forno, M. Actis Grande, A. Fais, On the application of electro-sinter-forging to the sintering of high-karatage gold powders, *Gold Bull*, vol. 48, no. 3, pp. 127–133, 2015.
- [142] A. Fais, A faster FAST: electro-sinter-forging, *Metal Powder Report*, vol. 73, no. 2, pp. 80–86, 2018.
- [143] A. Fais, Processing characteristics and parameters in capacitor discharge sintering, *J Mater Process Technol*, vol. 210, no. 15, pp. 2223–2230, 2010.
- [144] P. Schütte, J. Garcia, and W. Theisen, Electro discharge sintering as a process for rapid compaction in PM-technology., in *Proceedings of the International Powder Metallurgy Congress and Exhibition*, pp. 91–96, 2009.
- [145] Maggi SRL, Engineering, Planning and realization resistance welding machines. En http://www.maggiwelding.com/home_eng.htm, fecha de acceso 23/04/2023.
- [146] EPoS, e.Forging the Future. En <https://www.eposintering.com/>, fecha de acceso 23/04/2023
- [147] M. Yurlova, B. Tarasov, D. Shornikov, E. Grigoryev, E. Olevsky, Properties of UN sintered by high voltage electric discharge consolidation, *Phys Procedia*, vol. 72, pp. 378–381, 2015.

- [148] D.J. Williams, W. Jonhson, Heat generation in the high voltage discharge forming of sponge iron powders, in *Proceedings of the Twenty-First International Machine Tool Design and Research Conference*, pp. 183–190, 1980.
- [149] E.G. Grigoryev, E.A. Olevsky, Multiscale thermal processes in high voltage consolidation of powders, in *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions*, pp. 189–195, 2013.
- [150] O.N. Sizonenko, G.A. Baglyuk, A.I. Raichenko, É.I. Taftai, E.V. Lipyán, A.D. Zaichenko, A.S. Torpakov, E.V. Guseva, Variation in the particle size of Fe–Ti–B4C powders induced by high-voltage electrical discharge, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 51, no. 3, pp. 129–136, 2012.
- [151] S.T.S. Al-Hassani, M. Can, E.J. Watson, A second order approximation to nonlinear circuit equations as applied to high energy electrical discharge processes, *J Comput Appl Math*, vol. 15, no. 2, pp. 175–189, 1986.
- [152] A. Fais, M. Actis Grande, I. Forno, Influence of processing parameters on the mechanical properties of electro-sinter-forged iron based powders, *Mater Des*, vol. 93, pp. 458–466, 2016.
- [153] I. Bogachev, A. Yudin, E. Grigoryev, I. Chernov, M. Staltsov, O. Khasanov, E. Olevsky, Microstructure investigation of 13Cr-2Mo ODS steel components obtained by high voltage electric discharge compaction technique, *Materials*, vol. 8, no. 11, pp. 7342–7353, 2015.
- [154] A. Mohr, A. Röttger, M. Windmann, W. Theisen, Rezyklieren von metallischen spänen mittels electro-discharge sintering, *Materwiss Werksttech*, vol. 45, no. 6, pp. 552–560, 2014.
- [155] P. Scardi, M. D'incáu, M. Leoni, A. Fais, Dislocation Configurations in nanocrystalline FeMo sintered components, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41, no. 5, pp. 1196–1201, 2010.
- [156] Y. Zhou, W. Zhang, B. Wang, G. He, J. Guo, Grain refinement and formation of ultrafine-grained microstructure in a low-carbon steel under electropulsing, *J Mater Res*, vol. 17, no. 8, pp. 2105–2111, 2002.
- [157] J. Qiu, T. Shibata, C. Rock, K. Okazaki, Electro-Discharge consolidation of atomized high strength aluminum powders, *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, no. 3, pp. 226–231, 1997.
- [158] Y.J. Jo, Y.H. Yoon, Y.H. Kim, S.Y. Chang, J.Y. Kim, Y.K. Lee, C.J. Van Tyne, W.H. Lee, Surface modification of self-consolidated microporous Ti implant compacts fabricated by electro-discharge-sintering in air, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. 2, pp. 1287–1291 2017.
- [159] Y.B. An, N.H. Oh, Y.W. Chun, D.K. Kim, J.S. Park, K.O. Choi, T.G. Eom, T.H. Byun, J.Y. Kim, C.S. Byun, C.Y. Hyun, P.J. Reucroft, W.H. Lee, One-step process for the fabrication of Ti porous compact and its surface modification by environmental-electro-discharge-sintering of spherical Ti powders, *Surf Coat Technol*, vol. 200, no. 14–15, pp. 4300–4304, 2006.
- [160] M. Dzmityry, B. Klimenty, A porous materials production with an electric discharge sintering, *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 59, pp. 67–77, 2016.
- [161] W.H. Lee, Y.J. Jo, Y.H. Kim, Y.H. Jo, J.G. Seong, C.J. Van Tyne, S.Y. Chang, Self-Consolidation mechanism of porous Ti-6Al-4V implant prototypes produced by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 2, pp. 1185–1189, 2015.
- [162] W.H. Lee, S.J. Kim, W.J. Lee, C.S. Byun, D.K. Kim, J.Y. Kim, C.Y. Hyun, J.G. Lee, J.W. Park, Mechanism of surface modification of a porous-coated Ti-6Al-4V implant fabricated by electrical resistance sintering, *J Mater Sci*, vol. 36, no. 14, pp. 3573–3577, 2001.
- [163] W.H. Lee, J.W. Park, Evaluation of compressive yield and ultimate strengths of EDC porous-surfaced Ti-6Al-4V dental implants with solid core, *J Mater Sci Lett*, vol. 19, no. 11, pp. 925–927, 2000.
- [164] W.H. Lee, C.Y. Hyun, XPS study of porous dental implants fabricated by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in a vacuum atmosphere, *Appl Surf Sci*, vol. 252, no. 12, pp. 4250–4256, 2006.
- [165] Y.H. Kim, Y.J. Cho, C.M. Lee, S.J. Kim, N.S. Lee, K.B. Kim, E.C. Jeon, J.-H. Sok, J.S. Park, H. Kwon, K.B. Lee, W.H. Lee, Self-assembled microporous Ti-6Al-4V implant compacts induced by electro-discharge-sintering, *Scr Mater*, vol. 56, no. 6, pp. 449–451, 2007.

- [166] W.H. Lee, C.Y. Hyun, Surface characteristics of self-assembled microporous Ti-6Al-4V compacts fabricated by electro-discharge-sintering in air, *Appl Surf Sci*, vol. 253, no. 10, pp. 4649–4651, 2007.
- [167] Y.J. Jo, C.M. Lee, H.S. Jang, N.S. Lee, J.H. Suk, W.H. Lee, Mechanical properties of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants fabricated by electro-discharge-sintering, *J Mater Process Technol*, vol. 194, no. 1–3, pp. 121–125, 2007.
- [168] Y.W. Cheon, Y.J. Jo, C.M. Lee, H.S. Jang, K.B. Kim, W.H. Lee, Consolidation of mechanical alloyed Ti-37.5 at.% Si powder mixture using an electro-discharge technique, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 467, no. 1–2, pp. 89–92, 2007.
- [169] S.Y. Chang, H.S. Jang, Y.H. Yoon, Y.H. Kim, J.Y. Kim, Y.K. Lee, W.H. Lee, Self-Consolidation and surface modification of mechanical alloyed Ti-25.0 at.% Al powder mixture by using an electro-discharge technique, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. 2, pp. 1293–1297, 2017.
- [170] H. Jang, Y. Cho, T. Kang, K. Kim, W. Lee, A study on the synthesis and consolidation of Ti3Al by electro-discharge, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, vol. 47, pp. 488–493, 2009.
- [171] G.A. Song, J.S. Shin, T.J. Kang, H.S. Choi, J.K. Lee, M.H. Lee, T.S. Kim, E. Fleury, F. Prima, W.H. Lee, K.B. Kim, Decomposition of icosahedral phase in Ti52Zr28Ni20 powder during electro-discharge sintering, *J Alloys Compd*, vol. 504S, pp. S302–S305, 2010.
- [172] C. Balagna, A. Fais, K. Brunelli, L. Peruzzo, S. Spriano, Effect of heat treatments on a Ni-Ti alloy sintered by electro-sinter-forging, *J Alloys Compd*, vol. 726, pp. 338–347, 2017.
- [173] C. Balagna, A. Fais, K. Brunelli, L. Peruzzo, M. Horynov, L. Celko, S. Spriano, Electro-sinter-forged Ni-Ti alloy, *Intermetallics*, vol. 68, pp. 31–41, 2016.
- [174] A. Fais, P. Scardi, Capacitor discharge sintering of nanocrystalline copper, *Zeitschrift fur Kristallographie Supplements*, vol. 27, pp. 37–44, 2008.
- [175] A.G. Anisimov, V.I. Mali, Possibility of electric-pulse sintering of powder nanostructural composites, *Combust Explos Shock Waves*, vol. 46, no. 2, pp. 237–241, 2010.
- [176] J.Y. Cho, G.A. Song, H.S. Choi, Y.H. Kim, T.S. Kim, M.H. Lee, H.S. Lee, H.J. Kim, J.K. Lee, E. Fleury, Y. Seo, K.B. Kim, Necking mechanisms on porous metallic glass and W compacts using electro-discharge sintering, *J Alloys Compd*, vol. 536, no. SUPPL.1, pp. S78–S82, 2012.
- [177] J.Y. Cho, J.S. Shin, Y.J. Jo, J.K. Lee, M.H. Lee, H.S. Lee, W.H. Lee, K.B. Kim, Formation of porous metallic glass compacts by electro-discharge sintering, *J Alloys Compd*, vol. 509S, pp. S184–S187, 2011.
- [178] X. Wu, J. Guo, Effect of liquid phase on densification in electric-discharge compaction, *J Mater Sci*, vol. 42, no. 18, pp. 7787–7793, 2007.
- [179] X.Y. Wu, W. Zhang, W. Wang, F. Yang, J.Y. Min, B.Q. Wang, J.D. Guo, Ultrafine WC-10Co cemented carbides fabricated by electric-discharge compaction, *J Mater Res*, vol. 19, no. 8, pp. 2240–2244, 2004.
- [180] X. Wu, J. Guo, Electric-discharge compaction of graded WC-Co composites, *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 26, no. 1, pp. 28–32, 2008.
- [181] E. Grigoryev, High voltage electric discharge consolidation of tungsten carbide - cobalt powder, en *Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry*, Edited by John Cuppoletti, InTech Open, 2001.
- [182] A. Fais, Discharge sintering of hard metal cutting tools., in *Proceedings of the International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2013*, pp. 13–18, 2013.
- [183] E.G. Grigoryev, L.Y. Lebedeva, O.L. Khasanov, E.A. Olevsky, Structure of zirconium alloy powder coatings processed by high voltage electric discharge consolidation, *Adv Eng Mater*, vol. 16, no. 6, pp. 792–796, 2014.
- [184] L. Leich, A. Röttger, W. Theisen, M. Krengel, Densification of nanocrystalline NdFeB magnets processed by electro-discharge sintering – Microstructure, magnetic, and mechanical properties, *J Magn Magn Mater*, vol. 460, pp. 454–460, 2018.

- [185] A. Fais, M. Leoni, P. Scardi, Fast sintering of nanocrystalline copper, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, no. 5, pp. 1517–1521, 2012.
- [186] O.N. Sizonenko, N.A. Oleinik, G.A. Petasyuk, G.D. Il'nitskaya, G.A. Bazalii, V.S. Shamraeva, É.I. Taftai, A.S. Torpakov, A.D. Zaichenko, E.V. Lipyman, Effect of high-voltage electrical discharge treatment of diamond powders on their mechanical characteristics, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 52, no. 7, pp. 365–369, 2013.
- [187] E.G. Grigoryev, E.A. Olevsky, A.V. Yudin, M.S. Yurlova, Wave mode high voltage consolidation of powder materials, *Comput Mater Sci*, vol. 100, pp. 8–14, 2015.
- [188] C. Rock, J. Qiu, K. Okazaki, Electro-discharge consolidation of nanocrystalline Nb—Al powders produced by mechanical alloying, *J Mater Sci*, vol. 33, no. 1, pp. 241–246, 1998.
- [189] T. Alp, M. Can, S.T.S. Al-Hassani, Electroimpact compaction of PM components, *Powder Metallurgy*, vol. 30, no. 1, pp. 29–36, 1987.
- [190] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 44, pp. 45–89, 2004.
- [191] Liquidmetal, en www.liquidmetal.com/, fecha de acceso 23/04/2023.
- [192] J. Schroers, N. Paton, Amorphous metal alloys form like plastics, *Advanced Materials & Processes*, vol. 64, pp. 61–63, 2006.
- [193] Materials for Kinetic energy penetrators. Darpa. En www.darpa.mil/dso/thrust/matdev/sam/presentations/bdowding.pdf, fecha de acceso 23/04/2023.
- [194] S. Elkan, Los vidrios metálicos y su aplicación en aeronáutica, Trabajo fin carrera, Escola Politecnica superior de Castelldefels, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009.
- [195] H. Warlimont, Amorphous metals driving materials and process innovations, *Materials Science and Engineering A*, vol. 304–306, pp. 61–67, 2001.
- [196] A. Inoue, Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304–306, pp. 1–10, 2001.
- [197] I.O. Guerra Martínez, J.A. Santiago López, Caracterización electroquímica de catalizadores metálicos amorfos y su desempeño en celdas de combustible Tipo PEM, Trabajo fin de carrera, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2009.
- [198] N. Ruiz-Jimenez, Obtención y caracterización de MEAs con aleaciones amorfas de base NiNbPtX como catalizadores para celdas de combustible PEM, Tesis Doctoral, Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [199] S. Tumanski, Handbook of magnetic measurements, *CRC Press Taylor & Francis Group*, Poland, 2011.
- [200] K. Yamada, Y. Ishikawa, Y. Endoh, T. Masumoto, The magnetic phase transition of an amorphous FePC and its alloys containing Ni and Cr, *Solid State Commun*, vol. 16, no. 12, pp. 1335–1338, 1975.
- [201] H.Y. Jung, M. Stoica, S. Yi, D.H. Kim, J. Eckert, Electrical and magnetic properties of Fe-based bulk metallic glass with minor Co and Ni addition, *J Magn Magn Mater*, vol. 364, pp. 80–84, 2014.
- [202] M.Z. Shoushtari, A. Emami, S.E.M. Ghahfarokhi, Effect of bismuth doping on the structural and magnetic properties of zinc-ferrite nanoparticles prepared by a microwave combustion method, *J Magn Magn Mater*, vol. 419, pp. 572–579, 2016.
- [203] B. Chandra Sekhar, G.S.N. Rao, O.F. Caltun, B. Dhana Lakshmi, B. Parvatheeswara Rao, P.S.V. Subba Rao, Magnetic and magnetostrictive properties of Cu substituted Co-ferrites, *J Magn Magn Mater*, vol. 398, pp. 59–63, 2016.
- [204] M.T. Farid, I. Ahmad, M. Kanwal, G. Murtaza, I. Ali, M.N. Ashiq, S.A. Khan, Magnetic and electric behavior of praseodymium substituted CuPryFe₂-yO₄ ferrites, *J Magn Magn Mater*, vol. 422, pp. 337–343, 2017.
- [205] R. Zahir, F.U.Z. Chowdhury, M.M. Uddin, M.A. Hakim, Structural, magnetic and electrical characterization of Cd-substituted Mg ferrites synthesized by double sintering technique, *J Magn Magn Mater*, vol. 410, pp. 55–62, 2016.

- [206] K. Praveena, K. Sadhana, S. Bharadwaj, S.R. Murthy, Development of nanocrystalline Mn–Zn ferrites for high frequency transformer applications, *J Magn Magn Mater*, vol. 321, no. 16, pp. 2433–2437, 2009.
- [207] H.R.A. Fordoei, A. Gholami, S.H. Fathi, A. Abbasi, A new approach to eliminating of chaotic ferroresonant oscillations in power transformer, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 67, pp. 152–160, 2015.
- [208] V.M. Vasilyev, V.G. Lulko, Soft magnetic materials for transformers sintered from iron base powders, *Metal Powder Report*, vol. 52, no. 9, pp. 45–50, 1997.
- [209] E.N. Andreev, L.I. Chubraeva, Investigation of a model HTSC transformer with amorphous alloy cores, *J Mater Process Technol*, vol. 181, no. 1–3, pp. 25–30, 2007.
- [210] K. Draxler, R. Styblíková, Use of nanocrystalline materials for current transformer construction, *J Magn Magn Mater*, vol. 157–158, pp. 447–448, 1996.
- [211] Permalloy 80, ESPI Metals. En <http://www.espi.com/index.php/technical-data/175-permalloy-80>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [212] A. Mager, About the influence of grain size on coercivity, *Ann. Phys.*, pp. 11–15, 1952,
- [213] TDK, Siferrit N87, Ferrites and accessories. En <https://en.tdk.eu/download/528882/6a0da25e2745be5c13b587b3d4a8de48/pdf-n87.pdf>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [214] VAC, VacuumSchmelze, Nanocrystalline Vitroperm 500F, Toroidal Cores for Common Mode Chokes applications. En https://www.ammec.com.cn/?gclid=EAIaIQobChMIwJf5mK3C_gIVFCwGAB23zwGQEAYASAAEgKsd_D_BwE, fecha de acceso 23/04/2023
- [215] M. Inc. Hitachi metals, Metglas 2605, Amorphous alloys for transformer cores. En <http://www.metglas.com/assets/pdf/2605sa1.pdf>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [216] Ed. W.F. Gale, T.C. Totemeier, *Smithells metals reference book*, Eighth Edition, pp. 20–13, 2004.
- [217] Inc. Micrometals, Power Cores. En <http://www.micrometals.com/index.html>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [218] En <https://www.ree.es/es>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [219] Energía y desarrollo económico en América latina, 2016. En <http://www.afinidadelectrica.com.ar/articulo.php>, fecha de acceso 23/04/2023.
- [220] International Energy Agency, Market Trends and Medium-Term Prospects, Energy efficiency market report 2013, France, 2013. En https://iea.blob.core.windows.net/assets/f15f5fab-62cf-45f9-8016-2d1129fb8ca6/EEMR2013_free.pdf, fecha de acceso 23/04/2023.
- [221] Red eléctrica de España, “El sistema eléctrico español. Informe 2020,” En https://www.ree.es/sites/default/files/publication/2022/05/downloadable/inf_sis_elec_ree_2020_0.pdf, fecha de acceso 23/04/2023.
- [222] Cerca del 10% de la electricidad generada se pierde en transporte y distribución, 2004. http://www.consumer.es/web/es/economia_domestica/2004/07/12/105686.php#sthash.l3wMYksb.dpuf, fecha de acceso 23/04/2023.
- [223] M.J. Heathcote, *J & P Transformer book, a practical technology of the power transformer*, Thirteenth Ed., Newnes, 2007.
- [224] A.J. Moses, M. Yasin, M. Soiński, Evaluation of novel transformer cores, *J Magn Magn Mater*, vol. 133, no. 1–3, pp. 637–639, 1994.
- [225] A.S. Tatevosyan, A.A. Tatevosyan, N.V. Zaharova, The study of the electrical steel and amorphous ferromagnets magnetic properties, *Procedia Eng*, vol. 152, pp. 727–734, 2016.
- [226] A. Irigoyen, C. Gómez-Polo, J. Pérez-Conde, New current transformer device based on non-magnetostrictive amorphous ribbons, *Sens Actuators A Phys*, vol. 91, no. 1–2, pp. 76–79, 2001.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen, en primer lugar, las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales de partida, de los materiales parcialmente procesados y de los compactos finales obtenidos. Se trata de manera resumida de la caracterización de polvos elementales, tiras amorfas, polvos obtenidos de las tiras amorfas y compactos sinterizados.

Posteriormente, se presenta el procedimiento experimental seguido para la **obtención de cintas de la aleación amorfa Fe₇₈-Si₉-B₁₃**, conocida más comúnmente como **Metglas**, mediante la técnica de **melt spinning**. Se sigue con la descripción del procedimiento seguido en la **conversión de las cintas a polvos amorfos** por molienda mecánica, y se terminará con la consolidación de estos polvos de la aleación Fe₇₈-Si₉-B_{13 mediante la técnica de **consolidación por descarga eléctrica de condensadores (CDEC)**.}

La Figura 3.1 esquematiza el procedimiento seguido hasta la obtención de los compactos finales.

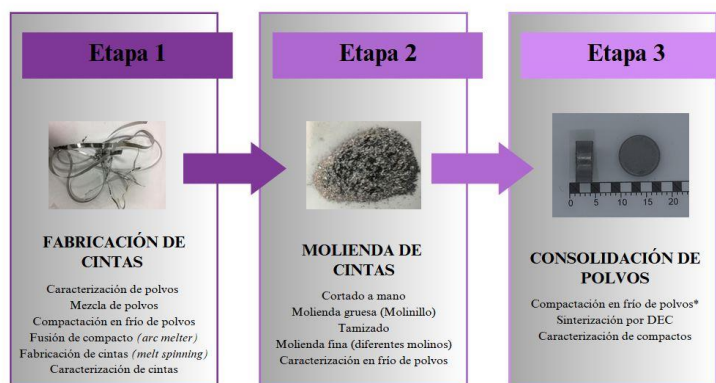


Figura 3.1. Esquema del proceso llevado a cabo para la obtención de compactos de la aleación amorfa Metglas.

Debe comentarse que sobre este procedimiento general se han producido algunas variantes, por ejemplo, las primeras experiencias llevadas a cabo mediante CDEC se

realizaron sobre polvo de Fe elemental, por lo que, en dicho caso, las etapas 1 y 2 indicadas en la Figura 3.1 no fueron necesarias.

3.2. CARACTERIZACIÓN.

La presente Tesis Doctoral se enmarca en un estudio más amplio, y en los estudios que complementan a esta Tesis se han obtenido polvos amorfos de Metglas mediante aleado mecánico de polvos elementales. Dado que las propiedades de los materiales obtenidos estarán en parte determinadas por las propiedades de las materias primas utilizadas, y para no introducir variables que puedan dificultar la comparativa con el resto de los resultados obtenidos, los materiales de partida que se han empleado en la presente Tesis Doctoral son polvos, y no materiales elementales en forma maciza.

Los **polvos** se caracterizan en cuanto a su tamaño de partículas (granulometría), fluidez, densidad aparente, absoluta, y de golpeo. Se determina también la curva de compresibilidad y la relación entre porosidad y resistividad eléctrica. Además, se realiza un estudio morfológico y microestructural mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Si bien todas estas propiedades son de poca importancia para los polvos de partida (excepto en el caso de emplear polvos elementales de Fe para directamente elaborar compactos), adquieren mayor relevancia en los polvos amorfos obtenidos a partir de las tiras de Metglas.

Los **compactos** se han caracterizado microestructuralmente igual que los polvos (mediante XRD, SEM y TEM) y se ha determinado además su dureza, resistividad eléctrica y propiedades magnéticas. También se ha realizado una caracterización adicional para conocer, por ejemplo, la porosidad residual tras la sinterización.

Toda esta caracterización se ha realizado en equipos de la Universidad de Huelva, otros ubicados en los laboratorios del Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte de la Universidad de Sevilla, así como en sus Servicios Centrales de Investigación, y cuando ha sido necesario se han realizado medidas en otros centros, como ha sido el caso de la mayoría de las medidas de propiedades magnéticas.

3.2.1. Distribución de tamaño de partículas de los polvos (granulometría).

Para la determinación de la distribución de tamaños de partículas se ha empleado la técnica de difracción láser. Se ha utilizado un equipo de la empresa Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000 (Figura 3.2a). Su principio de funcionamiento se basa en que la dispersión de la luz provocada por las partículas se produce con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. Los datos de la intensidad de dispersión angular permiten al equipo calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión. Para medir el ángulo de dispersión y con ello calcular el tamaño de partículas el equipo posee de un conjunto de detectores y dos fuentes láser, una de luz roja de He-Ne para tamaños de partículas grandes y otra de luz azul de 466 nm de longitud de onda para la medida de tamaños pequeños. Los detectores, colocados en diferentes posiciones angulares (Figura 3.2b), permiten medidas en un rango de entre 0.2 y 2000 μm .

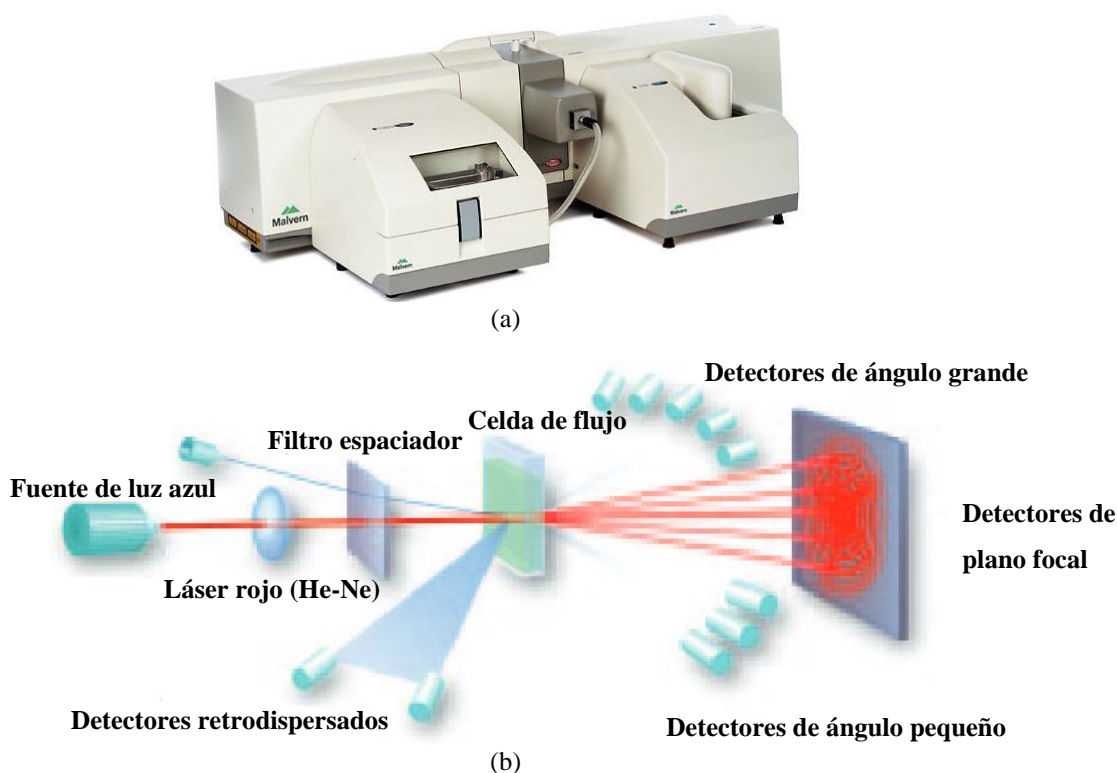


Figura 3.2. Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) para la determinación de la distribución de tamaño de partículas por difracción láser, (a) equipo y (b) esquema de sus componentes.

El procedimiento de medida que se sigue consiste en (i) la puesta a cero inicial del equipo, (ii) la dispersión de la muestra de polvo a medir en alcohol con un tensoactivo (Igepal CA630 de Fluka) para evitar la aglomeración de las partículas, (iii) activar la circulación de la suspensión por el interior del equipo con el dispositivo agitador-bomba, y por último (iv) la conexión del láser.

El software del equipo proporciona los valores de $d(0.1)$, $d(0.5)$, $d(0.9)$ y $d[4:3]$, entre otros. En todas las muestras analizadas se realizan 4 mediciones, y para evaluar el efecto de la aglomeración del polvo, se aplican ultrasonidos en el baño con la muestra dispersa en tres de ellas.

3.2.2. Fluidez de los polvos.

La fluidez de los polvos se determina a partir del fluidímetro de Hall (Figura 3.3), siguiendo el procedimiento recogido por la norma UNE EN-ISO 4490 [1] o su homóloga ASTM B 213 [2]. Según este procedimiento, 50 g de polvo se introducen en el cono del fluidímetro de Hall tapando el orificio de descarga de forma manual, y se pone en marcha un cronómetro cuando se libere el orificio de descarga. La fluidez se define como el tiempo en segundos que tardan los 50 g de polvo en pasar a través del orificio del cono.



Figura 3.3. Fluidímetro de Hall empleado para la determinación de la fluidez.

3.2.3. Densidad aparente de los polvos.

La densidad aparente es la masa de polvo que ocupa el material por unidad de volumen, incluyendo los espacios vacíos interparticulares. Su determinación se realiza según el procedimiento descrito en la norma UNE EN-ISO 3923-1 [3] o su homóloga ASTM B 212 [4]. Según este, se debe llenar cuidadosamente con 50 g de polvo un fluidímetro de Hall ubicado a 25 mm de distancia de una cubeta con capacidad de 25 cm³ (Figura 3.3). El polvo se descarga entonces sobre la cubeta (en caso de no fluir se ayuda con cortos golpes secos en el cono) y ésta se enrasa y se pesa en una balanza previamente tarada con la cubeta vacía.

La densidad aparente, ρ_a , normalmente expresada en g/cm³, se define como la masa pesada dividida por los 25 cm³ del volumen de la cubeta.

3.2.4. Densidad de golpeo de los polvos.

La densidad de golpeo es la relación existente entre una determinada masa de polvo y el volumen que ocupa cuando es compactado mediante sacudidas hasta que dicho volumen no varía. La densidad de golpeo de los polvos se determina según el procedimiento seguido en la norma UNE EN-ISO 3953 [5] o su homóloga ASTM B 527-23 [6]. La medición se realiza vertiendo, desde una altura de 3 mm, 50 g de polvo en el interior de una probeta con una capacidad de 25 cm³ graduada en intervalos de 0.2 cm³. La probeta debe estar apoyada sobre la base vibratoria de goma dura, sometiéndola durante 1 minuto a una frecuencia de vibración de entre 100 y 300 sacudidas por minuto. Terminado el ensayo se anota el volumen ocupado por los 50 g calculándose la densidad de golpeo ρ_g , normalmente expresada en g/cm³, como 50 g dividido por el volumen ocupado por el polvo.

3.2.5. Densidad absoluta.

Se define la densidad absoluta de un material como la masa de polvo por unidad de volumen, excluyendo el espacio vacío entre partículas (dado que los materiales

empleados están en forma de polvo). La determinación se realiza de forma automática con un picnómetro Accupyc II 1340 de Micromeritics (Figura 3.4).



Figura 3.4. Picnómetro automático Accupyc II 1340 (Micromeritics) y esquema del procedimiento de medida.

Este equipo determina el volumen que ocupa una muestra sólida (teniendo en cuenta la porosidad abierta del material) mediante la medición del volumen de un gas, en este caso helio, desplazado por la presencia del material. La muestra se vierte en el interior de una cubeta cerrada que se introduce en el equipo. Las presiones del gas, medidas después de llenar la cámara de la muestra, y después de descargarlo en una segunda cámara vacía, permiten calcular el volumen de la muestra.

Dividiendo la masa de la muestra entre el volumen determinado en el picnómetro se obtiene la densidad absoluta del material, ρ_a .

La densidad absoluta sirve además como referencia para el cálculo de densidades relativas. La densidad relativa (ρ_r) es la relación existente entre la densidad de la muestra (ya sea la aparente, la de golpeo, o bajo una presión cualquiera aplicada a la masa de polvo) y la densidad absoluta del material, que se toma como referencia. Resulta por tanto ser una magnitud adimensional.

3.2.6. Curva de compresibilidad del polvo.

La curva de compresibilidad de una masa de polvo relaciona la densidad relativa de esta con una presión creciente aplicada. El procedimiento seguido para su determinación viene recogido en la norma UNE-EN ISO 3927 [7]. Según este

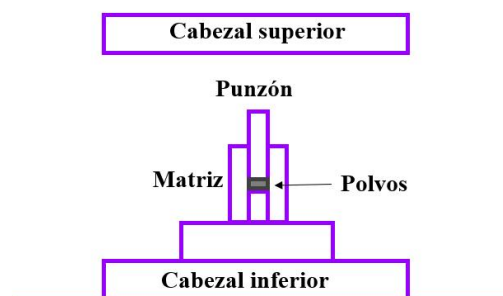
procedimiento, deben realizarse diferentes compactaciones de polvos a diferentes presiones para obtener diversas parejas de valores y poder representar la curva. Para aliviar este procedimiento se puede utilizar un procedimiento análogo, que posibilita obtener todos los puntos experimentales necesarios para trazar la curva de compresibilidad del material con la fabricación de un solo compacto.

Los ensayos se han realizado en la máquina de ensayo universal Instron 5505, mediante la compactación, en una matriz cilíndrica con una cavidad de 8 mm de diámetro, de 3 g de polvo (si bien para los polvos de B y Si ha sido suficiente con 1 g de material).

El sistema de medida se muestra en la Figura 3.5. Una vez lubricada la matriz y vertido el polvo, se presiona mediante dos rampas de subida continua hasta llegar a presión deseada. La primera rampa está definida a una velocidad de 600 kg/min hasta 25 MPa por debajo de la presión deseada, la segunda rampa es a una velocidad de 60 kg/min, hasta llegar al valor final fijado, que se mantiene durante dos minutos antes de registrar la geometría del sistema en ese momento. Estos procesos de carga se repiten hasta llegar a una presión final de 1300 MPa.



(a)



(b)

Figura 3.5. (a) Máquina de ensayos universal Instron 5505 cargada con la matriz, punzón y polvo de ensayo (b) esquema del montaje de la matriz y punzones con los polvos en su interior.

Los datos obtenidos permiten representar la curva de compresibilidad, que permite predecir el valor de la porosidad de la columna de polvo para cualquier presión aplicada.

3.2.7. Curva resistividad-porosidad del polvo.

La curva resistividad-porosidad relaciona la resistividad eléctrica de una masa de polvo con su porosidad. La resistividad será un factor determinante en el proceso de consolidación por descarga de condensadores.

La Figura 3.6 muestra el montaje realizado para las medidas. Se emplea una matriz de PVC con una cavidad de 8 mm de diámetro en la que, una vez colocado el electrodo inferior, se vierte el polvo (unos 15 g para el polvo de Fe y 7 g para el Si y B). Este se vibra durante 1 minuto para alcanzar la densidad de golpeo del polvo, y posteriormente se cierra con el electrodo superior. Todo el conjunto se coloca en una máquina de ensayos universales (Instron 5505) y se conecta a un ohmímetro (Chauvin Arnoux CA 6240).

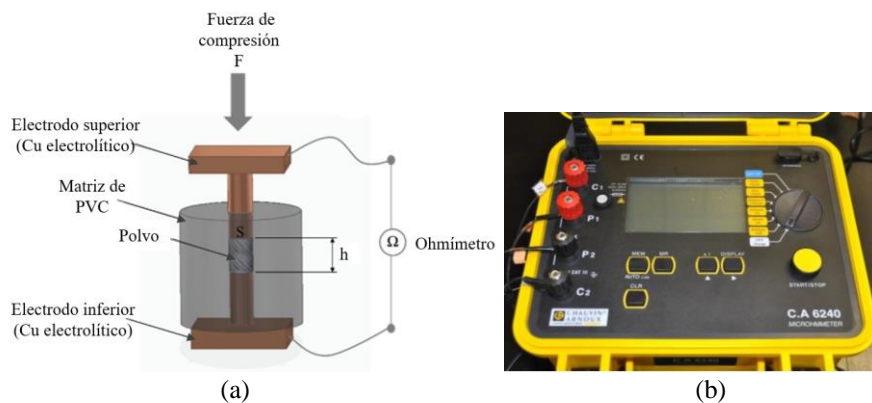


Figura 3.6. (a) Montaje para la determinación de las curvas resistividad-porosidad. (b) Micro-ohmímetro digital Chauvin Arnoux CA 6240.

Para diferentes presiones aplicadas sobre electrodo superior, y tras la estabilización de dicha presión, se registra la altura de la columna de polvo con una precisión de 1 μm , lo que permite conocer la porosidad, y se mide la resistencia eléctrica mediante un puente Kelvin, con un rango de medida de 0.01 $\mu\Omega$ - 1000 Ω . A partir de la resistencia medida se calcula la resistividad eléctrica del polvo. Se emplean para ello las Ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$\theta = 1 \cdot \frac{m}{S \cdot h} \quad (3.1)$$

$$\rho_E = R_m \cdot \frac{m}{S \cdot h} \quad (3.2)$$

donde θ es la porosidad, m la masa de polvo, ρ_a la densidad absoluta del polvo, S la sección transversal, h la altura de la columna de polvo, ρ_E la resistividad eléctrica efectiva del polvo, y R_m la resistencia medida en el ohmímetro.

3.2.8. Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica (ρ) de los compactos se obtiene a partir de la medida de la resistencia eléctrica (R), llevada a cabo mediante un ohmímetro (CA-6240 de Chauvin Arnoux) con un rango de medida entre 0.01 m Ω y 1000 Ω . La medida se realiza con un puente de Kelvin mediante el método de las cuatro puntas, separadas una distancia $d = 1$ mm en el dispositivo empleado (Figura 3.7).

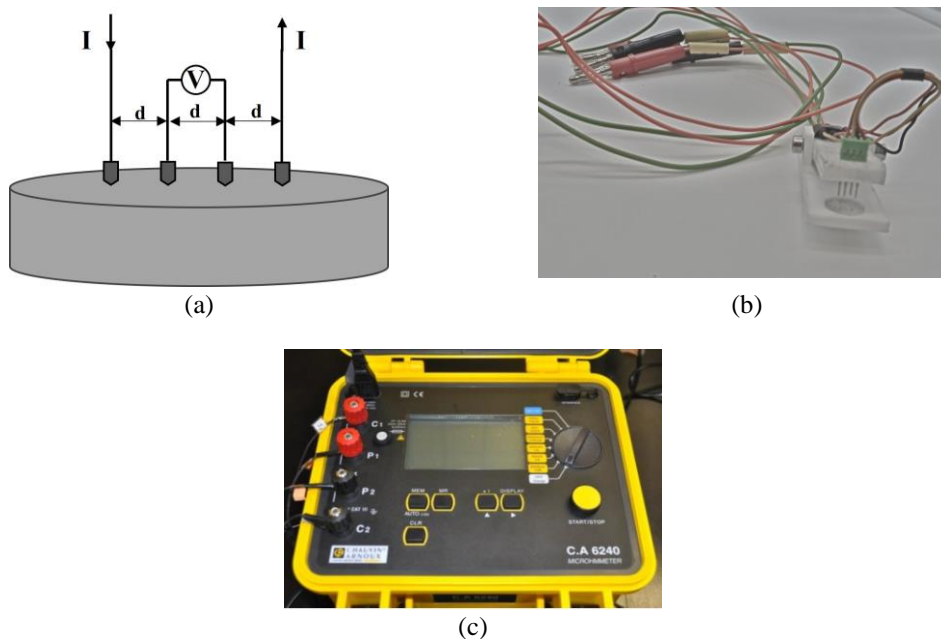


Figura 3.7. (a) Esquema de la sonda de medida de la resistencia eléctrica. (b) Útiles de medida adaptados al ohmímetro CA-6240. (c) Ohmímetro digital Chauvin Arnoux CA 6240.

Para cada compacto se calcula la media de cuatro valores de resistencia eléctrica (ocho medidas, pues se varía la polaridad para eliminar los efectos termoeléctricos y se calcula la media). El error relativo en el cálculo de la resistividad, según la incertidumbre en la medida de los valores de resistencia, es siempre inferior al 7%. La resistividad eléctrica del compacto se calcula mediante la Ecuación 3.3:

$$\rho = 2\pi \cdot d \cdot R \quad (3.3)$$

3.2.9. Caracterización microestructural.

Para la caracterización microestructural de los materiales se han empleado técnicas de difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido SEM y microscopía electrónica de transmisión TEM. Además, la microestructura de los materiales se ha completado mediante el uso de microscopía óptica.

La **DRX** se ha empleado para determinar si polvos y compactos presentan un ordenamiento atómico cristalino o amorfo, y se ha realizado en difractómetros D8 Advance y D8C Advance de Bruker (Figura 3.8), este último con la opción de realizar estudios a diferentes temperaturas de la muestra. En los materiales cristalinos se pueden identificar fases mediante las posiciones de los picos de difracción, y con un estudio detallado de estos, realizar análisis cuantitativos y determinar características microestructurales del material (parámetro de red de la estructura cristalina, tamaño de cristalita y microdeformaciones). Con fases amorfas, se observa la desaparición de los picos en el difractograma, con la prevalencia de un solo pico ancho (a unos 45° para las aleaciones base Fe).



Figura 3.8. Difractómetros D8 Advance y D8C Advance de Bruker.

Los difractogramas más generales (análisis cualitativos para discernir entre estado amorfo o cristalino, e identificar las fases cristalinas en su caso) se han realizado con un paso de 0.05° y un tiempo por paso de 2 s, barriendo el ángulo 2θ desde 35° a 55° . Los ensayos más detallados (análisis cuantitativos para conocer los porcentajes de las fases presentes) se han realizado de 20° a 80° con un paso de 0.03° y un tiempo por paso de 2.7 s. En el caso de estudiar distintas temperaturas, se realizan en vacío y con un calentamiento a $8^\circ/\text{min}$ a temperaturas desde 30 hasta 800°C , y de nuevo a 30°C , con paso de 0.03° y tiempo de 3.6 s. En general, las mediciones se han realizado con monocromador en el equipo, salvo cuando por la configuración del equipo no haya sido posible.

Para los estudios mediante **DSC** se utiliza un equipo SDT Q600 de TA Instruments (Figura 3.9). Es un equipo, se impone un ritmo de calentamiento a la muestra, registrándose las aportaciones exotérmicas o endotérmicas de las transformaciones que ocurren en la muestra según la temperatura de la muestra en cada momento. Las experiencias se han realizado sobre las tiras amorfas, en atmósfera de argón, y entre 20 y 650°C con una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

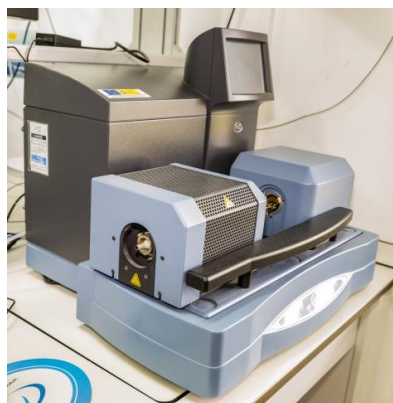


Figura 3.9. Equipo para la realización de ensayos de DSC, modelo SDT Q600 de TA Instruments.

La microscopía **SEM** se ha empleado para la caracterización morfológica de los polvos de partida y los triturados a partir de cintas, así como para el estudio de la topografía de las cintas y la medida de sus espesores. El microscopio empleado es un FEI Teneo (Figura 3.10). Se ha empleado el detector de electrones secundarios (SE) para la observación topográfica de las muestras (principalmente forma de polvos, y superficies de fractura causada por impacto manual de las muestras consolidadas), el

de electrones retrodispersados (BSE) para la observación de variaciones de composición y el detector de rayos X (EDS) para obtener información analítica cuantitativa.



Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI Teneo

La microscopía **TEM** se ha empleado para caracterizar polvos y compactos en cuanto a la presencia de fases amorfa o nanocristalina, para la medida de tamaño de nanocristales y el estudio de la distribución de los diferentes componentes de la aleación mediante energía dispersiva de rayos X (EDX). Se han empleado los microscopios Philips CM-200 con microanálisis por EDX y el FEGTEM FEI Talos de alta resolución (Figura 3.11).

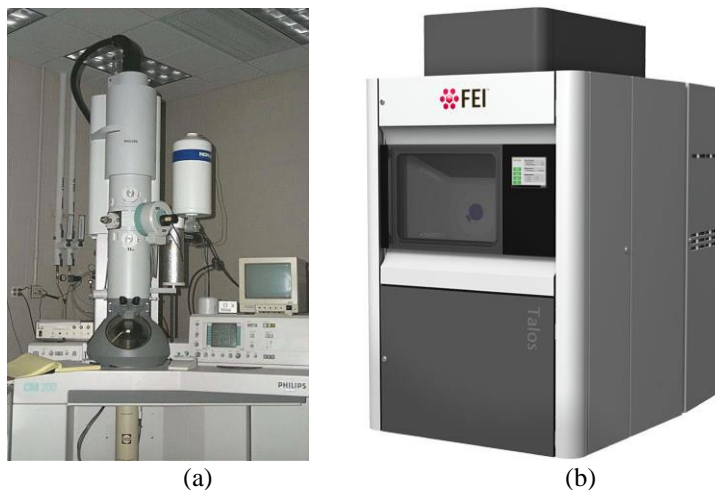


Figura 3.11. Microscopios electrónicos de transmisión: (a) Philips CM-200 y (b) FEI Talos.

En cuanto a la microscopía óptica, para observar detalles genéricos de las muestras consolidadas se ha empleado una **lupa estereoscópica** (SMZ 25 de Nikon), y para

mayores detalles un **microscopio metalográfico** (SZ3 de Nikon), mostrados en la Figura 3.12.

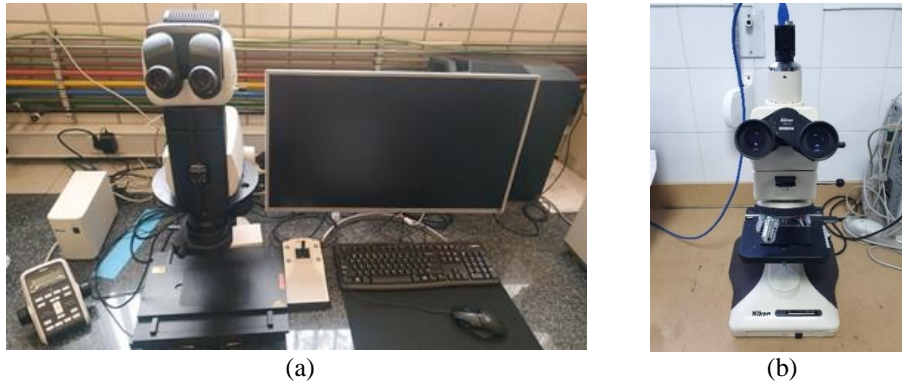


Figura 3.12. (a) Lupa estereoscópica SMZ 25 y (b) microscopio SZ3.

En general, las muestras son embutidas en resina para su mejor manejo, cortadas, lijadas y pulidas, y si es necesario posteriormente se atacan durante 5-10 segundos con nital (ácido nítrico diluido al 5% con alcohol etílico).

Para la embutición se ha empleado resina epoxi o la resina DMT ACECold soluble en acetona. Posteriormente se realiza un corte en el plano radial de la probeta mediante una cortadora de precisión (Micracut 151 de Metkon) (Figura 3.13).

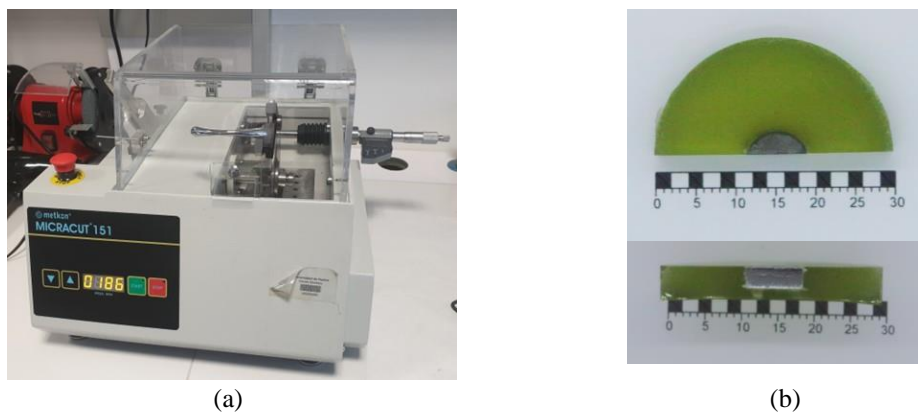


Figura 3.13. (a) Cortadora de precisión Micracut151 y (b) compacto embutido en resina DMT AceCold y cortado radialmente.

El desbaste se realiza con lijas de agua de SiC de granulometría de 600, 1200 y 2500 (o 4000 en algunos casos), en un equipo Forcipol 2V de Metkon, y el pulido sobre paño de billar humedecido con agua con alúmina de 0.3 a 3 μm , en un equipo Forcipol

1V de Metkon (Figura 3.14). Tras el pulido se enjuaga la probeta con agua y posteriormente con alcohol para proceder a secarla con un secador de mano.



Figura 3.14. (a) Desbastadora Forcipol 2V y (b) pulidora Forcipol 1V, ambas de Metkon.

3.2.10. Microdureza.

La medida de la dureza de los materiales se ha realizado con dos microdurómetros (Figura 3.15), un HMV-G de Shimadzu y un DuraScan 50G5 de la empresa Emcotest, según las directrices de la norma descrita en [8]. El primero se empleó para la medida de la **microdureza** de las tiras (ensayos $HV_{0.1}$), mientras que los compactos sinterizados se han medido en el segundo modelo (ensayos HV_1 y HV_{10}).

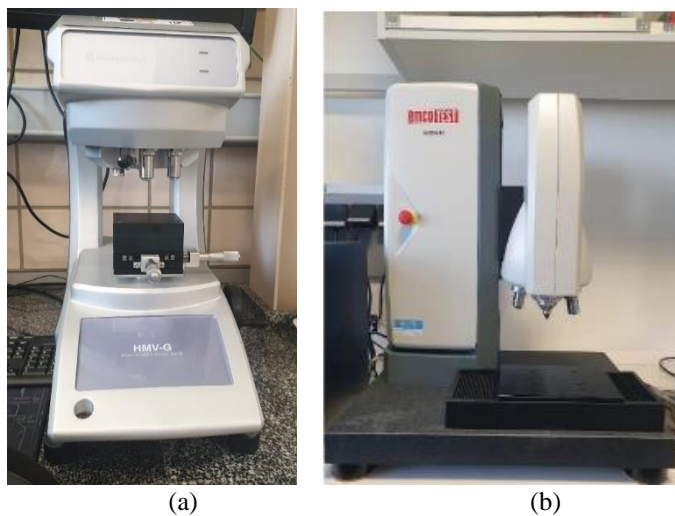


Figura 3.15. Microdurómetros (a) HMV-G (Shimadzu) y (b) DuraScan 50G5 (Emcotest).

Para los compactos, la microdureza se mide en una sección diametral de estos, tras el pulido de la superficie. Se realizan medidas en el centro del compacto y en cada uno de los centros de los cuadrantes (Figura 3.16), y se calculan los valores medios y las desviaciones estándar.

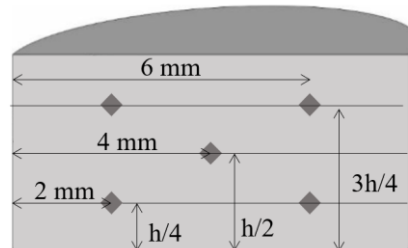


Figura 3.16. Esquema de las posiciones de medida de la microdureza HV en los compactos.

3.2.11. Medida de propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas se han medido en diversos equipos (Figura 3.17), con diferentes técnicas de funcionamiento. Se han empleado métodos de medida tanto en circuito cerrado (equipo AMH-1KS de Laboratorio Elettrofisico) como en circuito abierto (EV9 VSM de MicroSense). Para el primer método se han seguido las partes 2, 4 y 6 de la norma UNE-EN IEC 60404 [9, 10, 11], mientras que para circuito abierto la norma de aplicación ha sido la parte 7 de esta misma norma [12].

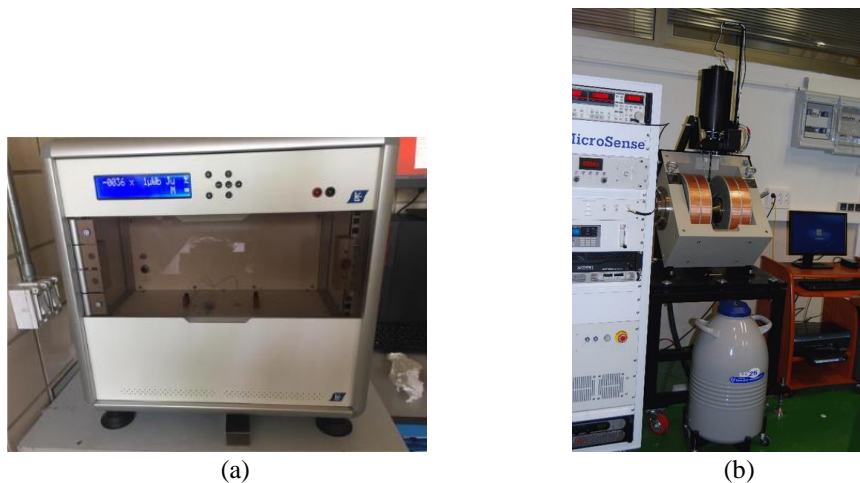


Figura 3.17. Equipos para las medidas magnéticas de los compactos: (a) AMH-1KS, y (b) EV9 VSM (de la Universidad de Oviedo).

Para las medidas en circuito cerrado, los compactos anulares, formados por tiras enrolladas sobre sí mismas, se envuelven en dos devanados, el primario para generar una corriente y un campo aplicado, y el secundario para detectar el flujo magnético. En el caso de las medidas realizadas en circuito abierto, los polvos, o los compactos cilíndricos sinterizados (después de haberlos cortado, lijado y pulido hasta obtener rodajas de 1mm de altura aproximadamente con un peso de unos 0.250 g), se colocan en portamuestras con geometría cilíndrica. La forma y peso de las muestras se limitan para hacer coincidir la intensidad de campo aplicado con la intensidad de campo del material, evitando así errores en la medida. El equipo EV9 VSM es un magnetómetro de muestra vibrante, con precisión de 1 Oe.

En cualquiera de los tipos de medida, se han obtenido los ciclos de histéresis y de estos se han extraído propiedades como la remanencia, B_R , la coercitividad, H_C , y la inducción magnética máxima, B_{max} .

3.2.12. Densidad o porosidad de compactos.

En los compactos, simplemente prensados o tras su sinterización, la determinación de la densidad relativa o de la porosidad, por comparación con su densidad absoluta, puede realizarse por dos métodos distintos, mediante el pesado y medición de las dimensiones del compacto, o por el método de Arquímedes. La porosidad también puede determinarse directamente mediante análisis de imagen, aunque esta técnica no se ha empleado.

Para el primero de los métodos, se hace necesaria la eliminación de posibles rebabas que quedan en los compactos al extraerlos de la matriz de compactación o de sinterización, lo que se lleva a cabo mediante un lijado muy superficial de la superficie. En estas condiciones, se mide diámetro y altura de las probetas en seis puntos distintos con un calibre de precisión ± 0.02 mm, y se pesan en una balanza de precisión ± 0.001 g. El cociente entre masa y volumen determina la densidad aparente de cada compacto.

La determinación de la densidad aparente mediante el principio de Arquímedes se realiza según la norma UNE-EN ISO 3369 [13] o su homóloga ASTM B962-3 [14]. Para ello, se pesa la probeta, m_a , y vuelve a repetirse la medida tras lacar (densidad en base seca de la laca $\rho_l = 2.1$ g/cm³) la superficie del compacto, m_{cl} . Por último, se pesa

la probeta lacada sumergida en suspensión en alcohol (con densidad $\rho_a = 0.8 \text{ g/cm}^3$), m_{cla} (Figura 3.18). La densidad se calcula mediante la Ecuación 3.4:

$$\rho_A = \frac{m_a}{\left(\frac{m_{cl}-m_{cla}}{\rho_a}\right) - \left(\frac{m_{cl}-m_a}{\rho_l}\right)} \quad (3.4)$$

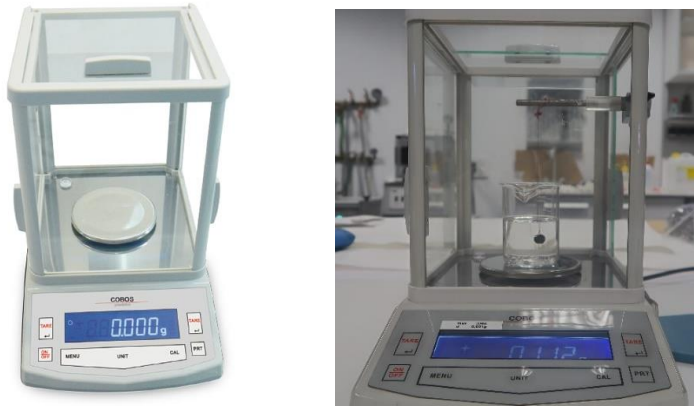


Figura 3.18. Determinación de la masa de una probeta lacada sumergida en alcohol, para el cálculo de la densidad aparente mediante el principio de Arquímedes.

La porosidad de los compactos expresada en tanto por ciento se determina a partir del cociente entre la densidad aparente y la densidad absoluta, a partir de la Ecuación 3.5:

$$\theta = 1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.3.1. Etapa 1: Fabricación de cintas de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ mediante melt spinning.

Para la fabricación de cintas amorfas de Metglas, el punto de partida es la preparación de compactos a partir de los polvos de Fe, Si y B, mediante prensado en frío. De este modo se evita la disgregación y salpicaduras de material durante la fusión en el horno

de arco. La compactación de los polvos de partida requiere previamente de un correcto **muestreo** de los polvos originales y su mezcla en las proporciones de la composición deseada.

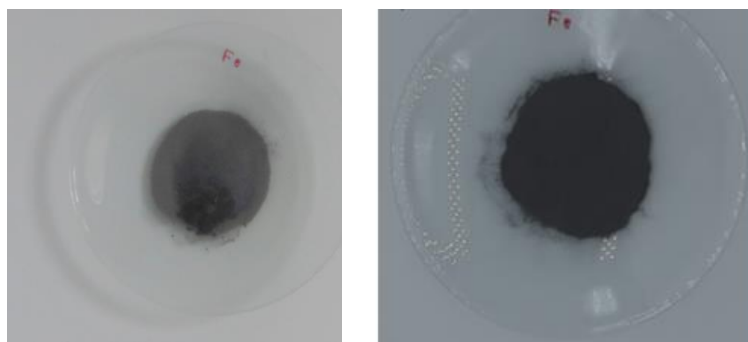
3.3.1.1. Muestreo de los polvos.

El movimiento que experimentan los polvos almacenados en su transporte suele provocar una segregación por tamaños, con las partículas de menor tamaño ocupando el fondo del recipiente. Para emplear muestras representativas de los polvos se sigue el procedimiento de la norma UNE-EN 23954 [15], extrayéndose los polvos de su contenedor mediante un tubo hueco de vidrio, de 1 cm de diámetro por 30 cm de longitud, que se introduce perpendicular a la superficie hasta llegar al fondo. Tapando entonces el extremo superior del tubo se extrae una muestra representativa de todos los tamaños de partículas. El proceso se repite las veces deseadas y las muestras obtenidas se mezclan antes de su uso.

La extracción de polvos de Fe y Si se realiza así, sin embargo, para el B, suministrado en recipientes pequeños, se procede a una mezcla manual por agitación antes de extraer la cantidad necesaria del recipiente.

3.3.1.2. Compactación de los polvos.

Para la fabricación de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$, se pesan las cantidades adecuadas de cada elemento según se desee fabricar un compacto de 5 o 7 g (tamaño limitado por el equipo de melt spinning). El Si y el B se vierten en un vidrio de reloj que contiene el polvo de Fe, y se mezclan con la ayuda de una espátula hasta observar que la mezcla adquiere un color homogéneo (Figura 3.19).



	Fe (g)	Si (g)	B (g)
Compactos 5 g	4.586	0.266	0.148
Compactos 7 g	6.420	0.373	0.207

Figura 3.19. Polvos de Fe, Si y B en un mismo reloj de vidrio y mezclados para la fabricación de un compacto. Cantidades necesarias para compactos de 5 y 7 g.

La compactación se realiza mediante prensado en frío en una matriz de acero F-522 templado y revenido, de 9 cm de diámetro por 7 cm de alto y un orificio de 1 cm de diámetro en su centro. También se dispone de punzones y sufrideras de 60 y 12 mm los primeros y 5 mm las sufrideras. La prensa neumática (2000-N de Rectificados J. Linares) puede ejercer una carga máxima de 2000 N para una presión de aire comprimido de 10 bar (5500 kg) (Figura 3.20).

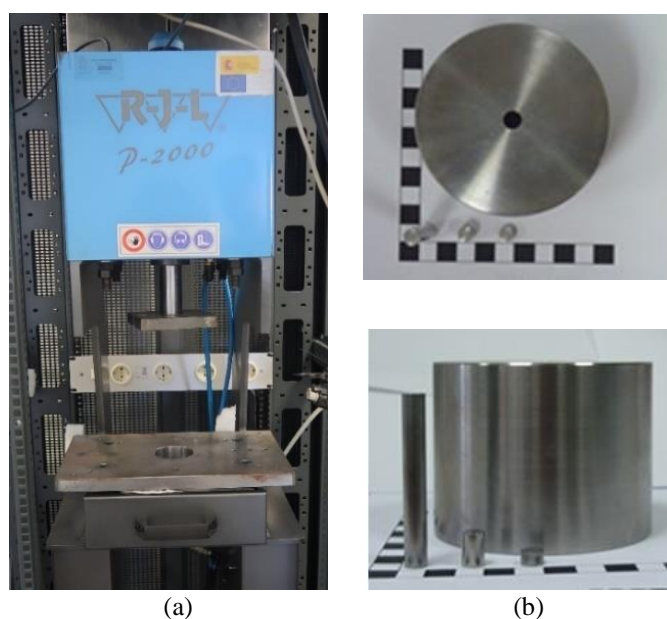


Figura 3.20. Equipamiento para la preparación de compactos de Metglas: (a) prensa neumática marca 2000-N, y (b) matriz, punzón y sufrideras de acero.

Para la compactación se lubrica la pared interior de la matriz con una suspensión 12 g de cera C-PM de Clairant en 100 ml acetona. Esta se introduce en el interior de la matriz, taponando previamente uno de los orificios, y tras unos 10 s se vacía y se seca la matriz con la ayuda de un secador de mano. Una vez colocados punzones, sufrideras y vertido el polvo, el conjunto se lleva a la prensa para la compactación del polvo con 8 bares de presión (equivalentes a una fuerza de 4500 kg) durante 5 minutos (Figura 3.21).

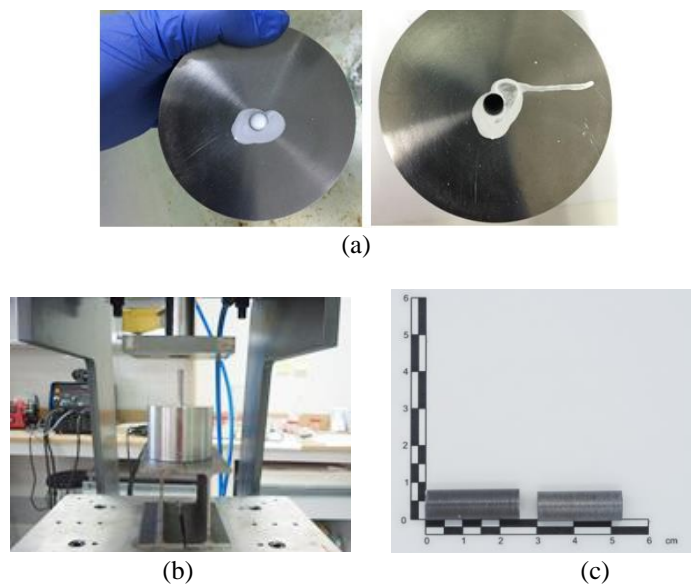


Figura 3.21. (a) Proceso de lubricación de la matriz. (b) Matriz preparada para la compactación. (c) Probetas de 7 y 5 g de Fe-Si-B compactadas.

3.3.1.3. Fusión por arco eléctrico (*arc melter*).

La mezcla de polvos compactada se somete a un proceso de fusión para obtener una aleación de composición $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$, y así garantizar una distribución homogénea de los componentes antes del proceso de amorfización por *melt spinning*. Para asegurar una buena homogeneización se realizan tres fusiones, volteando la muestra entre cada fusión, en un horno de arco eléctrico Mini Arc Melter System MAM-1 de Edmund Bühler GmbH. Básicamente, el equipo consiste en un soldador TIG acondicionado mediante refrigeración por agua de una base de Cu, para realizar una fusión controlada de los materiales (Figura 3.22).

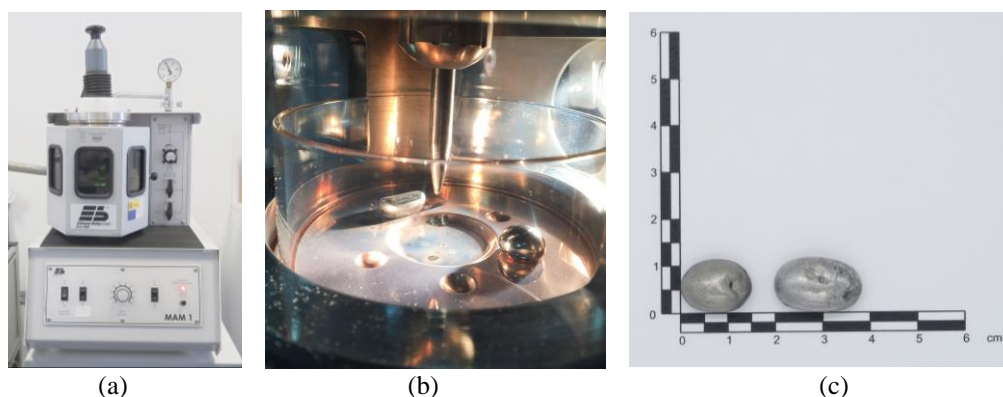


Figura 3.22. Equipo de fusión por arco eléctrico: (a) vista general, y (b) detalle de la cámara de fusión. (c) Muestras de 5 y 7 g tras el proceso de fusión.

La fusión se realiza bajo atmósfera de argón, previa evacuación de la cámara hasta alcanzar alto vacío de aproximadamente 10^{-5} bar (equipo HVD 200M de Edmund Bühler GmbH). Para asegurar la eliminación de todo el oxígeno, se realiza una fusión previa de un *getter* de Ti.

3.3.1.4. Amorfización mediante melt spinning.

Para la obtención de las tiras amorfas se emplea un equipo Melt Spinner SC de Edmund Bühler GmbH, que incorpora un horno de inducción HU5 de Himmel. El equipo de vacío empleado es el mismo que en el equipo de *arc melter*. El tipo de *crucible* o crisol empleado para la fusión es de BN con una salida rectangular de 10 mm de longitud por 0.4 mm de espesor y una inclinación de la apertura de 10° (Figura 3.23).

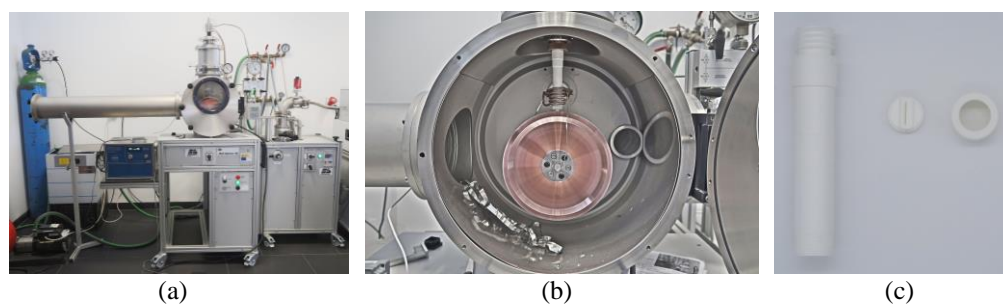


Figura 3.23. Equipo de melt spinning: (a) vista general junto al equipo de vacío, (b) detalle de la cámara con la rueda de Cu y el crucible de BN, y (c) detalle del crucible desmontado, con el tubo, la boquilla de salida y el conector de unión.

Para la producción de cintas amorfas, se coloca el material, previamente fundido en el *arc melter*, en el crisol, cuya boquilla se sitúa a la distancia deseada de la rueda de Cu. Seguidamente se hace alto vacío en la cámara, de aproximadamente $5 \cdot 10^{-5}$ bar, y se termina rellenando con Ar con una sobrepresión respecto al exterior de 800 mbar. Los tanques de Ar que servirán para empujar el material fundido se cargan a la sobrepresión deseada respecto a la cámara. A continuación, se funde el material en el *crucible* mediante una bobina de inducción con una corriente de alta frecuencia. La potencia del calentador inductivo se sube progresivamente durante unos 50 s, y una vez alcanzada la temperatura deseada de eyección se mantiene durante aproximadamente 2 minutos. La aleación fundida es entonces eyectada sobre la superficie de la rueda de cobre, con la velocidad de giro deseada.

Se controlan por tanto como parámetros del proceso la velocidad de rotación de la rueda, la distancia *crucible*-rueda, la temperatura de eyección y la sobrepresión de eyección. Los valores ensayados han sido:

- Velocidad de rotación (lineal en superficie) de la rueda: 35, 40, 45, 50 y 55 Hz (21, 25, 28, 31 y 35 m/s)
- Distancia *crucible*-rueda: 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 mm.
- Temperatura de eyección: 1050 - 1250 °C.
- Sobrepresión de eyección: 100, 150, 175, 200, 250, 300, 350 y 400 mbar.

En la práctica, las combinaciones entre estas variables han ido reduciéndose con el avance de las experiencias cuando no se producían cambios significativos en los resultados. Por ejemplo, la temperatura alcanzada por la muestra en el *crucible*, así como la sobrepresión de eyección, quedaron prácticamente fijadas en las experiencias iniciales. No obstante, se han realizado un total de casi 400 experiencias de *melt spinning*.

Respecto a la temperatura de eyección debe aclararse que inicialmente no se disponía de un pirómetro en el equipo, por lo que se controlaba directamente la potencia del horno de inducción, comprobándose el estado de la muestra visualmente (Figura 3.24a). Se realizaba una subida progresiva durante unos 50 s desde 10 al 60% de la potencia del generador (el máximo que permite el equipo), y se mantenía a dicha potencia hasta unos 120 s para las probetas de 7 g y para las probetas de 5 g, principalmente para distancias cortas de separación *crucible*-rueda, es necesario mantenerlas entre 180 y 200 s, ya que en dichas condiciones se tarda más en alcanzar

la temperatura óptima. Posteriormente se adquirió un pirómetro con un sensor de infrarrojos (CT de Optris con rango -50 a $1500\text{ °C} \pm 0.3$, Figura 3.24b), cuya calibración en función de la masa de la muestra y la potencia del inductor se muestran en la Figura 3.24.

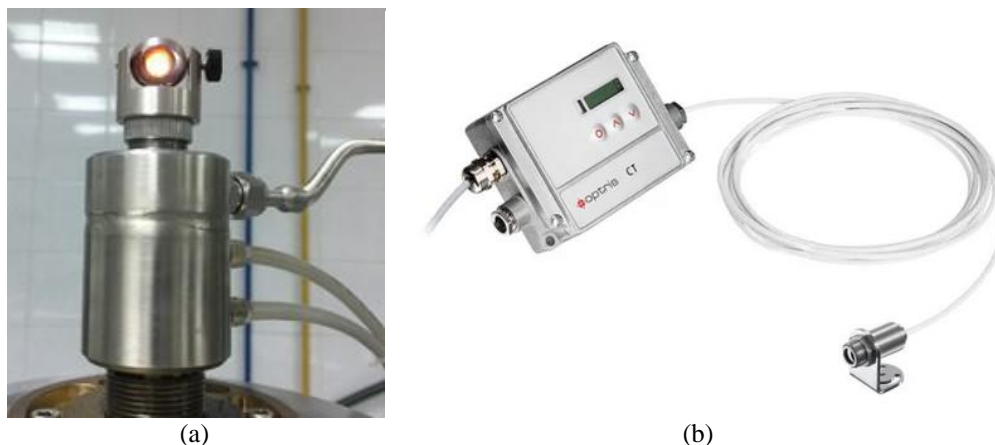


Figura 3.24. Métodos de observación / medición de temperatura en el melt spinning: (a) a través de la mirilla situada en la parte superior, y (b) con el pirómetro instalado sustituyendo a la mirilla.

Tabla 3.1. Temperatura alcanzada en el equipo de melt spinning en función de la masa, potencia del inductor y tiempo de funcionamiento.

Masa (g)	Potencia (%)	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
5	10	0	20
	20	10	250
	30	20	500
	40	30	750
	50	40	950
	60	50	1000
	60	120-130	1050
	60	185-200	<1100
7	10	0	20
	20	10	250
	30	20	500
	40	30	800
	50	40	950
	60	50	1050
	60	120-130	>1200
	60	185-200	<1200

Con las medidas del pirómetro se comprobó que prolongar el tiempo de funcionamiento del inductor a la máxima potencia no producen un aumento

significativo de la temperatura. Por tanto, la temperatura de eyección se fijó en 1200 °C para los compactos de 7 g y en torno a 1100 °C para los compactos de 5 g.

3.3.2. Etapa 2: Molienda mecánica de cintas amorfas de Fe₇₈-Si₉-B₁₃.

La obtención de polvo amorfo a partir de las cintas fabricadas por *melt spinning* se realiza en varias etapas: una fragmentación a mano, y varios procesos automáticos de corte y molienda.

3.3.2.1. Fragmentación manual y corte en molinillo.

Se ha probado una fragmentación inicial de las cintas con cúter o tijeras, pero debido a su ductilidad y dureza ha resultado preferible su fragmentación a mano para obtener pequeños trozos de alrededor de 1 cm. Posteriormente, estos fragmentos son molidos en un molinillo de cuchillas MC3001 de Moulinex durante 3 minutos con una carga aproximada de 7 g (Figura 3.25).



Figura 3.25. (a) Molinillo MC3001 de Moulinex y (b) aspecto de las tiras de Fe₇₈-Si₉-B₁₃ cortadas manualmente hasta un tamaño de aproximadamente 1 cm, y tras el corte mecánico durante 3 min en el molinillo.

Las partículas obtenidas del molinillo son tamizadas durante 1 minuto en una tamizadora BA 200N de Cisa para separar las partículas menores de 0.5 mm (Figura 3.26).



Figura 3.26. (a) Tamizadora electromagnética BA 200 N y (b) resultado de la separación tras vibración durante un minuto con luz de malla de 0.5 mm.

3.3.2.2. Molienda.

La molienda mecánica de las partículas obtenidas tras el tamizado se ha probado en dos tipos de molino (de bola vibratorio y de aro vibratorio), siempre con la intención de obtener polvo más fino y evitando la cristalización del material. Se han comprobado los resultados empleando tanto la fracción fina como la gruesa obtenida tras el tamizado.

3.3.2.2.1. Molino de bola vibratorio.

El molino de bola vibratorio (MM301 de Retsch) es un molino de sobremesa diseñado para procesar entre 6 y 8 g de material con tamaño inicial de partículas menor de 8 mm. Dependiendo del material, se pueden lograr tamaños de partícula inferiores a 5 μm . El molino está dotado de dos vasijas de 20 ml cada una, y sendas bolas de 10 mm de diámetro, todo de WC (Figura 3.27).



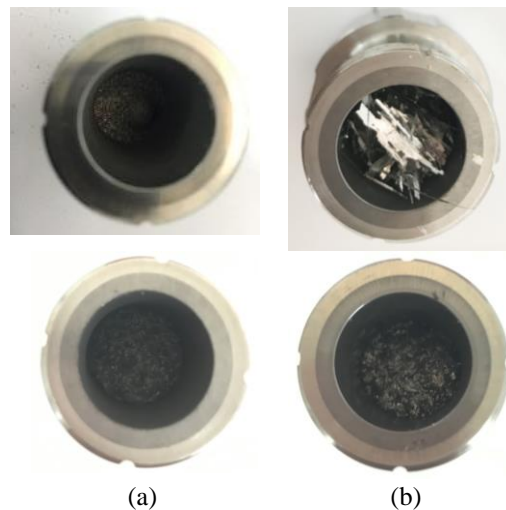
Figura 3.27. Molino de bola vibratorio MM 301: (a) vista general y (b) vasija y bola de WC.

Las moliendas se han realizado al aire y en seco, y a la máxima frecuencia de funcionamiento admisible de 30 Hz (1800 rpm). El molino no tiene posibilidad de utilizar refrigeración, por lo que se realizan paradas de 10 minutos cada 30 minutos de molienda para evitar el aumento de temperatura excesivo y la posible cristalización del material procesado.

Se ha estudiado la influencia del tiempo de molienda, de la carga de material y del tamaño inicial de partícula sobre los polvos obtenidos. Los valores ensayados han sido:

- Tiempo de molienda: 30, 60, 90, 120, 150 y 200 minutos.
- Carga de 3g a 6g en cada vasija.
- Tamaño inicial de partículas mayor y menor de 0.5 mm.

El aspecto de los polvos obtenidos se muestra en la 3.28.



3.28. Vasijas del molino de bola cargadas con 4 g de Metglas antes y después de moler durante 30 minutos polvo (a) menor de 0.5 mm y (b) mayor de 0.5 mm.

3.3.2.2.2. Molino de aros vibratorio.

El molino de aros vibratorio (RS100 de Retsch) actúa por choque y fricción sobre un material de partida de tamaño inferior a 15 mm, pudiéndose llegar a tamaños de partícula menores de 20 μm . Se ha empleado con un medio de molienda de acero endurecido del tamaño máximo admisible de 250 ml (Figura 3.29).

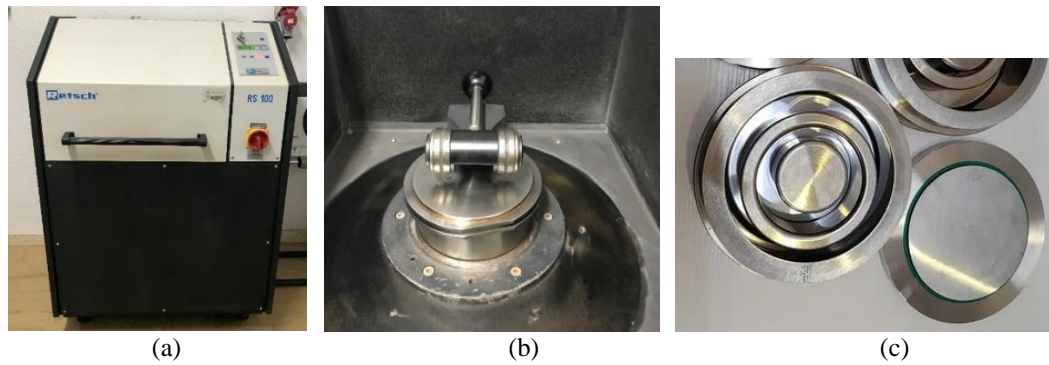


Figura 3.29. Molino de aro vibratorio RS100: (a) vista general, (b) detalle de la cámara de molienda y (c) de la vasija de WC.

Las moliendas se han realizado al aire y en seco. El molino no tiene posibilidad de utilizar refrigeración, por lo que se realizan paradas durante de la molienda para evitar el aumento de temperatura excesivo y la posible cristalización del material procesado. Se han probado paradas de 10 minutos cada 10 minutos de molienda, de 5 minutos cada 10 minutos de molienda, y de 10 minutos cada 30 minutos de molienda.

Se ha estudiado la influencia de la velocidad de vibración, del tiempo de molienda, de la carga de material y del tamaño inicial de partícula sobre los polvos obtenidos. Los valores ensayados han sido:

- Velocidad de vibración: 700 y 1400 rpm.
- Tiempo de molienda: 10, 30, 45, 60, 90, 120 y 150 minutos.
- Carga de 10, 20 y 30 g.
- Tamaño inicial de partículas mayor y menor de 0.5 mm.

El aspecto de los polvos obtenidos se muestra en la Figura 3.30.

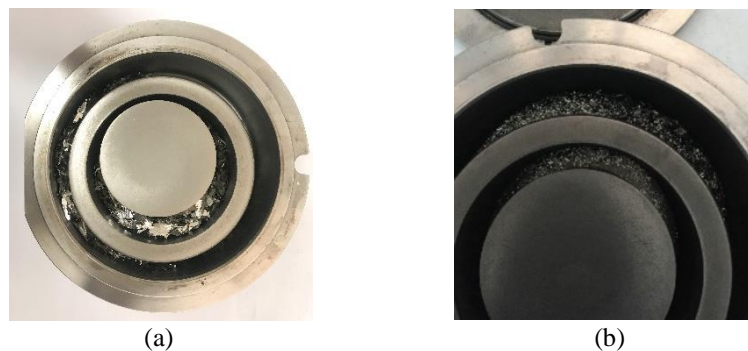


Figura 3.30. (a) Vasija de acero endurecido cargada con 30 g de polvo mayor de 0.5 mm, y (b) aspecto de los polvos tras la molienda durante 60 minutos a 700 rpm.

3.3.3. Etapa 3: Consolidación de polvos.

En esta etapa se comenzaron los ensayos, para la puesta a punto del equipo de CDEC, con la consolidación de polvo de Fe puro. Posteriormente se consolidaron polvos amorfos de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ obtenidos a partir de la molienda de tiras amorfas.

En el caso de la consolidación de Fe se realizó una etapa previa de prensado en frío para estudiar el efecto de la porosidad de partida sobre la consolidación. Para los polvos de Metglas siempre se partió de polvo suelto.

3.3.3.1. Prensado en frío de compactos de Fe.

El presando en frío de los polvos de Fe se realiza en una máquina universal de ensayos MUE-60 de Suzpecar (Figura 3.31), con control automático de velocidad de carga (588 N/s hasta la carga final, que se mantiene durante 2 minutos). Se fabrican compactos de 8 mm de diámetro y 1 g de masa, en la misma matriz y en iguales condiciones que las descritas para preparar compactos de Fe-Si-B para su fusión en el *arc melter*. Se han empleado presiones de 200, 400, 500 y 1000 MPa.

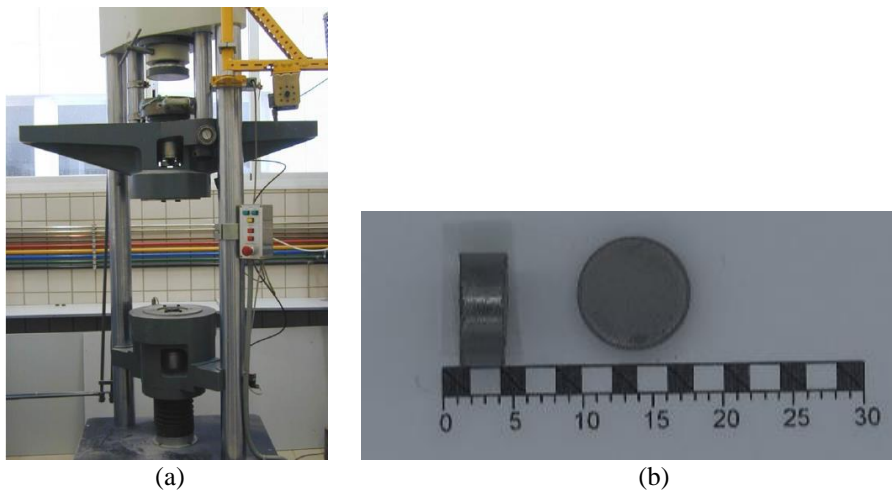


Figura 3.31. (a) Máquina universal de ensayos MUE-60, y (b) compacto de Fe prensado en frío a 400 MPa.

3.3.3.2. Consolidación mediante CDEC.

Para la consolidación mediante descarga de un condensador, se ha adaptado un equipo comercial de soldadura de pernos (Nomark 10 de Thomas Welding Systems) con

capacidad y tensión máxima de carga de 132000 μF y 200 V respectivamente, lo que permite almacenar una energía máxima de 2640 J.

La adaptación ha consistido en sustituir la pistola de soldadura por una conexión al electrodo superior de Cu, y la pinza de masa por una conexión con el electrodo inferior también de Cu. La pistola se ha mantenido para hacer la función de conmutación de la descarga (Figura 3.32). Los electrodos también actúan como punzones para prensar las partículas de polvo gracias a la acción de una prensa neumática (la misma que la empleada para preparar compactos de Fe-Si-B para su fusión en el *arc melter*).

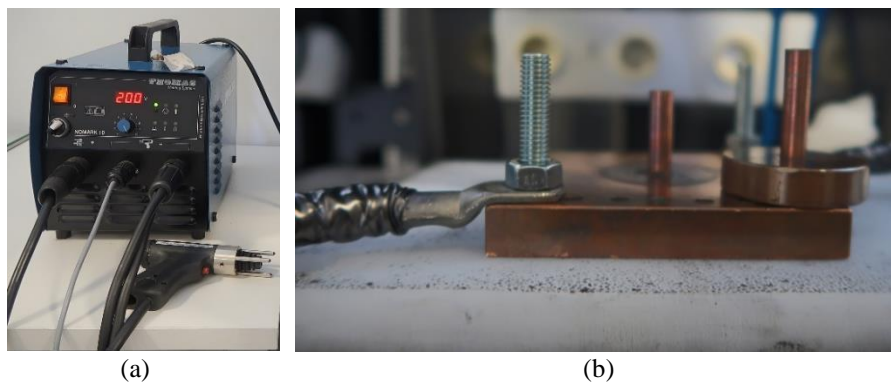
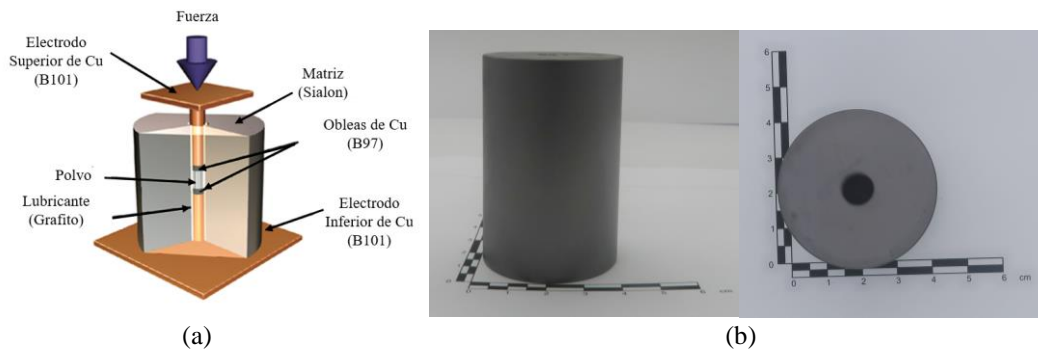


Figura 3.32. Equipo de soldadura de pernos Nomark 10: (a) vista general y (b) detalle de la adaptación de los terminales eléctricos a los electrodos.

Para que toda la corriente eléctrica pase a través del polvo, la matriz utilizada para contenerlo debe de ser eléctricamente aislante. Además, para evitar pérdidas de calor, debe de ser térmicamente aislante. El material empleado en la matriz, con suficiente resistencia mecánica, y las cualidades eléctricas y térmicas requeridas, ha sido el α/β -Sialon, cuyas propiedades se muestran junto al esquema de montaje y la matriz en la Figura 3.33. Se emplea una matriz de 40 mm de diámetro y 60 mm de altura, con un orificio interior de 8 mm de diámetro.



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

Figura 3.33. (a) Esquema con la configuración del conjunto de CDEC. (b) Matriz de Sialon utilizada, y tabla con propiedades del Sialon.

Los electrodos empleados para aplicar presión y transmitir la corriente se fabrican ajustados al tamaño del orificio de la matriz, aunque un ajuste aún mayor se logra con el empleo de sufrideras (disponibles en distintos diámetros para ajustarse al diámetro real de la matriz cerámica, y así evitar la expulsión de polvo durante las descargas). Los electrodos van roscados a unas bases del mismo material, garantizando un perfecto contacto eléctrico (Figura 3.34).

Los electrodos han sido fabricados con la aleación de cobre B101 (cobre puro del 99.9%), con una conductividad eléctrica superior a 96.6%, y nominalmente de 100% IACS (estándar internacional de cobre recocido), y con alta conductividad térmica. Las sufrideras, de unos 4 mm de altura, se fabricaron con la aleación de Cu-Cr-Zr B97, con alta conductividad eléctrica y térmica, y resistente a la electroerosión hasta el rango de temperatura de 300 – 500 °C. Las propiedades del Cu B101 y de las sufrideras de Cu-Cr-Zr B97 se muestran en la Figura 3.34.



Cu B101

Composición peso (%)	Cu 99.9- Bi 0.0005- O 0.04- Pb 0.005-Otros 0.03
Densidad (g/cm³)	8.93
Resistencia a la tracción (MPa)	246
Límite elástico 0.2% (MPa)	110
Alargamiento mínimo 50 mm	17
Dureza (HB)	65
Conductividad eléctrica (MS/m)	58.6

Cu-Cr-Zr B97

Composición peso (%)	Cu 99.06- Cr 0.5-1.2- Fe 0.08- Si 0.1- Zr 0.03-0.3 Otros 0.2
Densidad (g/cm³)	8.9
Resistencia a la tracción (MPa)	380 - 470
Límite elástico 0.2% (MPa)	320 - 410
Alargamiento (%)	10
Dureza (HB)	141- 150

Figura 3.34. Electrodo de Cu C101 y obleas de aleación Cu-Cr-Zr B97. Propiedades de ambas aleaciones.

Para proceder a realizar un proceso de CDEC se comienza con la lubricación del orificio interior de la matriz con una disolución de 8 g de grafito KS4 de Timcal Graphite and Carbon en 50 ml de acetona (el proceso es similar al llevado a cabo con cera en la matriz metálica de compactación). Tras completar el conjunto con los electrodos, sufrideras y polvo, se vibra durante 1 minuto para alcanzar la densidad de golpeo del polvo (así se asegura una situación inicial común en las diferentes experiencias). En caso de sinterizar compactos de Fe prensados en frío no tiene sentido la vibración del conjunto. El conjunto se coloca entonces sobre la bancada de la prensa neumática (2000-N de Rectificados J. Linares), previamente aislada con placas de teflón para evitar cualquiera derivación de carga, y se aplica una presión de 200 MPa durante 8 minutos (tiempo necesario para estabilizar la presión) con el fin de garantizar un buen contacto entre los electrodos y el compacto durante el proceso de descarga

(Figura 3.35). En el caso de realizar varias descargas consecutivas, se espera un tiempo de 5 s entre cada una de ellas.

Se prepararon un mínimo de cuatro compactos semejantes para cada configuración, sobre los que se midieron propiedades y se calcularon valores medios.

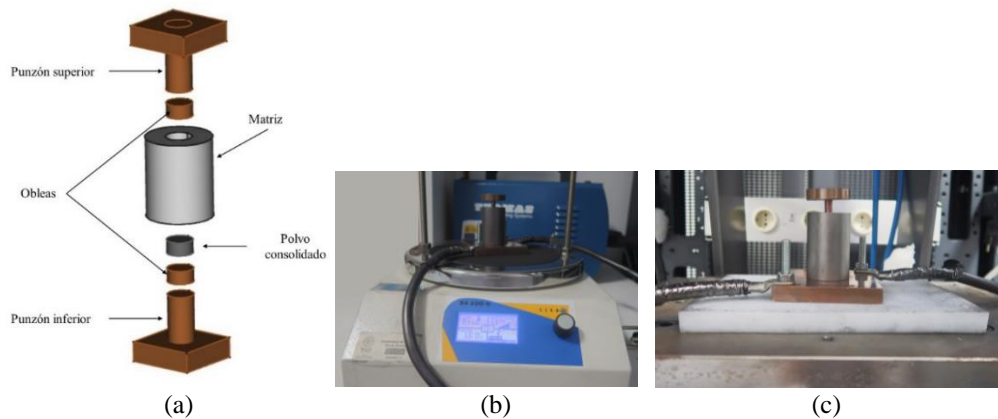


Figura 3.35. (a) Esquema del montaje del conjunto de la matriz con el polvo, sufrideras y electrodos. Conjunto (b) sobre la tamizadora BA 200N, y (c) colocado en la prensa neumática sobre una plancha de teflón.

Se ha estudiado la influencia de la energía aplicada en las descargas, el peso del compacto a sinterizar, y para el caso de compactos de Fe puro, adicionalmente, el número de descargas y la presión de precompactación.

Los valores ensayados han sido:

- Energía aplicada: 132000 μF y 200 V para el Fe puro, y 132000 μF con 125-200V, 66000 μF con 200V, y hasta 35 descargas con 132000 μF y 200V, para el polvo de Metglas.
- Número de descargas: entre 5 y 50 para los compactos de Fe, y en general 1 para el polvo de Metglas, excepto en la puesta a punto del procedimiento seguido en la sinterización del polvo de Metglas mediante DEC que se aplica desde 5 hasta 35 descargas consecutivas.
- Presión de precompactación en compactos de Fe: 200, 400, 500 y 1000 MPa.
- Masa: 1 g para los compactos de Fe, y 0.75, 1 y 1.25 g para el polvo de Metglas.

El aspecto de los compactos obtenidos se muestra en la Figura 3.36.

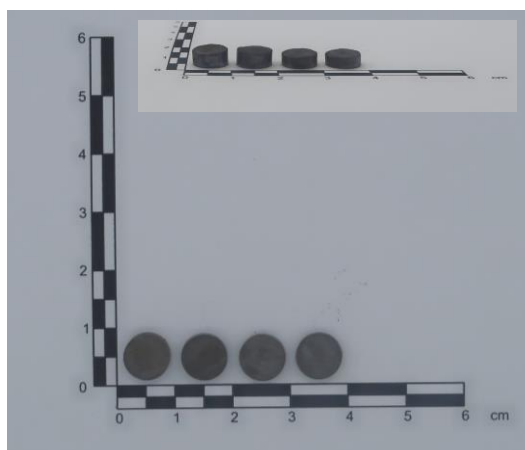


Figura 3.36. Compactos de 1 g de polvo de Fe78-Si9-B13 consolidado mediante CDEC con 132000 μF a 200, 175 y 150 V, y con 66000 μF a 200 V.

También se prepararon compactos de Fe puro de 1 g y 8 mm de diámetro para comparación, por la ruta convencional pulvimetalúrgica de prensado en frío y sinterización en horno. Se empleó una presión de 500 MPa (lubricación con suspensión de cera de la pared del molde) y una temperatura de sinterización de 1175 °C (calentamiento a 20 °C/min hasta 1075 °C, a 10 °C/min hasta 1125 °C, a 5 °C/min hasta 1170 °C, y a 1 °C/min hasta la temperatura de sinterización) en vacío y durante 30 min (el enfriamiento se realizó apagando el horno). La porosidad final de estos compactos fue de alrededor de 0.15 ± 0.01 , un valor adecuado para ser comparado con los compactos obtenidos por DEC.

3.4. REFERENCIAS

- [1] UNE-EN ISO 4490:2018. Polvos metálicos. Determinación de la velocidad de flujo mediante un conducto calibrado (aparato de Hall). Asociación española de normalización, Madrid, 2018.
- [2] ASTM B213-20. Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- [3] UNE-EN ISO 3923-1:2019. Polvos metálicos. Determinación de la densidad aparente. Parte 1: Método del embudo calibrado. Asociación española de normalización, Madrid, 2019.
- [4] ASTM B212-21. Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [5] UNE-EN ISO 3953:2011. Polvos metálicos. Determinación de la densidad por compactación mediante sacudidas. Asociación española de normalización, Madrid, 2011.
- [6] ASTM B527 – 23. Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [7] UNE-EN ISO 3927:2018. Polvos metálicos, con exclusión de polvos para metal duro. Determinación de la compresibilidad bajo compresión uniaxial. Asociación española de normalización, Madrid, 2018.
- [8] UNE-EN 6507-1:2018. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo. Asociación española de normalización, Madrid, 2018.
- [9] UNE-EN 60404-2:1999/A1:2008. Materiales magnéticos. Parte 2: Métodos de medida de las propiedades magnéticas de bandas y chapas magnéticas de acero por medio del marco de Epstein. Asociación española de normalización, Madrid, 2008.
- [10] UNE-EN 60404-4:1999. Materiales magnéticos. Parte 4: Métodos de medida en corriente continua de las propiedades magnéticas del hierro y del acero. Asociación española de normalización, Madrid, 1999.
- [11] UNE-EN IEC 60404-6:2018/A1:2021. Materiales magnéticos. Parte 6: Métodos de medida de las propiedades magnéticas de los materiales metálicos y de los materiales en polvo magnéticamente blandos a frecuencias comprendidas entre 20 Hz y 200 kHz, sobre muestras con forma de anillo. Asociación española de normalización, Madrid, 2021.
- [12] UNE-EN IEC 60404-7:2020. Materiales magnéticos. Parte 7: Métodos de medida de la coercitividad (hasta 160 kA/m) de materiales magnéticos en un circuito magnético abierto. Asociación española de normalización, Madrid, 2020.
- [13] UNE-EN ISO 3369:2011. Materiales metálicos sinterizados impermeables y metales duros. Determinación de la densidad. Asociación española de normalización, Madrid, 2011.
- [14] ASTM B962-17. Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA, 2017.
- [15] UNE-EN ISO 3954:2008. Polvos para pulvimetalurgia. Toma de muestras. Asociación española de normalización, Madrid, 2008.



Capítulo 4
MATERIALES

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen los materiales empleados para la obtención de compactos consolidados de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$. Su fabricación implica la amorfización de la aleación por *melt spinning*, la molienda mecánica de las tiras para fabricar el polvo, y su posterior consolidación mediante la técnica de CDEC.

Para los elementos básicos de la aleación, se describirán las propiedades facilitadas por los fabricantes, así como la caracterización morfológica realizada mediante microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) y de tamaño mediante difracción láser. Se detalla también otras propiedades de los materiales de partida, como la curva de compresibilidad de cada polvo y la curva resistividad – porosidad, de especial interés para el polvo de Fe por su uso de forma independiente para la puesta a punto del proceso de consolidación estudiado.

Se describirán además otros materiales empleados en los procesos de fabricación del polvo Metglas y en el proceso de consolidación llevado a cabo.

4.2. MATERIALES EMPLEADOS.

4.2.1. Materiales de partida para la fabricación del Metglas.

En la Tabla 4.1 se muestran algunas **propiedades genéricas**, así como de caracterización del polvo, de los materiales utilizados para la fabricación de la aleación amorfa $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$.

Tabla 4.1. Propiedades de los materiales de partida para la fabricación de la aleación Fe₇₈-Si₉-B₁₃

	Hierro (Fe)	Silicio (Si)	Boro (B)
Tipo de polvo	ATOMET 1001HP	AMPERIT 170.084	Boron powder crystalline 325 mesh
Número atómico	26	13	5
Peso atómico	55.85	28.09	10.81
Estructura Cristalina	CCI (α) a = 0.287 nm ↓ 912°C CCC (γ) a = 0.365 nm ↓ 1394°C CCI (δ) a = 0.293 nm	Cúbica de diamante a = 0.543 nm	Romboédrica o Tetraédrica
Forma de partícula	Irregular esponjosa	Irregular	Irregular
Densidad absoluta (ρ_a) (g/cm³)	7.86	2.30	2.34
Densidad aparente (ρ_{ap}) (g/cm³)	2.96	0.97	0.80
Densidad relativa (ρ_r) (%)	37.66	42.17	34.19
Densidad golpeo (ρ_g) (g/cm³)	3.57	1.25	1.02
Fluidez 50 g, Ø 2,54 mm, (s)	24.96	No fluye	No fluye

El polvo de **hierro** utilizado es suministrado por la empresa canadiense Rio Tinto Fer et Titane Inc. Su referencia es Atomet 1001HP, fabricado mediante atomizado acuoso. Posee una pureza superior a 99.4% y sus principales impurezas son 0.091% Mn, 0.06% O, 0.004% C y 0.0053% S.

Su morfología, estudiada mediante el detector de electrones secundarios (SE) del microscopio **SEM**, se muestra en la Figura 4.1. Se observan partículas con forma irregular esponjosa y un tamaño de partículas no uniforme.

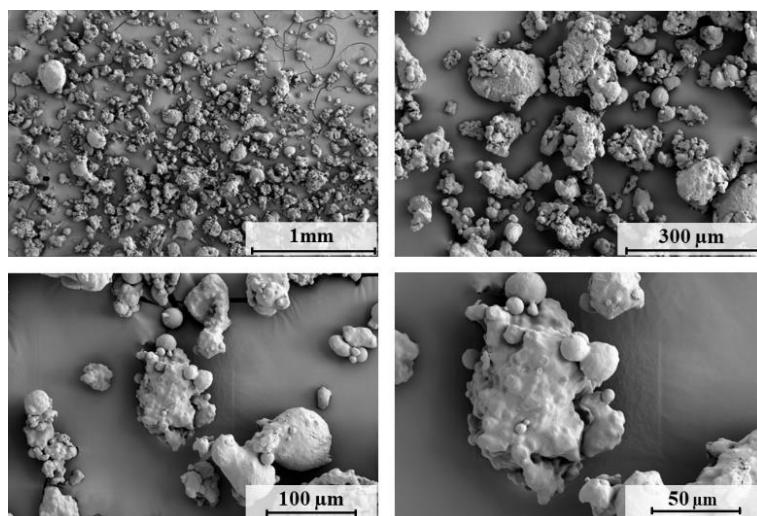


Figura 4.1. Micrografías SEM del polvo de Fe Atomet 1001HP a diferentes aumentos.

El polvo de **silicio** fue suministrado por la empresa alemana HC Starck, con denominación Amperit 170.084. Su pureza es del 99.6%, y las impurezas del 0.08% Al, 0.01% Ca, 0.04% Fe, 0.1% C y 0.1% O.

Su morfología **SEM-SE** se muestra en la Figura 4.2, mostrando formas de lascas irregulares. Presenta una distribución de tamaño de partícula homogénea, con un tamaño comprendido entre 20-75 μm.

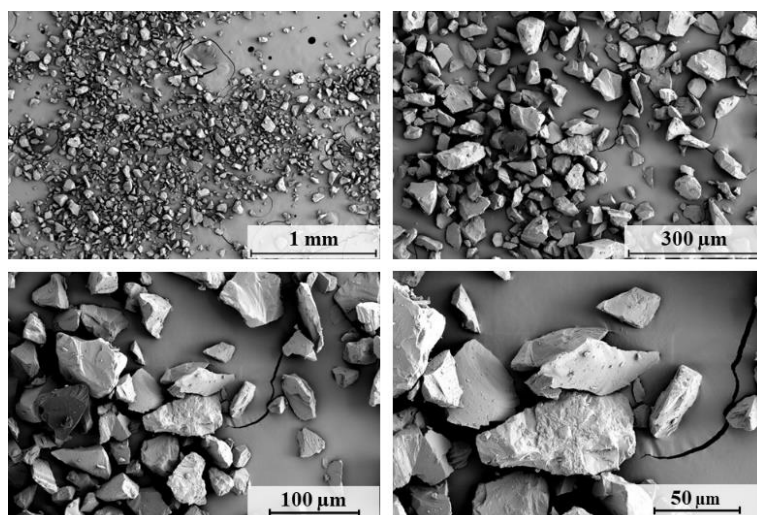


Figura 4.2. Micrografías SEM del polvo de Si Amperit 170.084 a diferentes aumentos.

El polvo de **boro** es de la empresa alemana Alfa Aesar GmbH, con denominación comercial Boron powder, crystalline, 325 mesh, con pureza superior al 98%, y la morfología irregular, analizada mediante **SEM**, mostrada en la Figura 4.3.

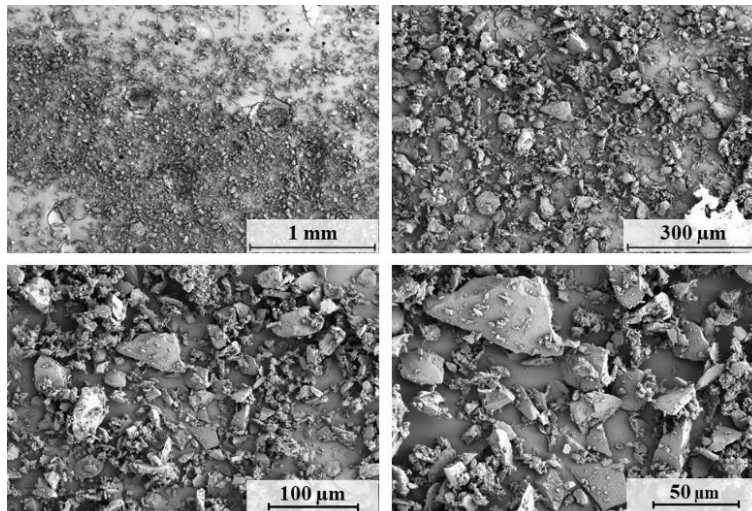
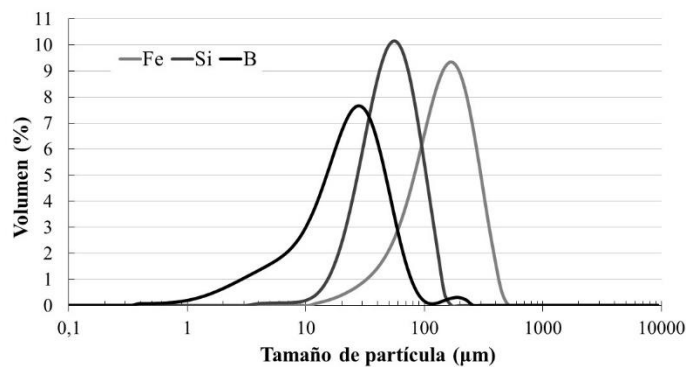


Figura 4.3. Micrograffías SEM del polvo de B Powder, crystalline, 325 mesh a diferentes aumentos.

La distribución de tamaño de partículas o **granulometría** de los tres tipos de polvo utilizados, y su caracterización cuantitativa, determinada mediante difracción láser, se muestra en la Figura 4.4.



Tamaño de partícula (μm)	Fe	Si	B
d (0.1)	55.89	24.37	4.99
d (0.5)	149.40	51.54	22.38
d (0.9)	288.56	96.16	50.54

Figura 4.4. Distribución de tamaño de partículas de los polvos de Fe, Si y B.

La distribución de tamaños se ajusta para los tres tipos de polvo a una forma de campana de Gauss. El polvo del hierro posee un tamaño medio superior al resto con

un valor de $d [4,3] = 162.78 \mu\text{m}$, mientras que para el B resulta un tamaño medio de 26.61 y para el silicio de 56.35 μm .

En la Figura 4.4 se observa que el polvo de B presenta una cierta tendencia a la aglomeración (campana de Gauss pequeña adicional a la principal), mientras que el Fe y el Si no.

Adicionalmente, se han realizado otras medidas de caracterización, como la **curva de compresibilidad** de los polvos (Figura 4.5).

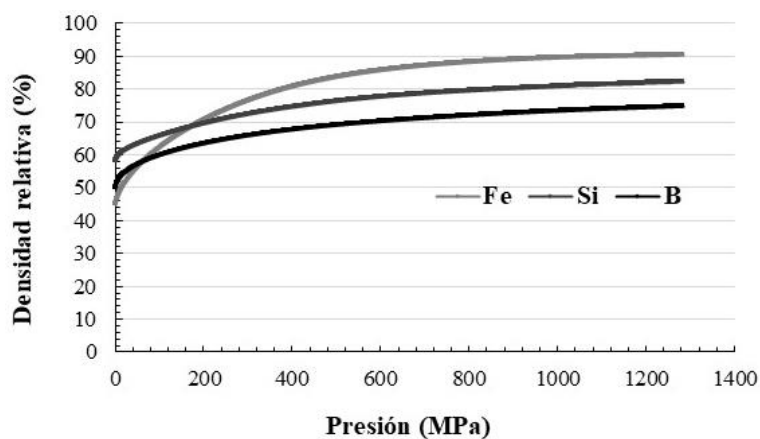


Figura 4.5. Curvas de compresibilidad de los polvos de Fe, Si y B.

Se observa que el polvo del Fe densifica más que el Si y el B. El polvo de Fe parte de una densidad relativa del 44.70% y tras aplicar 1300 MPa la densidad relativa alcanza un valor máximo de 90.50%. El B y el Si parten de densidades relativas mayores, pero al aplicar la presión de 1300 MPa, alcanzan valores menores de densidad relativa por su elevada dureza, con una evolución de la densificación muy similar para ambos.

Se ha analizado también el cambio de **resistividad** de los polvos de partida en función de la porosidad (o de la presión aplicada) en una compactación en frío (Figura 4.6). La curva del B no pudo registrarse debido a su baja conductividad a temperatura ambiente y su baja densificación. Las curvas del Fe y Si siguen una evolución muy similar, aunque siendo el Fe mejor conductor que el Si. El hierro pasa de un valor de $1.3 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ al inicio del ensayo (porosidad del 55%) a $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ tan solo con la disminución de la porosidad al 50%, y llegando a valores finales del orden de $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ (porosidad del 9.5%).

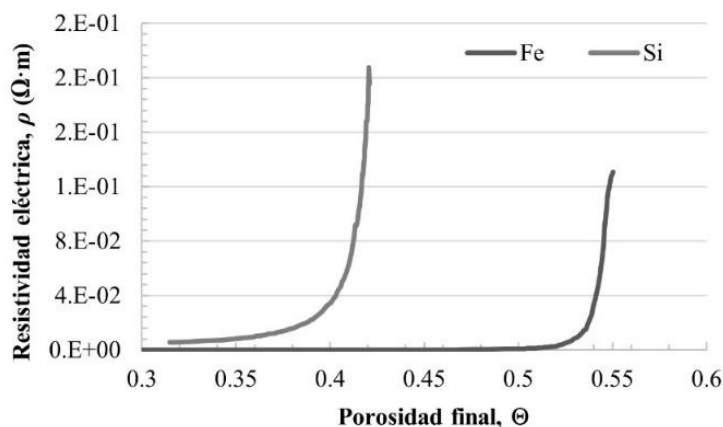


Figura 4.6. Curvas resistividad-porosidad de los polvos de Fe y Si.

4.3. MATERIALES AUXILIARES.

En la compactación de la mezcla de polvos de Fe, Si y B, para preparar compactos en verde que se fundirán en el *arc melter*, se utiliza cera como lubricante en las paredes de la matriz. Durante la obtención del material en estado amorfo se emplea argón como atmósfera protectora. Por último, en la consolidación del polvo de Fe o de la aleación Metglas mediante CDEC se utiliza como grafito lubricante de las paredes de la matriz.

La **cera** orgánica Licowax C micro powder PM (Bis-estearoil-etilendiamida), suministrada en por la empresa alemana Clariant, se emplea en suspensión con acetona al 10%. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de la cera Licowax C micro powder PM.

Licowax C micro powder PM	
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅
Solubilidad 20°C	Insoluble
Estado físico y color	Polvo fino blanco
Punto de fusión (°C)	144
Temperatura de descomposición (°C)	>200
Densidad aparente (ρ_{ap}) (g/cm³)	0.3
Densidad (ρ) (g/cm³)	1
Tamaño medio (μm)	15.1

El **argón** es suministrado por la empresa Air Liquide España. Se realiza el suministro en botellas individuales de gas comprimido a alta presión, con pureza del 99.999%.

El **grafito** empleado es de la compañía Timcal Graphite, referenciado como KS4. Para asegurar un buen reparto entre las paredes de la matriz se aplica como suspensión en acetona al 10%. La pureza del grafito es de 99.9%, conteniendo como impurezas un porcentaje de cenizas del 0.07% y de humedad del 0.10% y contenidos trazas de diversos elementos como Fe, Si, Ca, S, entre otros. Algunas propiedades del grafito se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Propiedades del polvo de grafito KS4.

Superficie específica (cm²/g)	26
Densidad aparente (Scott) (g/cm³)	0.07
Tamaño de partículas (µm)	
d (0,1)	0.9
d (0,5)	2.4
d (0,9)	4.7



Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN.

Como se indicó en el capítulo 3, donde se detalla el procedimiento experimental, la obtención de materiales para su uso como núcleos magnéticos amorfos consta de tres etapas:

- amorfización de la aleación Metglas mediante *melt spinning*
- pulverización de las cintas obtenidas mediante molienda mecánica
- sinterización de los polvos amorfos por DEC

En el presente capítulo se resumen los resultados obtenidos en cada una de estas etapas. En todas ellas se ha empleado la aleación Metglas, excepto en la etapa de sinterización, ya que fue necesario realizar la puesta a punto del proceso de sinterización por DEC, lo que se hizo con polvo de Fe.

5.2. AMORFIZACIÓN DE LA ALEACIÓN $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ POR *MELT SPINNING*.

La obtención de aleaciones amorfas requiere de unas condiciones adecuadas, tanto en lo que respecta a la naturaleza de la aleación y su capacidad de amorfización, como también a las condiciones de trabajo para la amorfización. La búsqueda bibliográfica realizada al comienzo de esta Tesis Doctoral dio como resultado que una de las aleaciones más sencillas, válida para su amorfización y con buenas propiedades magnéticas, es la denominada Metglas ($\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$), con la que se ha trabajado.

El proceso de *melt spinning* ha requerido de una puesta a punto, ya que el equipo se ha comenzado a utilizar durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. A partir de esta puesta a punto se han podido fijar algunas de los parámetros del proceso, que prácticamente no se han variado en las experiencias posteriores. Por ejemplo, en el procesado previo al propio *melt spinning*, durante la preparación de las muestras en el *arc melter*, no se han realizado variaciones significativas, procediéndose siempre con un mínimo de tres fusiones de las piezas. Tampoco se ha variado con una finalidad

clara la masa de las muestras, siempre de 5 o 7 g. Por último, la temperatura de eyección se ha llevado en general al máximo que permitía el equipo.

Sí se han variado otros parámetros que se mostraron más influyentes en el procesado mediante *melt spinning*. Se ha variado la distancia *crucible* - rueda desde 0.3 a 0.7 mm, la velocidad de rotación de la rueda desde 21 a 35 m/s y la sobrepresión de eyección desde 100 a 400 mbar.

En los siguientes apartados se presentarán los resultados de la puesta a punto del equipo, y el estudio detallado de la influencia de los parámetros sobre las tiras obtenidas.

Las cintas obtenidas se estudian en cuanto a su morfología (macrografías y SEM), microestructura (DRX y TEM) y estabilidad térmica (DSC). Se realizan por último mediciones de propiedades magnéticas mediante ensayos a circuito abierto y cerrado, así como estudios de su microdureza.

5.2.1. Puesta a punto del proceso de obtención de cintas amorfas.

5.2.1.1. Compactación en frío y masa de las muestras.

En el prensado en frío de los polvos elementales, para poder alearlos en el *arc melter*, se emplea una suspensión de cera (12 g de cera en 100 ml de acetona) para la lubricación de la matriz de prensado, que da lugar a aproximadamente 0.014 g de cera adherida a la superficie del compacto. Esta cantidad representa aproximadamente un 0.2% de la masa de los compactos, y siendo necesaria para proteger las paredes de la matriz, se ha tratado de limitar para evitar producir excesivos residuos al fundirse en el horno de arco.

Esta cera debe desaparecer por completo durante las fusiones que se realizan sobre cada compactos, y se comprueba además que parte del material del compacto que se pierde en el prensado y la fusión, dando como resultado una pérdida de peso de las probetas de aproximadamente un 0.5% de su peso inicial.

En cuanto a la masa de las muestras, siguiendo las instrucciones del equipo de *melt spinning*, se comenzó trabajando con probetas de 7 g, que es el valor máximo recomendado. Sin embargo, las dimensiones de estas muestras en ocasiones son un

problema para su introducción en el *crucible*, por lo que también se ha trabajado con probetas de 5 g.

En las experiencias iniciales se comprueba que la masa puede afectar a la obtención de material amorfo, siendo necesario ajustar en el tiempo de exposición a alta temperatura.

5.2.1.2. Temperatura de eyección en el melt spinning.

Una variable muy importante en el proceso de *melt spinning* es la temperatura alcanzada por la muestra en el *crucible*. La temperatura puede afectar al tiempo que tarde la muestra en enfriarse, y a la viscosidad de la muestra y su paso por la boquilla del *crucible*.

Inicialmente no se disponía de un pirómetro en el equipo, por lo cual no se podía fijar propiamente la temperatura, sino que se controlaba la potencia alcanzada con el calentador inductivo, comprobándose el estado de la muestra visualmente. Tras la realización de varias experiencias se comprobó que realizando una subida progresiva desde 10% hasta el 60% de la potencia del generador (el máximo que permite el equipo) durante los 50 primeros segundos, y manteniendo la potencia al 60% el tiempo necesario para fundir la muestra alarga la vida del *crucible*.

Para las probetas de 7 g se necesitaba prolongar la exposición hasta 70 s (para un total de 120 s entre la subida inicial y el tiempo al 60% de potencia), aunque se observaban pequeñas diferencias según la posición del *crucible* (según la separación *crucible*-rueda seleccionada). Las muestras de 5 g, al ocupar menos espacio en el *crucible* y soportar un campo menor, tardan más en alcanzar la temperatura óptima de eyección.

Posteriormente se adquirió un pirómetro con un sensor de infrarrojos con rango de medida de -50 a 1500 °C, que se coloca sustituyendo la mirilla del *melt spinning*. Se comprobó que la prolongación del tiempo de exposición a alta temperatura produce pequeñas oscilaciones en la temperatura, sin un aumento de esta (y sí se observa un mayor deterioro del *crucible*).

Las medidas realizadas mostraron que la temperatura óptima de eyección para los compactos de 7 g está en torno a los 1200 °C, y alrededor de 1100 °C para los compactos de 5 g (mayores tiempos de exposición no conlleva a mayores temperaturas).

En todos los casos, una vez se observa la muestra con la fluidez o la temperatura adecuada se eyecta del material fundido, no observándose diferencias entre las cintas obtenidas.

5.2.1.3. Características generales de las cintas obtenidas.

Las experiencias iniciales sirvieron también para conocer de manera general las muestras y los resultados obtenidos.

Las tiras contienen dos partes diferenciadas. La primera parte de la tira en formarse es una zona enmarañada y frágil, mientras que la segunda aparece con forma de cinta bien formada, generalmente dúctil y maleable (Figura 5.1).

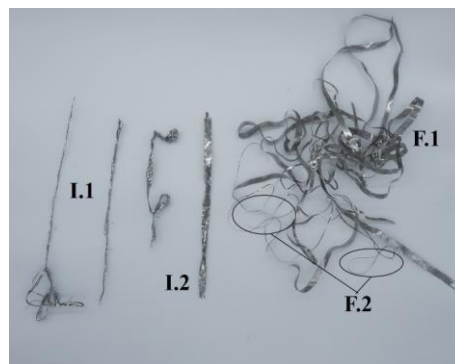


Figura 5.1. Diferentes zonas formadas en las cintas: I representa el inicio y F el final de las cintas formadas.

Para ambas partes también se aprecian diferencias. En general, el comienzo ni siquiera tiene la forma de una cinta (I.1), pero enseguida comienza a aparecer con la forma esperada (I.2), a pesar de seguir siendo un material frágil. La parte final es la cinta bien formada, si bien cuando queda poco material en el *crucible* aparece una tira más estrecha (F.2) generalmente con mayor ductilidad que el resto. El estudio mediante DRX muestra que la zona inicial frágil se corresponde con material cristalino, mientras que la zona bien formada resulta ser material amorfo dependiendo del resto de condiciones del proceso (Figura 5.2).

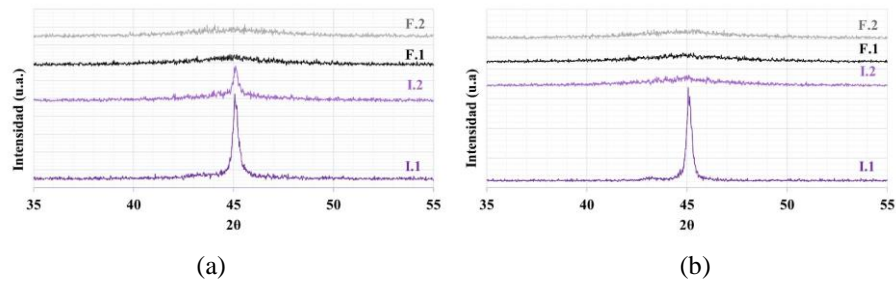


Figura 5.2. DRX de las diferentes zonas de las cintas para muestras procesadas distancias crucible-rueda y velocidad de rueda de (a) 0.3 mm – 31 m/s y (b) 0.4 mm – 28 m/s.

En las cintas se distinguen dos caras, una con brillo y otra mate (Figura 5.3). La cara brillante es la exterior, correspondiente al material expuesto a la atmósfera de argón, mientras que la cara mate es la interior, correspondiente al material que entra en contacto con la rueda.

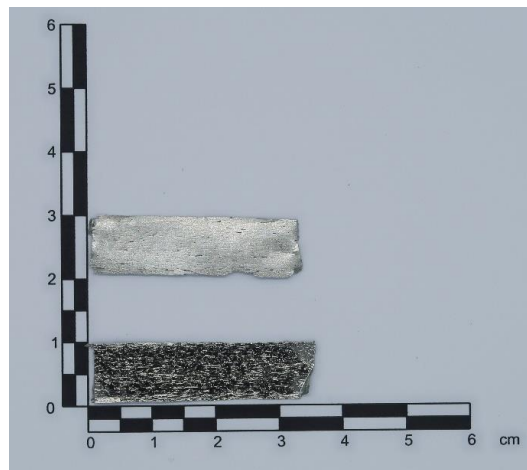


Figura 5.3. Diferente terminación superficial de las cintas, brillante en la cara superior y mate en la inferior en contacto con la rueda.

El estudio mediante SEM-BSE revela algunas peculiaridades de estas superficies, como la existencia de partículas con una composición diferente. Estas partículas aparecen depositadas sobre la superficie exterior, e incrustadas en la inferior (Figura 5.4).

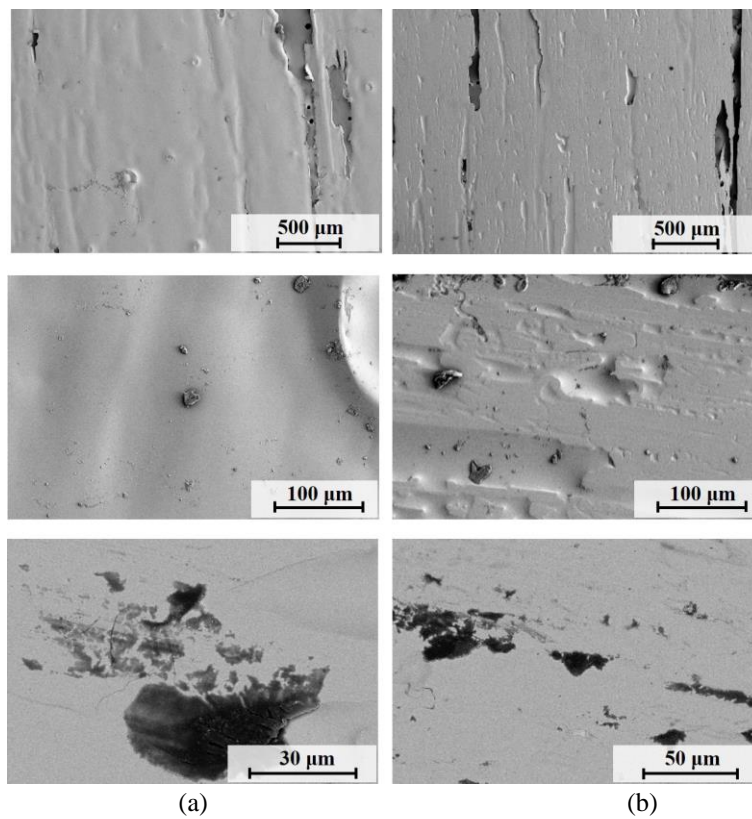


Figura 5.4. Micrografías SEM de la superficie de las cintas: (a) cara superior y (b) cara inferior.

Además, sobre la cara exterior se observa la formación de cráteres, probablemente por la oclusión de gases, y la aparición de formas muy particulares en el interior de estos cráteres, que parecen responder a procesos de cristalización del material. Estas formas particulares aparecen incluso con más claridad, y no en el interior de cráteres, sino directamente sobre la superficie, cuando la tendencia de la cinta a cristalizar es mayor (Figura 5.5).

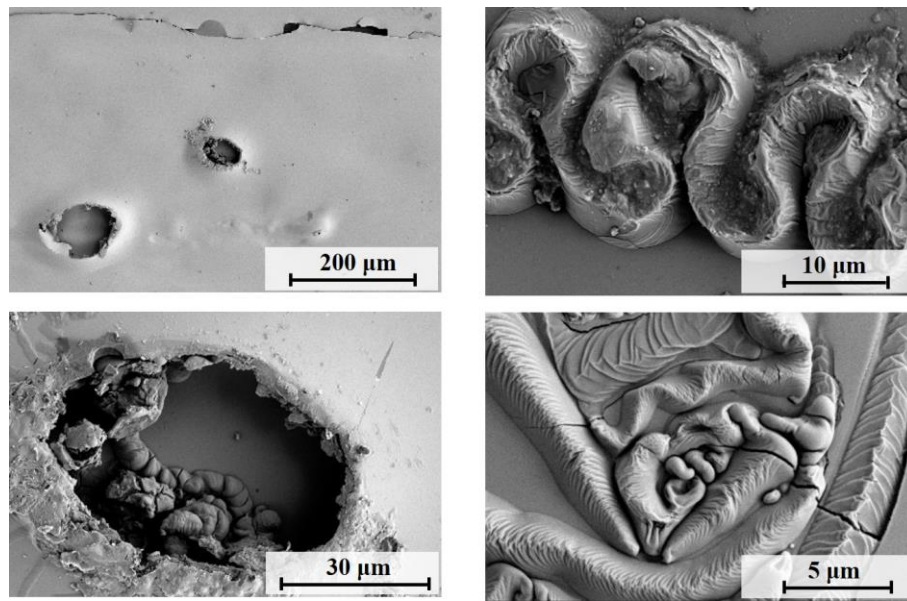


Figura 5.5. Micrografías SEM de (a) los cráteres formados durante la solidificación en la superior de las cintas, y (b) las formas aparecidas en ocasiones en la misma cara.

Por último, y en cuanto al comportamiento de las cintas, los finales de estas pueden según los parámetros del proceso enrollarse y doblarse 180° sin romperse. Con pequeñas distancias *crucible*-rueda y altas velocidades de rotación e de 28-35 m/s, las cintas pueden enrollarse y doblarse (Figura 5.6). Para distancias mayores, las tiran son menos dúctiles y no admiten doblarlas sin fracturarse parte de ellas, fenómeno más acusado en las cintas realizadas a velocidades de 35 m/s.

La microdureza $HV_{0.1}$ de las cintas en diferentes zonas tiene un valor promedio de 936 ± 15 .

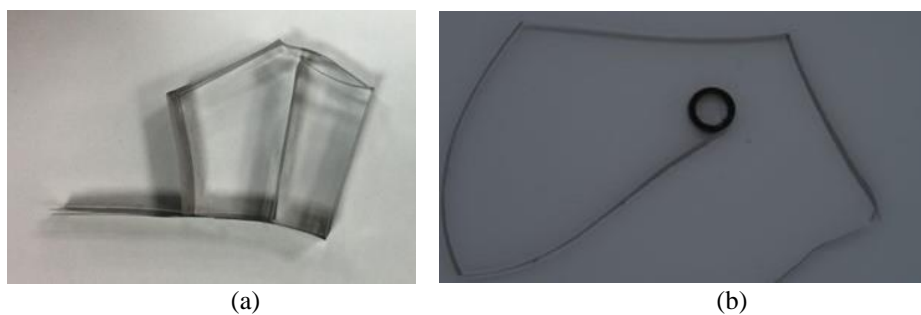


Figura 5.6. Cinta (a) doblada obtenida con distancia de 0.4 mm y velocidad de 28 m/s y (b) enrollada obtenida con distancia de 0.3 mm y velocidad de 31 m/s.

5.2.1.4. Influencia de los parámetros de procesado por melt spinning.

5.2.1.4.1. Influencia de la sobrepresión de eyección.

En este apartado se aborda la influencia de la presión de eyección sobre el acabado de las cintas y su grado de amorfización. En principio, una mayor presión aumenta el flujo sobre la superficie de la rueda, dando lugar a cintas de mayor espesor y más homogéneas. Por otra parte, cintas más gruesas pueden dar lugar a la nanocristalización del material o a perder completamente el carácter amorfo.

Las experiencias mostraron que sobrepresiones de 100 y 150 mbar no eran suficientes para obtener un flujo continuo en toda la boquilla del *crucible*, obteniéndose cintas mal formadas y gotas solidificadas de material. A partir de un valor de 200 mbar la apariencia de las cintas mejora (Figura 5.7).

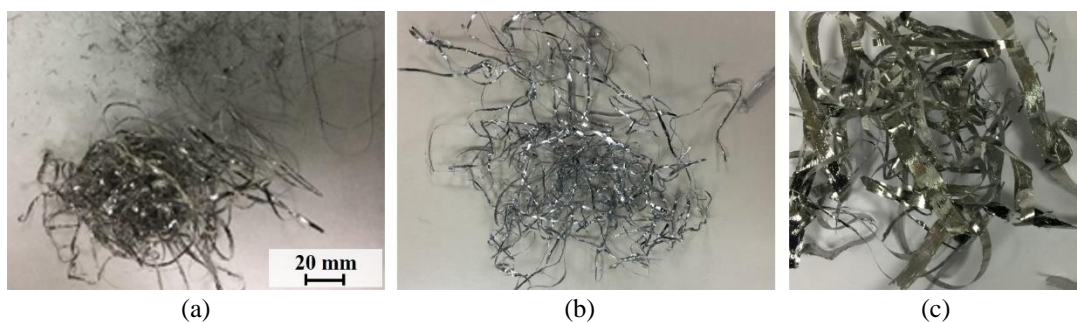


Figura 5.7. Experiencias realizadas con sobrepresión en tanques de (a) 100 mbar, (b) 150 mbar y (c) 200 mbar.

El estudio para mayores sobrepresiones se realiza para 200, 250, 300, 350 y 400 mbar, inicialmente para 7 g de material y con unos valores intermedios de distancia *crucible* - rueda y velocidad de rotación, de 0.5 mm y 31 m/s respectivamente (Figura 5.8). Se comprueba que al aumentar la presión de eyección aumenta la cantidad de cinta útil obtenida (zona final amorfa, F). Se observa también que a partir de 300 mbar las pérdidas del material no se deben al inicio de la tira cristalina, sino a la aparición de gotas de material solidificado en la cámara (las gotas aparecen por tanto con presiones de eyección por debajo de 200 mbar y al elevar la sobrepresión por encima de 300 mbar). Los resultados de DRX muestran que, en general, las zonas de las tiras analizadas presentan estructura amorfa.

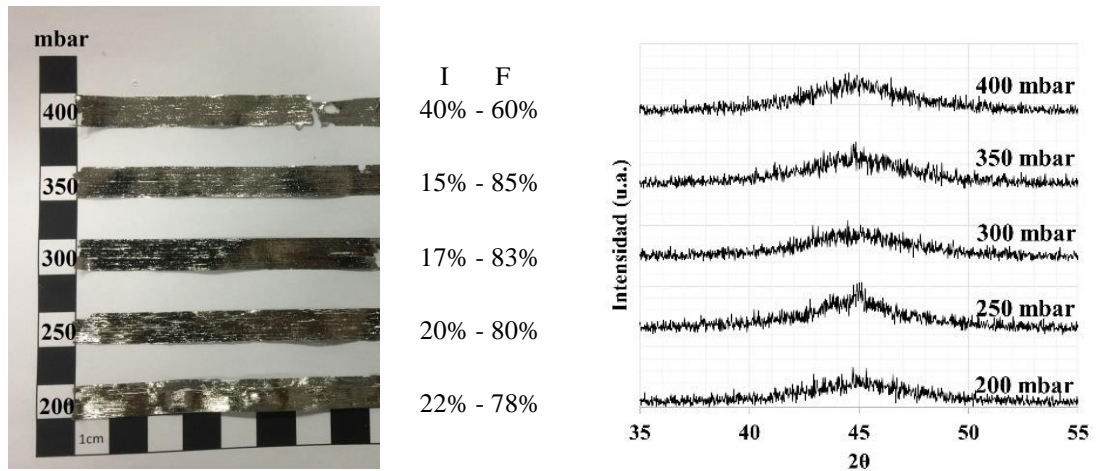


Figura 5.8. Apariencia de las cintas de experiencias realizadas con diferentes sobrepresiones de eyección entre 200 y 400 mbar, porcentajes de zona inicial y final (cristalina y amorfa respectivamente) y difractogramas de las zonas finales de las cintas.

Se realiza el mismo estudio para cintas obtenidas con condiciones inicialmente consideradas desfavorables, con una distancia *crucible* - rueda de 0.7 mm y velocidad de rotación de 35 m/s. Con estas condiciones, una sobrepresión de eyección mayor de 300 mbar provoca la aparición de gotas solidificadas de material, y para sobrepresiones menores no llega a formarse una cinta continua homogénea ni se mejora el rendimiento en cuanto a amorfización se refiere (Figura 5.9).

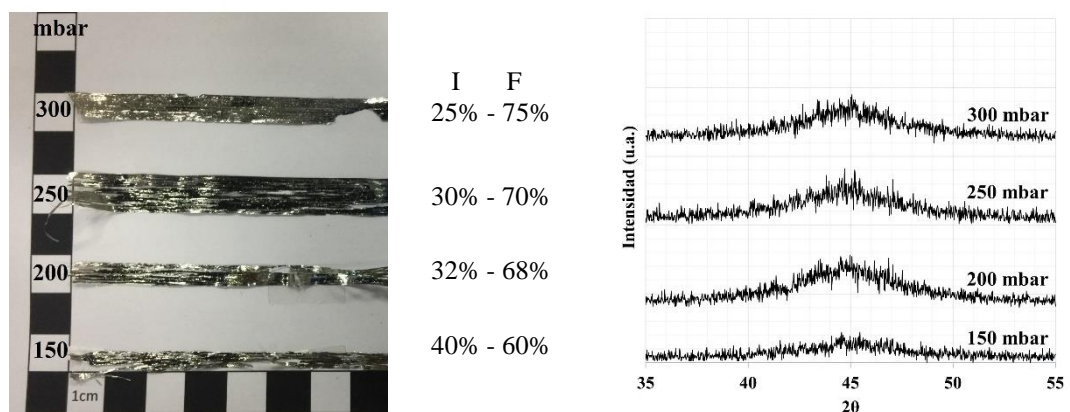


Figura 5.9. Apariencia de las cintas de experiencias realizadas con diferentes sobrepresiones de eyección entre 150 y 300 mbar, y porcentajes de zona inicial y final (cristalina y amorfa respectivamente).

5.2.1.4.2. Influencia de la distancia *crucible* – rueda y velocidad de rotación.

Fijada una sobrepresión de eyección de 200 mbar, se ha estudiado la influencia de otros parámetros, como la distancia a la rueda y la velocidad de rotación de esta. Se estudian valores de distancia desde el mínimo recomendado, de 0.3 mm, hasta 0.7 mm, y velocidades de rotación que dan lugar a velocidades lineales desde 21 a 35 m/s.

Una **inspección visual** de los resultados muestra que menores velocidades de rueda dan lugar a un mejor **acabado de las cintas**. Para la máxima velocidad de 35 m/s las cintas contienen muchos huecos y comienzan a disgregarse en cintas más finas, ya que el flujo de material no es suficiente para formar una cinta continua. Este fenómeno es más acusado para mayores distancias *crucible* – rueda (Figura 5.10). El **espesor de las cintas** se ha medido en imágenes obtenidas por **SEM**, siendo este mayor para velocidades de giro bajas y mayores distancias *crucible* – rueda. Esta última variable puede afectar a la temperatura a la que el material fundido incide sobre la rueda, y por tanto a su viscosidad, con el efecto comentado. Los valores obtenidos al variar la distancia de eyección entre 0.3 y 0.7 mm, oscilan entre 23 y 35 μm para una velocidad de giro de 28 m/s, y entre 21 y 25 μm para una velocidad de 35 m/s.

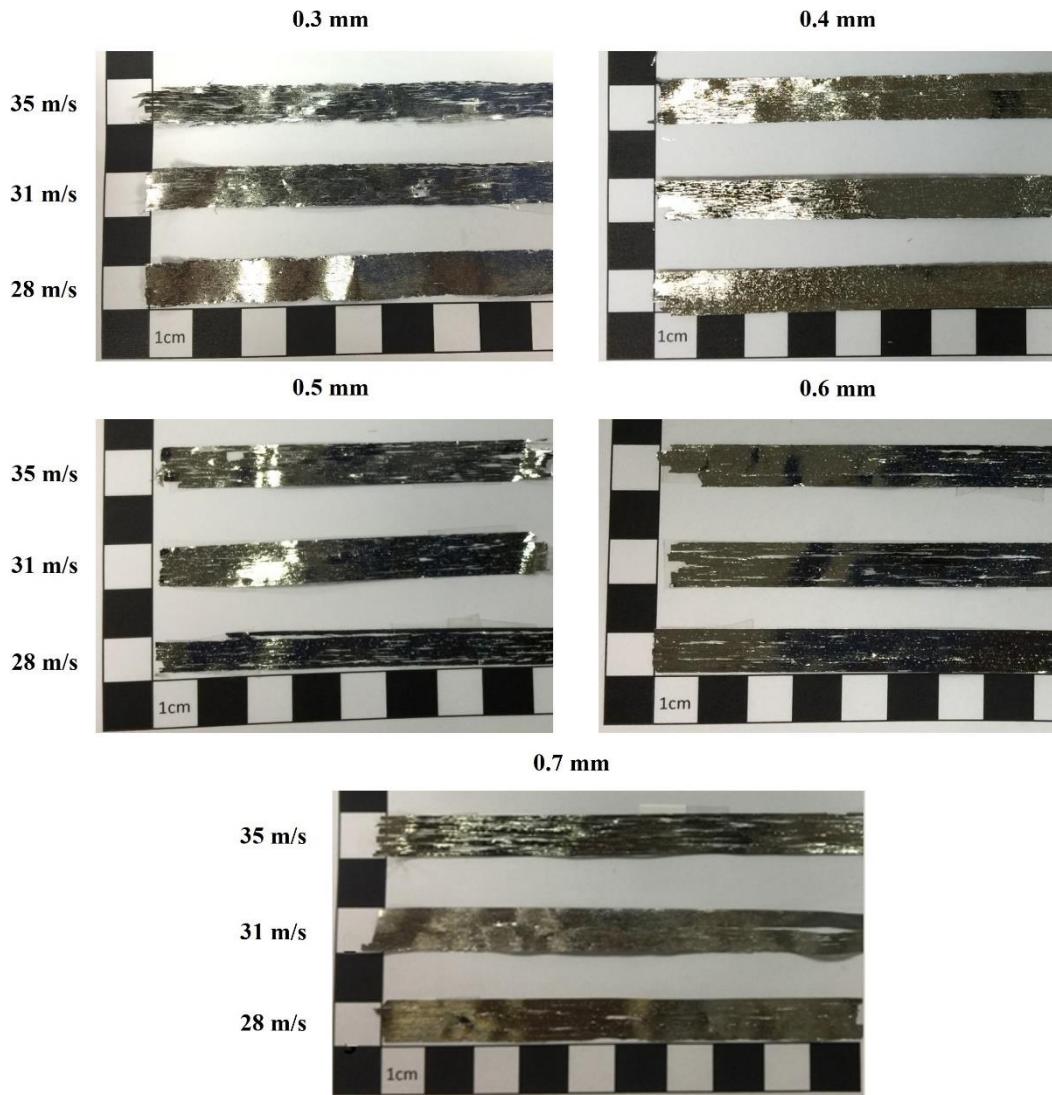


Figura 5.10. Cintas obtenidas con una distancia de crucible - rueda de 0.3 - 0.7 mm y velocidades en la rueda de 28, 31 y 35 m/s respectivamente.

El estudio mediante **SEM** de la **superficie de las cintas** confirma que aquellas producidas a menor velocidad de giro presentan un mejor acabado (Figura 5.11). Además, se observan morfologías particulares cerca de los bordes de las zonas rotas de la tira, más frecuentemente para distancias de *crucible* – rueda y velocidades de giro altas (Figura 5.12).

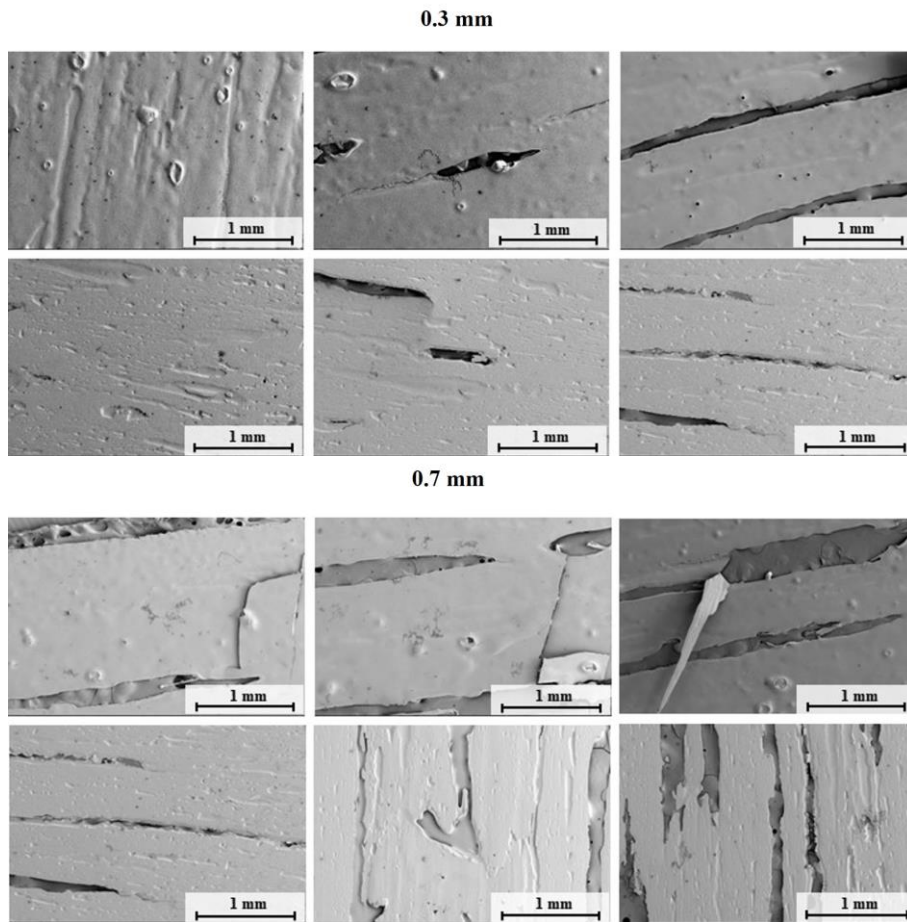


Figura 5.11. Micrografías SEM de cintas obtenidas con distancia crucible - rueda de 0.3 y 0.7 mm a 28, 31 y 35 m/s (de izquierda a derecha). Arriba: cara superior, y abajo: cara inferior.

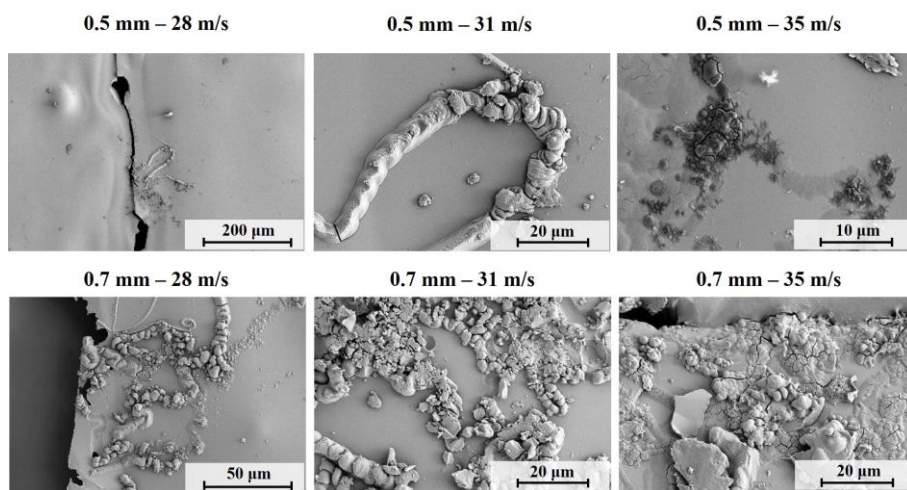


Figura 5.12. Material solidificado sobre la superficie de las cintas con distancia crucible - rueda de 0.5 mm a 0.7 mm y velocidad de rotación de 28 m/s a 31 m/s.

En resumen, las cintas mejor formadas se obtienen con una pequeña distancia *crucible* – rueda y baja velocidad de rotación. Otras variables como la temperatura de eyección podrían afectar a la calidad de las cintas formadas, pero con el equipo empleado no es posible emplear temperaturas mayores a los 1200 °C.

Cabe pensar, y dado que la finalidad de esta Tesis Doctoral no es emplear las cintas como tales, sino tras su molienda, la apariencia y morfología de estas no resulta particularmente importante pero como se detallará más adelante el acabado de las cintas condiciona las propiedades magnéticas de las mismas.

Es objetivo prioritario en el proceso de fabricación de las cintas, dado que las cintas no se fabrican de manera continua sino en partidas de 5 o 7 g, el **rendimiento** en cuanto al carácter amorfo. Los rendimientos según las condiciones ensayadas se muestran en la Tabla 5.1, separando la parte inicial y final de las cintas según su apariencia (los resultados son por tanto orientativos). El rendimiento para velocidades de giro bajas, de 21 y 25 m/s, es muy bajo para distancias de 0.3 y 0.6 mm, llegando incluso a solo un 17% de material amorfizado. Para velocidades de 28, 31 y 35 m/s el rendimiento se sitúa entre el 70 y 90 %, con el valor máximo distancia de *crucible* – rueda de 0.4 mm y velocidad de giro de 28 m/s.

Tabla 5.1. Porcentaje en masa de las zonas inicial y final de las tiras, según la distancia de *crucible* - rueda y la velocidad de giro de la rueda.

7 g (1200 °C)	21 m/s		25 m/s		28 m/s		31 m/s		35 m/s	
	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
0.3 mm	73%	17%	68%	22%	22%	78%	25%	75%	30%	70%
0.4 mm	32%	68%	25%	75%	10%	90%	20%	80%	25%	75%
0.5 mm	30%	60%	28%	62%	22%	78%	25%	75%	28%	72%
0.6 mm	65%	35%	66%	34%	25%	75%	28%	72%	25%	75%
0.7 mm	39%	61%	49%	51%	27%	73%	30%	70%	32%	68%

Por último, en la parte que se considera bien formada en las cintas (la parte final), se ha estudiado la microestructura para determinar el carácter amorfo, nanocristalino o cristalino. La Figura 5.13 recoge los resultados de DRX. Puede comprobarse que las cintas tienen en su mayoría una microestructura amorfa. Sólo algunas cintas obtenidas con baja velocidad de giro de la rueda (21 m/s para distancia de 0.5 mm y 0.6 mm, y 25 m/s para distancia de 0.5 mm) muestran una cierta de cristalización (pico a $2\theta = 45^\circ$). En otros casos (21, 28, 31 y 35 m/s para distancia de 0.3 mm y 31 m/s para

distancias de 0.4 mm y 35 m/s para distancia de 0.6 mm) se aprecia una posible nanocristalización del material.

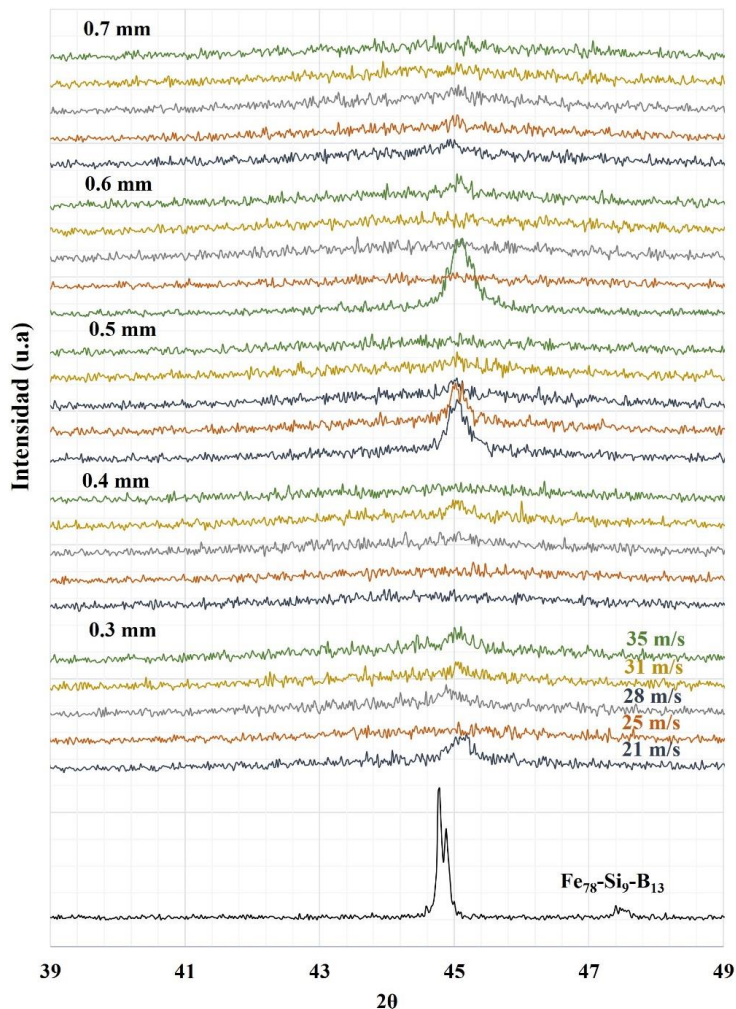


Figura 5.13. Resultados de DRX de la aleación Fe₇₈-Si₉-B₁₃ y las cintas fabricadas por melt spinning según la distancia de crucible - rueda y la velocidad de giro de la rueda.

Se ha realizado además un estudio de la microestructura de las cintas mediante **TEM** (Figura 5.14). Se confirma que en la mayoría de las condiciones ensayadas se obtiene un material amorfo (Figura 5.14a), para distancia de 0.4 mm y velocidad de 28 m/s). Tan sólo, como se determinó mediante DRX, para distancia de 0.3 mm y velocidad de 21 m/s (Figura 5.14e) aparecen pequeños puntos en los aros difusos de difracción, indicando la presencia de nano cristales. Para distancia de 0.5 mm y 35 m/s (Figura 5.14f), se confirma también la presencia de nano cristales aislados, evidenciados por la presencia de puntos aislados en los aros difusos.

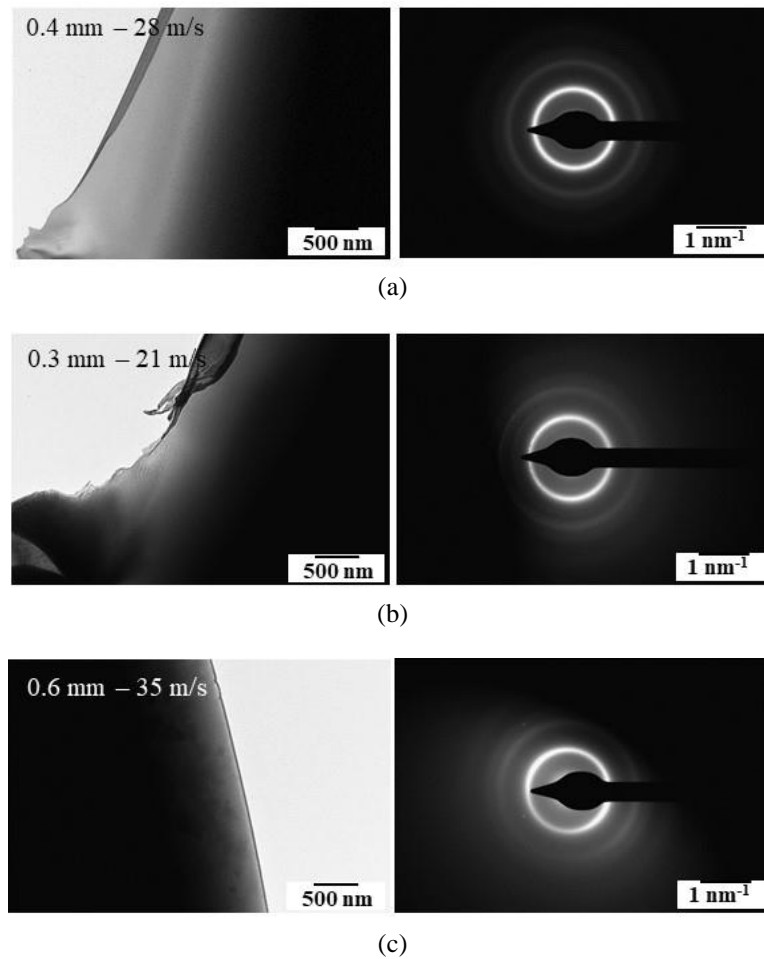


Figura 5.14. Imagen TEM y patrón de difracción de cintas fabricadas con distancia crucible – rueda y velocidad de la rueda de: (a) 0.4 mm y 28 m/s, (b) 0.3 mm – 21 m/s y (c) 0.6 mm – 35 m/s.

A partir de las evidencias anteriores se revela que las condiciones de fabricación óptimas mediante *melt spinning* para la aleación $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$, con buena amorfización según XRD y TEM, y rendimiento del proceso de un 90%, se produce con sobrepresión en tanques de 200 mbar, temperatura de eyección de 1200°C , distancias *crucible* - rueda de 0.4 mm y velocidad de rueda de 28 m/s. Sobre estas tiras se ha realizado un **análisis de la estabilidad térmica mediante DSC**. Se analizan también las cintas amorfas fabricadas con la misma distancia *crucible* – rueda (0.4 mm), pero a mayor velocidad de rotación (31 m/s), para comprobar si existe algún cambio. El estudio muestra la aparición de dos picos exotérmicos solapados, alrededor de los 565°C el mayor de ellos (Figura 5.15), sin diferencias significativas entre ambas cintas. Además, alrededor de los 450°C comienza un pico muy suave. Los picos deben corresponder a la cristalización primaria de $\alpha\text{-Fe}$ o $\alpha\text{-Fe(Si)}$, y los dos picos solapados

a la cristalización secundaria de Fe_2B , Fe_3B , Fe_{23}B_6 o Fe_2Si , que son los que la bibliografía especializada identifica en algunos casos [1-10].

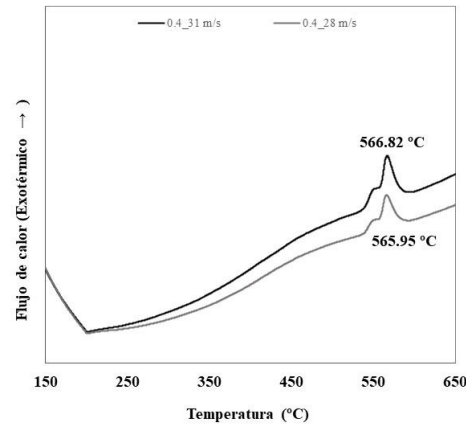


Figura 5.15. DSC de cintas amorfas de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ fabricadas con distancia crucible - rueda de 0.4 mm y velocidades de la rueda de 28 y 31 m/s.

Además, el proceso de cristalización de la cinta producida con una velocidad de rueda de 28 m/s ha sido estudiado mediante **XRD realizado a temperatura**. La Figura 5.16 muestra que hasta los 450 °C no existen cambios y el material continúa siendo amorfo, tal como indicaba el análisis mediante DCS. La cristalización del $\alpha\text{-Fe(Si)}$ pudiera comenzar desde los 475 -500 °C, y a una temperatura por encima de 600 °C (difractograma de 800 °C) se observan picos a unos 42.5° y a 48°, que pudieran corresponder a las fases anteriormente indicadas, aunque la intensidad es demasiado baja para una correcta identificación.

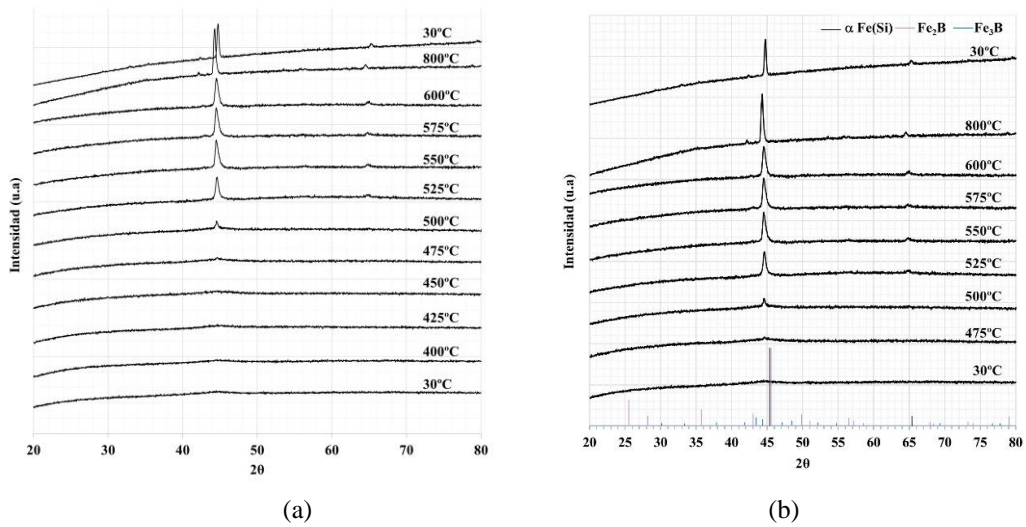


Figura 5.16. DRX a temperatura de la cinta obtenida con distancia crucible - rueda de 0.4 mm y velocidad de 28 m/s: (a) vista general, y (b) detalle con identificación de fases.

5.2.2. Propiedades de las cintas amorfas.

Un estudio fundamental para el desarrollado en esta Tesis Doctoral es el de las propiedades magnéticas de las cintas obtenidas. Estas fueron estudiadas en las condiciones de preparación seleccionadas en los apartados anteriores.

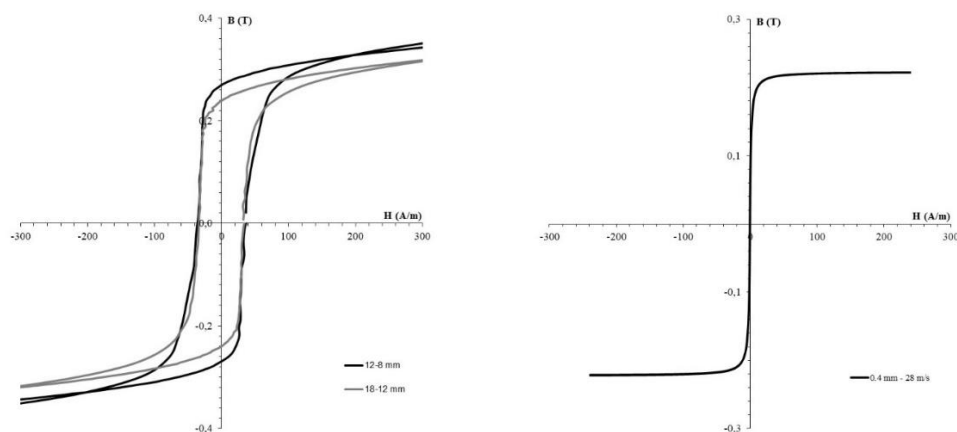
Para la determinación de las propiedades en circuito cerrado se enrollaron las cintas con una relación de 1.5 entre el diámetro externo y el interno. Se prepararon dos toroides, el primero con diámetro externo de 18 mm e interno de 12 mm y el segundo con diámetro externo de 12 mm e interno de 8 mm, en ambos casos con 20 vueltas de primario y 22 vueltas de secundario. Los ciclos de histéresis obtenidos se muestran en la Figura 5.17, casi sin variación por el cambio en el tamaño del toroide.

Además, se realizaron medidas en circuito abierto, con resultados algo diferentes debido a la diferente forma de medida.

Los resultados obtenidos se corresponden con los esperados, con valores de coercitividad comprendidos entre los 2 – 20 A/m en función de las de producción [11 – 13].

El acabado y espesor de las cintas influye notablemente en las propiedades magnéticas de las mismas y estas dependen a su vez de las condiciones de procesado y de la temperatura óptima de eyección de la masa fundida en la formación de la cinta [12,

14]. Por ello en la elección de las condiciones de procesamiento de las cintas además de tenerse en cuenta el rendimiento del proceso, en cuanto a la cantidad obtenida de masa amorfa, se tienen en cuenta las calidades de las cintas obtenidas ajustando principalmente sobrepresión de eyección y temperatura de eyección.



Toroide	B_R (T)	H_C (A/m)	B_S (T)
Ø 18-12 mm	0.24	33.88	0.40
Ø 12-8 mm	0.27	35.67	0.50

(a)

Muestra	B_R (T)	H_C (A/m)	B_S (T)
0.150 g	0.19	20	0.22

(b)

Figura 5.17. Ciclos de histéresis de las cintas de Fe78-Si9-B13 (obtenidas con 0.4 mm - 28 m/s) medidos en (a) circuito cerrado, y (b) en circuito abierto mediante VSM. Valores obtenidos de remanencia (B_R), coercitividad (H_C) y saturación (B_S) magnéticas.

5.3. PULVERIZACIÓN DE CINTAS AMORFAS DE $Fe_{78}Si_9B_{13}$ POR MOLIENDA MECÁNICA.

Una vez fabricadas las cintas amorfas, se trató de optimizar el procedimiento para **transformar las cintas en polvo amorfo**. La bibliografía recoge como procedimiento usual la **molienda mecánica** en molinos de alta energía y de bolas planetario, siempre con precaución, ya que estos procesos pueden provocar la cristalización de la aleación si se prolonga en exceso el tiempo de molienda o se utiliza una elevada energía de molienda [13, 15 – 17].

Por este motivo, se ha realizado un estudio detallado del proceso de molienda en los molinos que se han tenido disponibles, un **molino de bola vibratorio** y uno **de aros vibratorio**. Previamente a su uso las cintas son cortadas en un molino de cuchillas. Las variables estudiadas en el proceso de molienda han sido la carga, entre 3 y 30 g, el tiempo de molienda, de 10 a 150 min, y la frecuencia de vibración o las revoluciones, de 10 y 30 Hz para el molino de bola vibratorio y entre 700 y 1400 rpm para molino de aros vibratorio. Además, se ha trabajado con tamaños iniciales de partículas mayores y menores de 0.5 mm, separadas tras el proceso de corte inicial de las tiras. Todo ello para tratar de obtener polvo que pierda en la menor medida posible el carácter amorfo de las tiras de las que se obtiene.

5.3.1. Fragmentación manual y corte en molinillo.

Como se detalló en el Capítulo 3, la pulverización consta de una primera etapa en la cual las tiras son **fracturadas manualmente e introducidas en un molinillo** donde se procesan durante 3 minutos.

Tras este primer paso se comprobó mediante **DRX** que no existían cambios microestructurales significativos con respecto a las cintas (Figura 5.18).

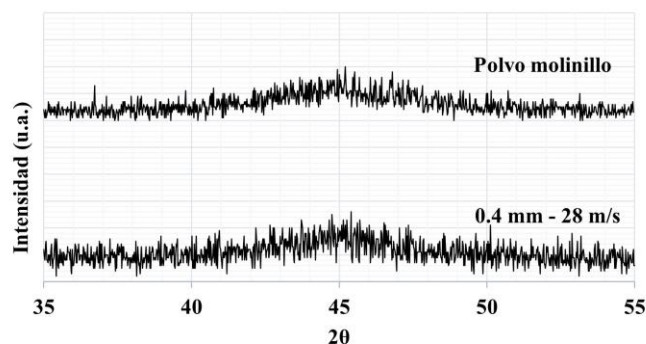


Figura 5.18. Difractograma de la cinta inicial obtenida tras el melt spinning, y tras el corte de esta en un molinillo durante 3 min.

Las cintas trituradas son a continuación tamizadas para **separar las fracciones menores y mayores de 0.5 mm** (Figura 5.19). Esta división se considera necesaria para continuar con el proceso de molienda por la amplitud de tamaños obtenidos tras

el corte en el molinillo, para así asegurar una mayor homogeneidad en la granulometría del material.

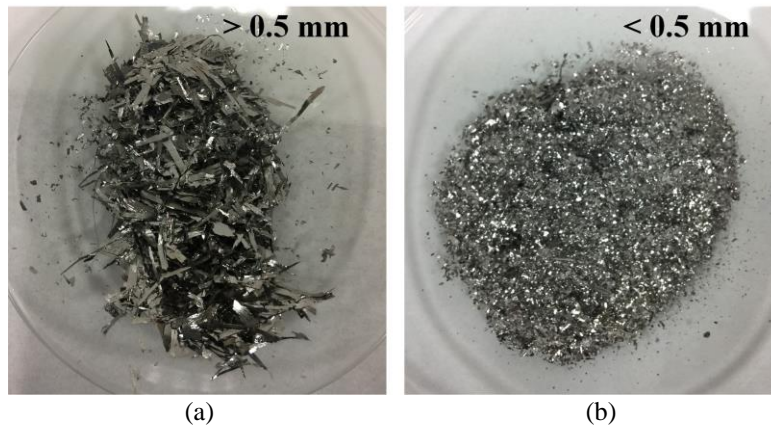


Figura 5.19. Polvo obtenido tras el corte de cintas durante 3 min en molinillo: a) partícula de tamaño > 0.5 mm y b) de tamaño < 0.5 mm.

El estudio morfológico mediante **SEM** (Figura 5.20) muestra que las cintas han sido cortadas y adquieren una morfología en forma de lascas.

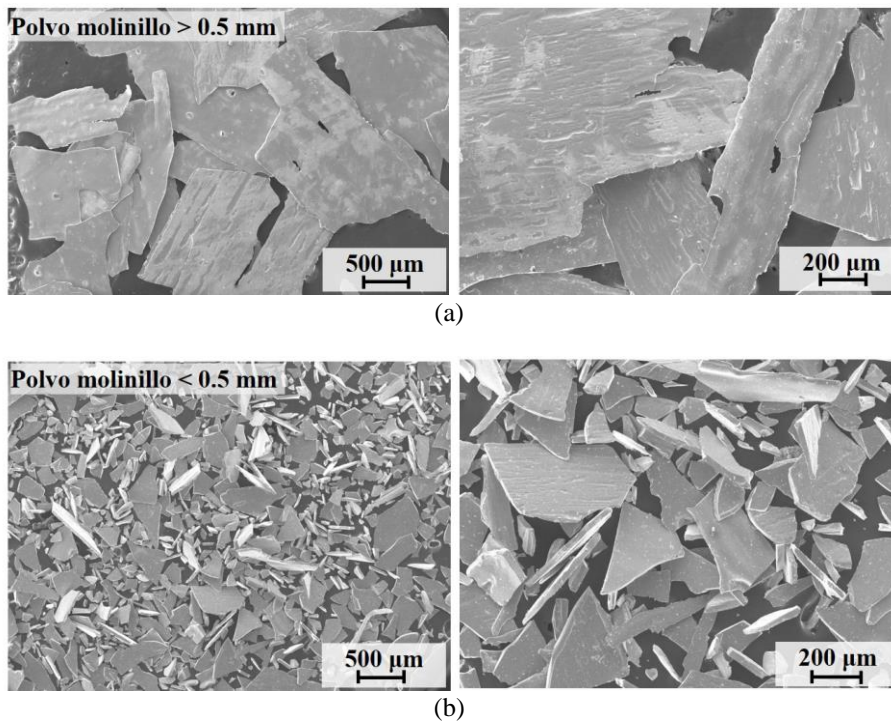


Figura 5.20. Micrografías SEM de las cintas cortadas durante 3 min en molinillo: (a) partícula de tamaño > 0.5 mm y b) de tamaño < 0.5 mm.

El estudio mediante DRX de ambas partidas no muestra diferencias destacables entre ellas, salvo un dudoso leve aumento de la intensidad alrededor del valor $2\theta = 45^\circ$ para el polvo menor de 0.5 mm (Figura 5.21), que pudiera deberse a la mayor energía recibida durante el proceso de corte, aunque el material parece seguir siendo completamente amorfo en ambos casos.

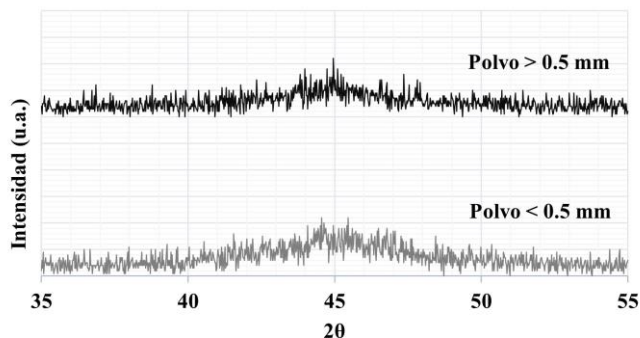


Figura 5.21. Difractograma de los polvos cortados en molinillo y tamizados en tamaños mayor y menor de 0.5 mm.

5.3.2. Molienda.

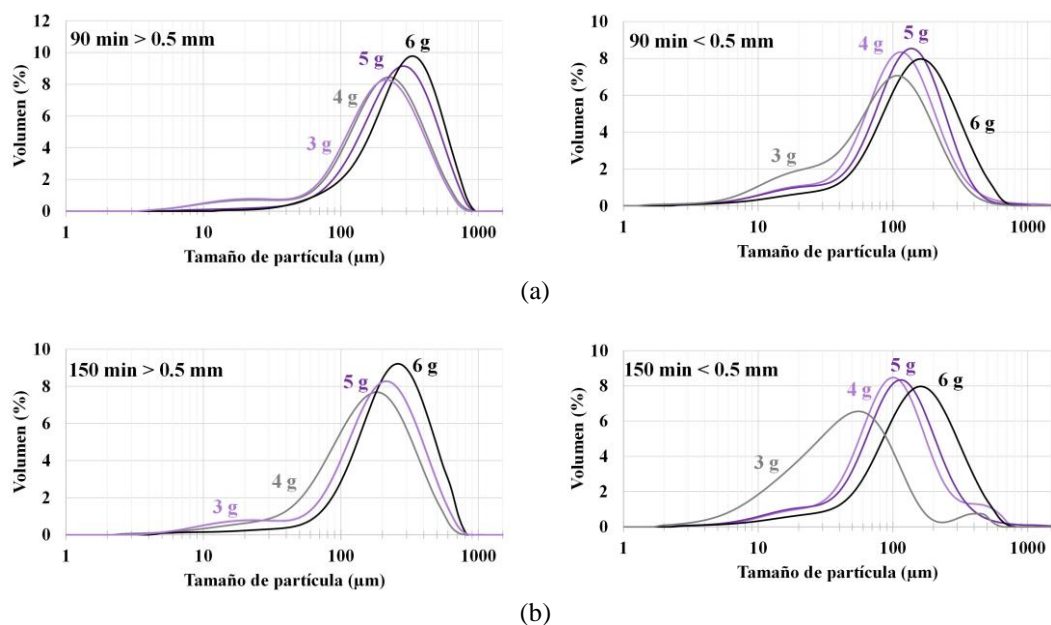
5.3.2.1. Molino de bolas vibratorio.

En este molino se analizó el efecto de variar el tiempo de molienda desde 30 hasta 150 min, la carga desde 3 a 6 g (capacidad máxima de las vasijas disponibles) y la frecuencia de vibración desde 10 a 30 Hz, con cintas cortadas tanto mayores como menores de 0.5 mm.

Frecuencias de 10 y 20 Hz resultan insuficientes para disminuir el tamaño de partícula, por lo que todas las experiencias se terminaron realizando a una frecuencia de 30 Hz. Se constató que con esta frecuencia era necesario realizar paradas de 10 minutos cada 30 minutos de molienda, para evitar un aumento de temperatura excesivo en las vasijas que pudiese alterar la microestructura amorfa del material de partida.

La Figura 5.22 muestra el **tamaño de partícula** obtenido en función de la carga, el tamaño de partículas de partida y el tiempo de molienda. Se observa, como cabía esperar, que al aumentar el tiempo de molienda y disminuir la carga en las vasijas,

disminuye el tamaño de partícula obtenido. El tamaño mínimo obtenido es de $47\ \mu\text{m}$ (con carga de 3 g en cada vasija, tamaño inicial de partículas menor a 0.5 mm y tiempo de molienda de 150 min), y el máximo de $400\ \mu\text{m}$ (con carga de vasijas de 6 g, tamaño mayor de 0.5 mm y tiempo de molienda de 30 min).



Masa (g)	d (0.5) (μm)							
	3		4		5		6	
d _i (mm)	>0.5	<0.5	>0.5	<0.5	>0.5	<0.5	>0.5	<0.5
90 min	201	92	212	113	272	132	311	157
120 min	165	88	172	102	254	100	273	139
150 min	112	47	170	100	201	113	256	140

Figura 5.22. Granulometría de los polvos molidos con un molino de bola vibratorio a 1400 rpm para diferentes cargas y tamaños de partida, con tiempos de molienda de (a) 90 min y (b) 150 min. Tabla con detalle de resultados para tiempos de molienda de 90, 120 y 150.

La distribución de tamaños obtenida tiene en general una forma bastante semejante para las distintas experiencias, pero cuando la carga es baja y se parte de un tamaño de partícula pequeño, se observa una distribución de tamaños más amplia y desplazada hacia tamaños menores, por la mayor efectividad del proceso con menos polvo que moler (Figura 5.22b). Además, se observa la existencia de un segundo pico para cargas de 3 y 4 g, tiempo de molienda de 150 min y tamaño inicial menor de 0.5 mm, debido a la aglomeración de las partículas más pequeñas.

El **rendimiento** del proceso de molienda se sitúa en todos los casos en torno al 99%.

La **morfología** de los polvos estudiada mediante **SEM** (Figura 5.23) confirma que, para un mismo tiempo de molienda, mayores cargas dan lugar a partículas de mayor tamaño. En general, el polvo final presenta forma de lascas, que deben formarse por la rotura frágil del material original, aunque también se desprenden partículas más pequeñas que tienden a redondearse tras deformarse plásticamente. Sólo con tiempos de molienda prolongados o elevada frecuencia de vibración se logra la energía necesaria para producir la deformación plástica en las partículas [15, 18].

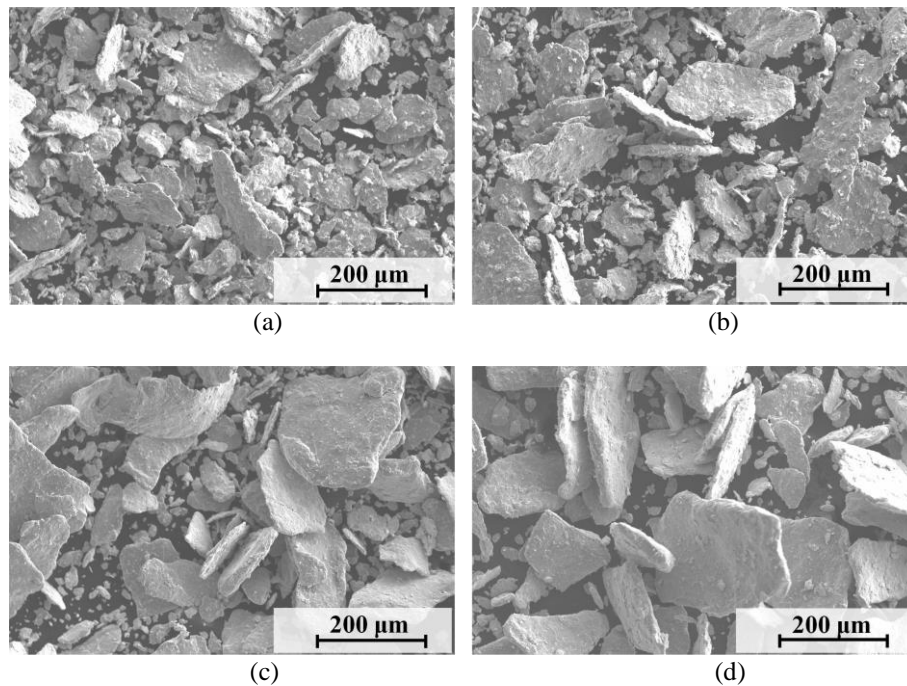


Figura 5.23. Micrografías SEM del polvo menor de 0.5 mm molido durante 90 min con una carga en cada vasija de: (a) 3 g, (b) 4 g, (c) 5 g y (d) 6 g.

El menor tamaño de partícula final se alcanza con una carga de 3 g y prolongando la molienda hasta los 150 min. En esta situación (Figura 5.24) las partículas pierden en mayor medida la morfología inicial y se redondean, además, debido al menor tamaño muchas de las partículas se unen formando aglomerados, como se apreciaba en las curvas granulométricas.

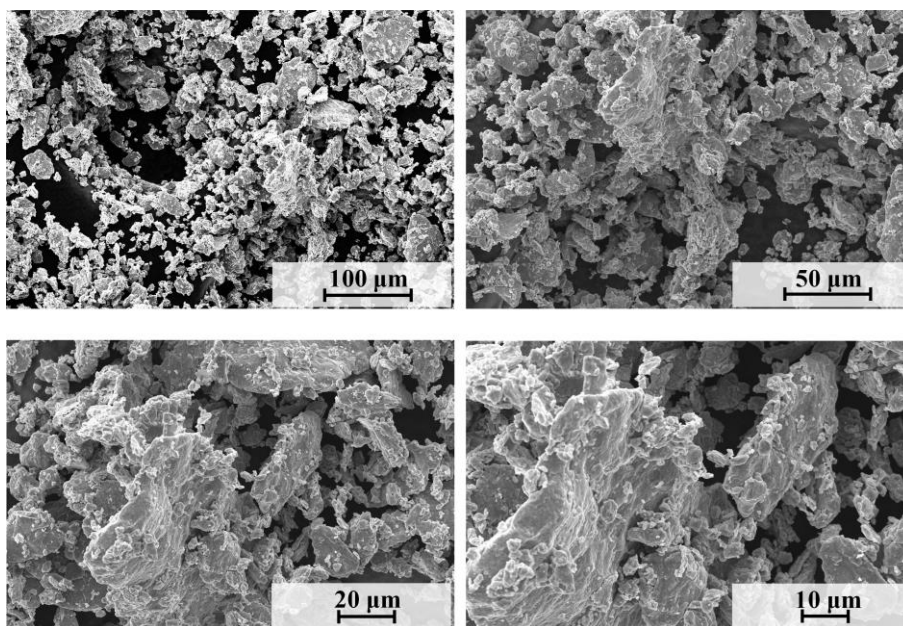


Figura 5.24. Micrografía SEM del polvo menor de 0.5 mm molido durante 150 min con una carga en cada vasija de 3 g.

La evolución microestructural en función de la carga y el tiempo de molienda se ha analizado mediante **DRX** (Figura 5.25). El carácter amorfo se conserva casi en su totalidad incluso con tiempos de molienda prolongados. Para el caso particular de 150 minutos de molienda sobre polvos de partida < 0.5 mm y cargas de las vasijas de 3 a 6 g, se observa que al disminuir la carga la altura de pico parece aumentar, dificultándose la preservación del estado amorfo inicial. Cargas menores hacen que la deformación producida por la fricción e impacto con la bola aumente, dando lugar a partículas de menor tamaño, que por efecto de la temperatura pueden empezar a mostrar cierta tendencia a cristalizar.

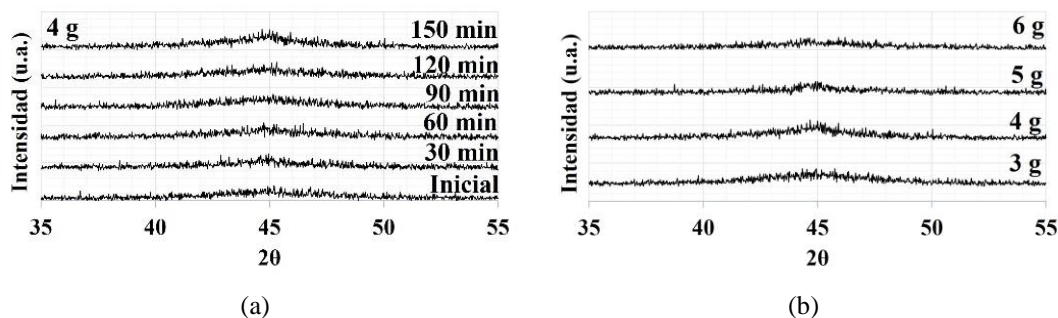


Figura 5.25. Patrones de DRX de polvos molidos con: (a) carga de 4 g y un tiempo de molienda de 0 a 150 minutos, y (b) tiempo de molienda de 150 minutos y cargas de 3 a 6 g.

En resumen, los cambios microestructurales con este tipo de molino son leves en cuanto al carácter amorfo, con un tamaño de partícula mínimo obtenido de 47 μm (con tiempos de molienda de 150 minutos y 3 g de carga).

El principal inconveniente es la baja capacidad de carga del equipo, con un máximo de 12 g por experiencia. No obstante, este molino es una vía abierta de investigación, al existir en el mercado vasijas que pueden llegar a procesar hasta 30 g por experiencia.

5.3.2.2. Molino de aros vibratorio.

Este molino puede llegar a procesar 30 g de material, y se ha analizado el efecto de variar el tiempo de molienda desde 10 hasta 150 min, la carga desde 10 a 30 g (capacidades mínima y máxima de la vasija disponible) y la velocidad de rotación desde 700 a 1400 rpm, con cintas cortadas tanto mayores como menores de 0.5 mm.

Los ciclos de molienda se realizan con paradas de 5 min cada 5-10 min, para evitar un excesivo calentamiento de la vasija que pueda comprometer el mantenimiento del estado amorfo del material de partida.

Las primeras experiencias se realizaron cargando la vasija con 10 g, a **1400 rpm** (máximo del equipo), y un tiempo de molienda de 10 minutos (parando 5 min a los 5 min). La **distribución de tamaños** obtenido partiendo de tamaños de partículas < 0.5 mm se muestra en la Figura 5.26. El tamaño de partícula $d(0.5)$ es de 54.06 μm , con gran variabilidad de tamaños y dos picos diferenciados debido a la aglomeración de las partículas.

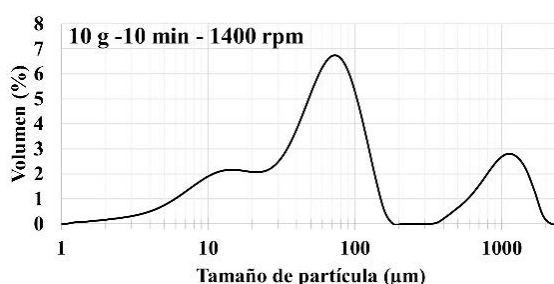


Figura 5.26. Granulometría de una muestra de 10 g de polvo < 0.5 mm molida a 1400 rpm durante 10 min (con parada de 5 min a los 5 min de molienda).

La **morfología** observada por **SEM** (Figura 5.27) muestra que las partículas han perdido la morfología de lascas inicial y tienen formas redondeadas. No se observan

los aglomerados de partículas, lo que hace pensar que sea un efecto del procedimiento de medida por difracción láser, y que el tamaño medio real sea bastante inferior (en base a las imágenes SEM podría rondar las 10 μm).

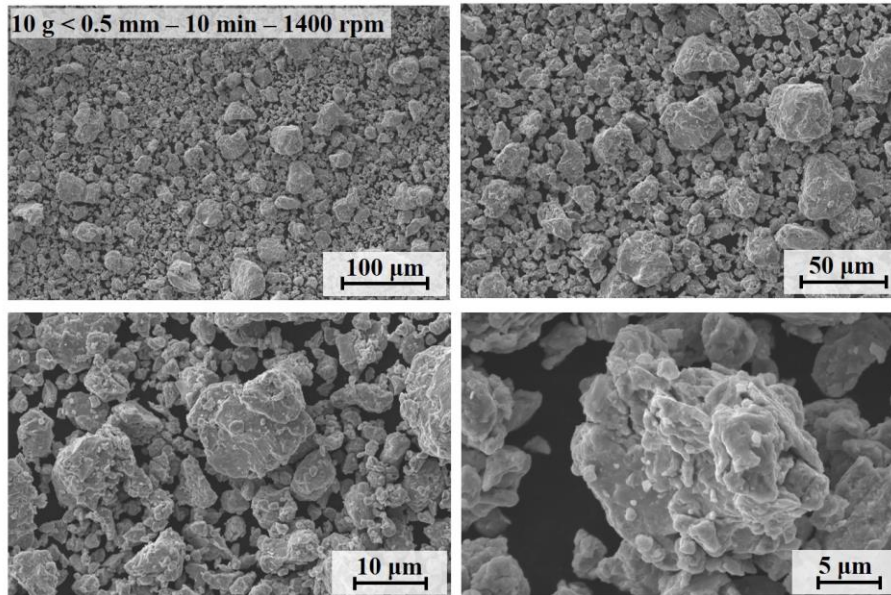
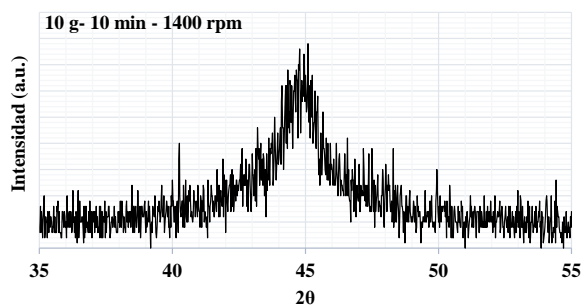


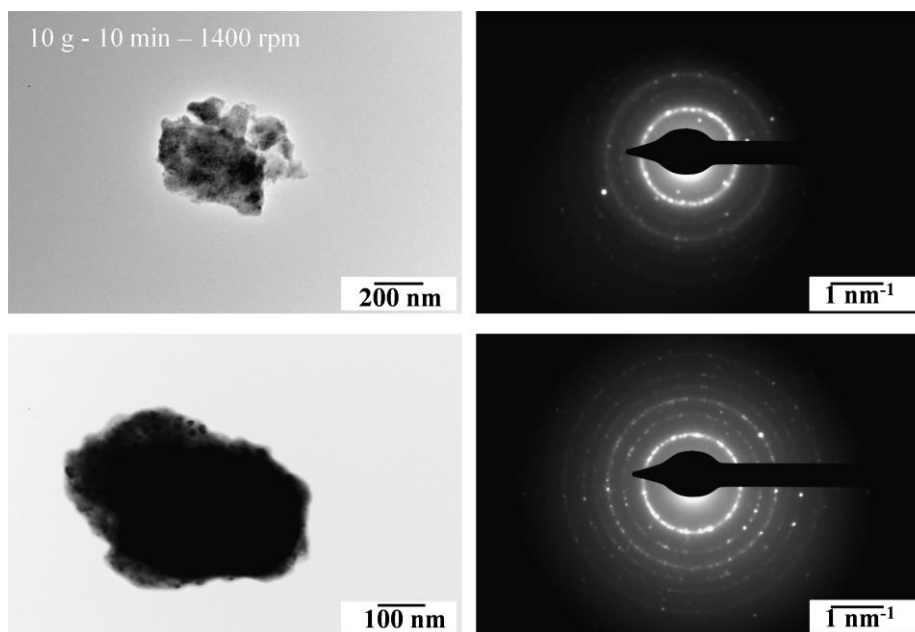
Figura 5.27. Micrografía SEM de una muestra de 10 g de polvo < 0.5 mm molida a 1400 rpm durante 10 min (con parada de 5 min a los 5 min de molienda).

Este mayor nivel de deformación, y menor tamaño final, hace pensar que se haya visto comprometido el carácter amorfo del polvo. Las moliendas energéticas, al igual que la prolongación del tiempo de molienda, conllevan a la cristalización parcial o total del material en función de los parámetros de molienda [18 – 22].

Por tanto, se han analizado los polvos resultantes mediante **DRX** y **TEM**. Como se muestra en la Figura 5.28a, el pico a $2\theta = 45^\circ$ aumenta su intensidad, lo que demuestra la cristalización parcial correspondiente a la aparición de cristales de $\alpha\text{-Fe (Si)}$ en la primera fase de cristalización del material, con estas condiciones de molienda. La Figura 5.28b muestra resultados semejantes, e incluso en algunas partículas se alcanza una cristalización mayor, con la aparición de puntos de difracción correspondientes a fases intermetálicas nanocristalinas, todo ello sobre una matriz amorfa.



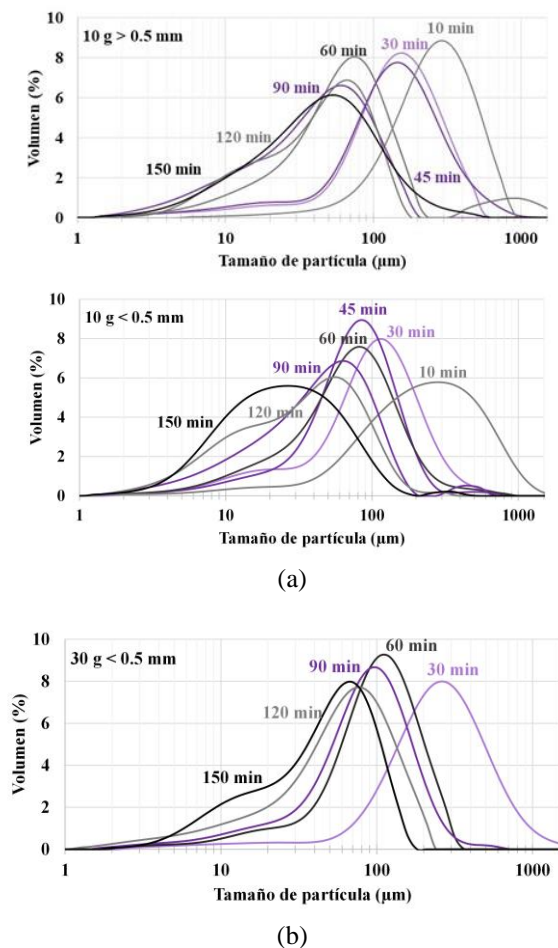
(a)



(b)

Figura 5.28. (a) Difractograma y (b) estudio mediante TEM del polvo molido 10 min, con carga de 10 g y una velocidad de rotación de 1400 rpm. Como consecuencia de los resultados anteriores, se estudiaron a continuación las moliendas con una **velocidad de rotación de 700 rpm**. Todas las experiencias se realizan con paradas de 5 minutos cada 10 minutos de molienda. La Figura 5.29 muestra el **tamaño medio de partícula** de los polvos obtenidos con una carga de 10 y 30 g, con tamaños iniciales mayores y menores de 0.5 mm, para distintos tiempos de molienda. Los resultados muestran que, como cabe esperar, a medida que aumenta el tiempo de molienda y disminuye el tamaño inicial de las partículas, disminuye el tamaño final obtenido. El tamaño mínimo medido es de 26 μm (con carga de 10 g, tamaño inicial de partículas menor a 0.5 mm y tiempo de molienda de 150 min), y el máximo de 278 μm (con carga de 30 g, tamaño menor de 0.5 mm y tiempo de molienda de 30 min). No obstante, se podrían obtener tamaños mayores para otras condiciones,

por ejemplo 30 g de carga, tamaño menor de 0.5 mm y 10 min de molienda, aunque no se ha medido el resultado.



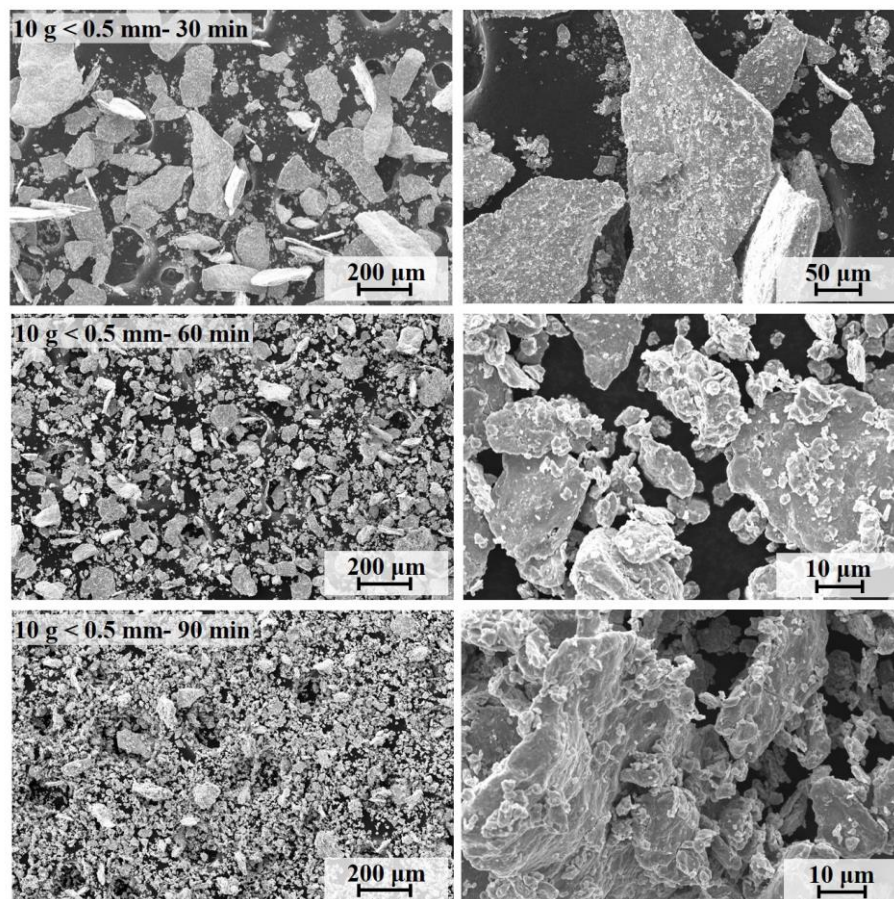
Masa (g)	d (0.5) μm		
	10	30	30
d _i (mm)	> 0.5 mm	< 0.5 mm	< 0.5 mm
10 min	278 \pm 14	241 \pm 5	
30 min	158 \pm 15	108 \pm 12	262 \pm 9
45 min	146 \pm 12	81 \pm 11	
60 min	135 \pm 12	74 \pm 12	94 \pm 13
90 min	114 \pm 16	48 \pm 9	92 \pm 16
120 min	56 \pm 10	35 \pm 9	65 \pm 8
150 min	47 \pm 4	26 \pm 3	51 \pm 6

Figura 5.29. Granulometría de los polvos molidos con un molino de aros a 700 rpm para diferentes tiempos de molienda y tamaños de partida, con cargas de (a) 10 g y (b) 30 g. Tabla con detalle de resultados para tiempos de molienda entre 10 y 150 min.

Puede destacarse que para tiempos de molienda de 120 y 150 minutos se aprecia en algún caso la existencia de dobles picos a causa de la aglomeración de partículas.

Además, cuando el tamaño de partículas inicial es mayor de 0.5 mm, no es posible emplear cargas de 30 g, ya que el exceso de material produce que los discos patinen en la vasija sin llegar a moler correctamente el material. La máxima carga se sitúa en este caso en unos 25 g.

Las micrografías **SEM** de los polvos obtenidos (Figura 5.30 y Figura 5.31) muestran que, para cargas de 10 g, el material mantiene su morfología hasta tiempos de 60 min, comenzando desde entonces a redondearse, mientras que para cargas de 30 g el material comienza a perder la forma de lascas a partir de los 90 min de molienda. En todos los casos se aprecian partículas con tamaños dispersos, y no se observan partículas aglomeradas del tamaño medido por difracción láser, por lo que la aglomeración podría deberse al proceso de medida, falseando parcialmente los resultados de tamaños medios.



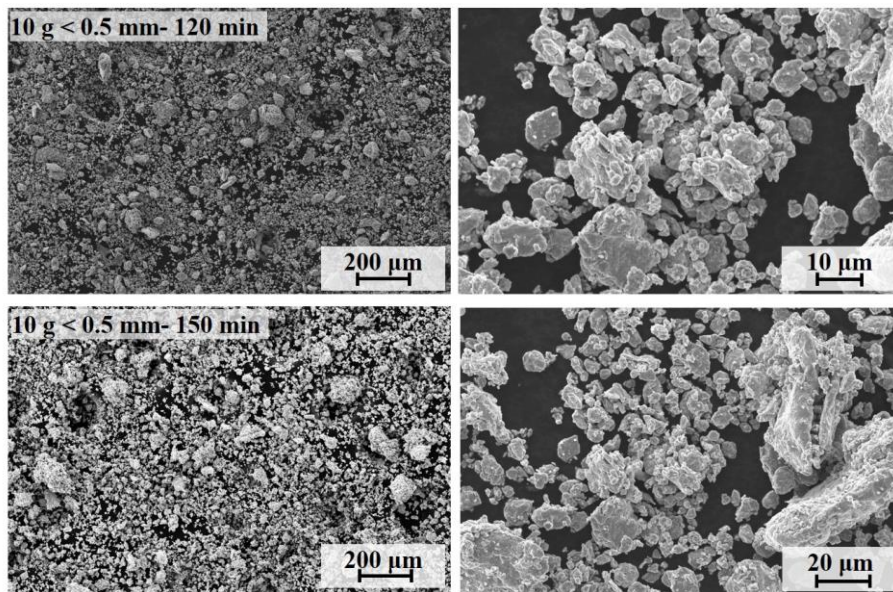
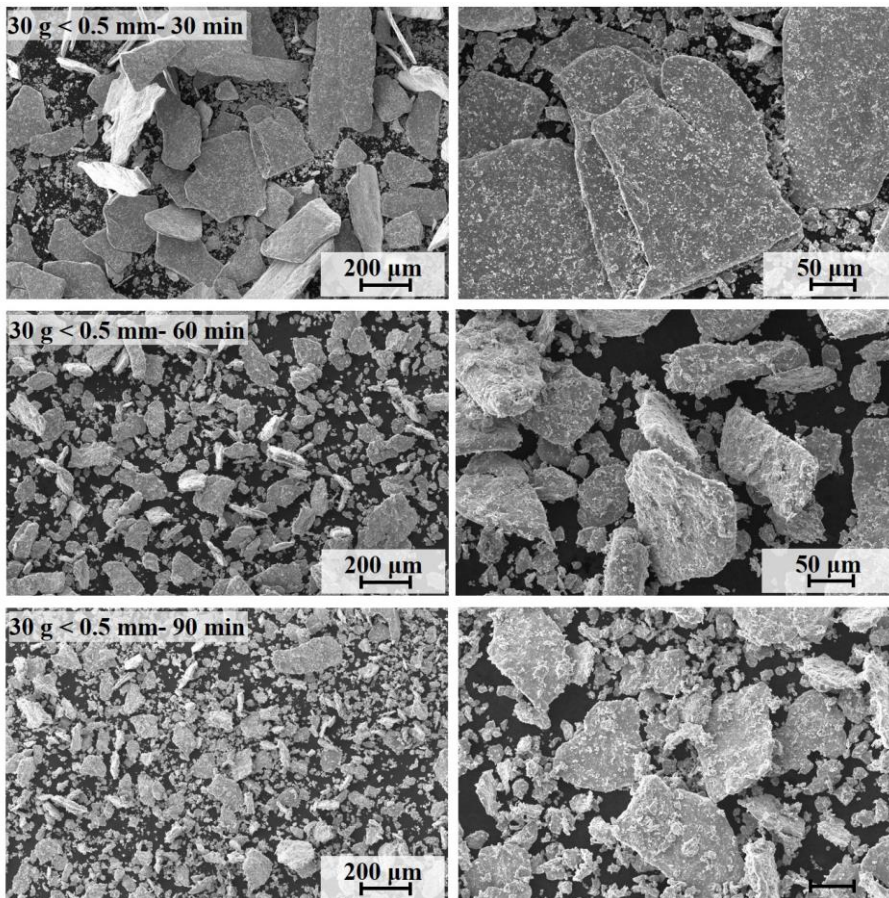


Figura 5.30. Micrografías SEM de polvos molidos en el molino de aros a 700 rpm, con carga de 10 g y tamaño inicial $< 0.5\text{ mm}</math>, con tiempos de molienda de 30 a 150 min.$



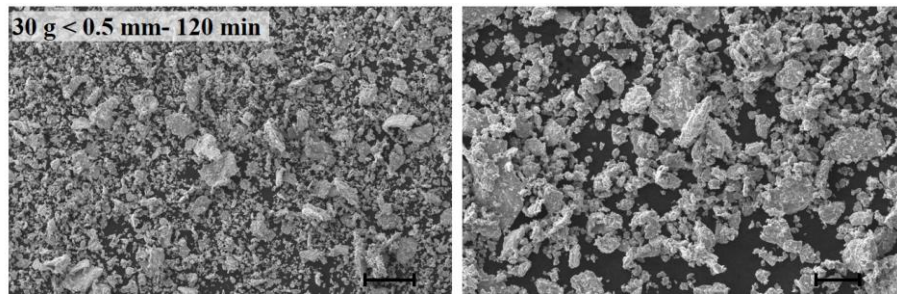


Figura 5.31. Micrografías SEM de polvos molidos en el molino de aros a 700 rpm, con carga de 30 g y tamaño inicial < 0.5 mm, con tiempos de molienda de 30 a 120 min.

Se muestra por último en la Figura 5.32 la morfología del polvo para una carga de 30 g y tamaño inicial mayor de 0.5 mm, después de 90 min de molienda. Como ya se indicó anteriormente, el proceso de molienda no se produce correctamente al patinar los aros en el interior de la vasija, y el polvo disminuye muy poco de tamaño, conservando la forma de lascas y con muy poca deformación.

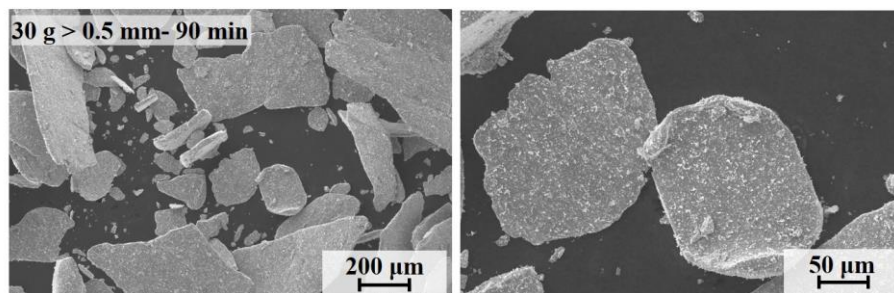
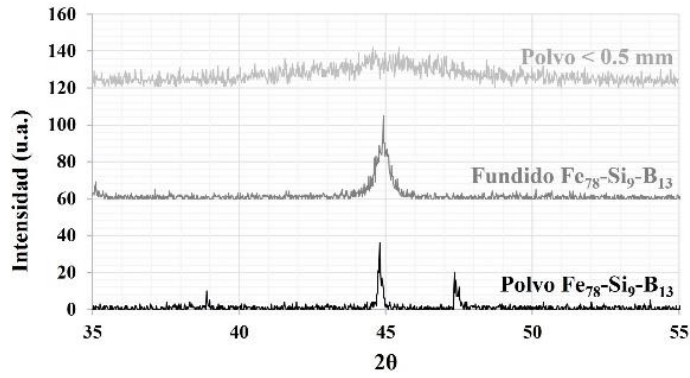


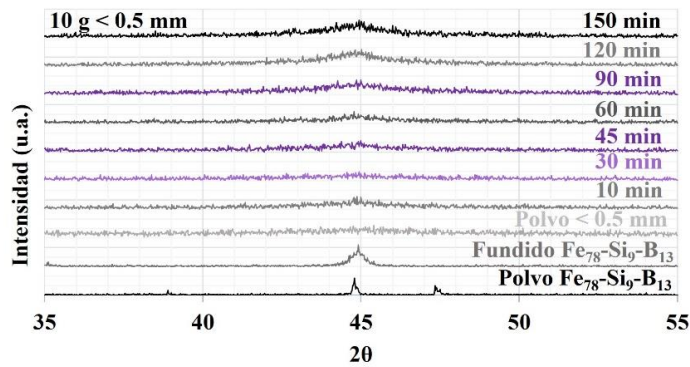
Figura 5.32. Micrografía SEM de polvos molidos en el molino de aros a 700 rpm, con carga de 30 g y tamaño inicial > 0.5 mm, con tiempo de molienda de 90 min.

En la Figura 5.33 se muestran los resultados de **DRX** de los distintos polvos molidos, además, se representan los diagramas de difracción de los polvos mezclados y de la aleación fundida. Se observa que los polvos elementales mezclados con composición $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ generan los picos característicos del Fe y el Si (para valores de 2θ de 45° y 47° respectivamente). En cambio, para los polvos molidos hasta 90 min el difractograma solo muestra un pico ancho con centro en $2\theta = 45^\circ$, característico del estado amorfo. Para las moliendas a partir de 120 min se comienza a observar cómo ese pico aparece con mayor intensidad, probablemente por la presencia de nanocristales [15, 17, 23]. Asimismo, para un mismo tiempo de molienda de 120 min,

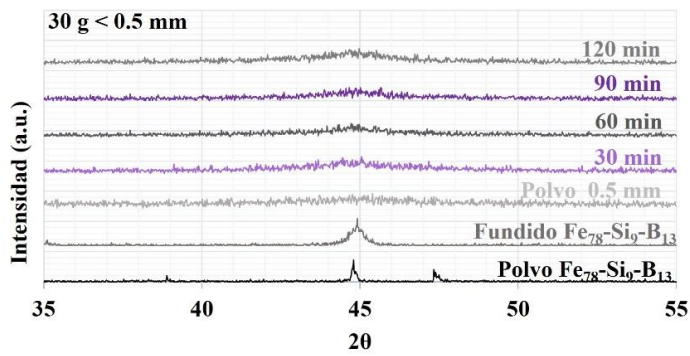
la Figura 5.33f muestra que para menor carga en la vasija se favorece la aparición de fases nanocrystalinas, probablemente α -Fe, Fe_2B y Fe_3B .



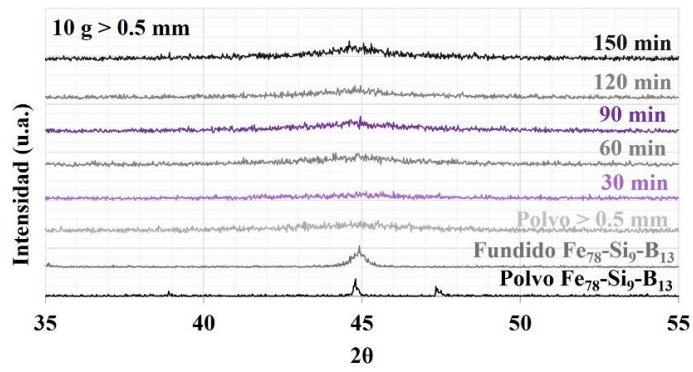
(a)



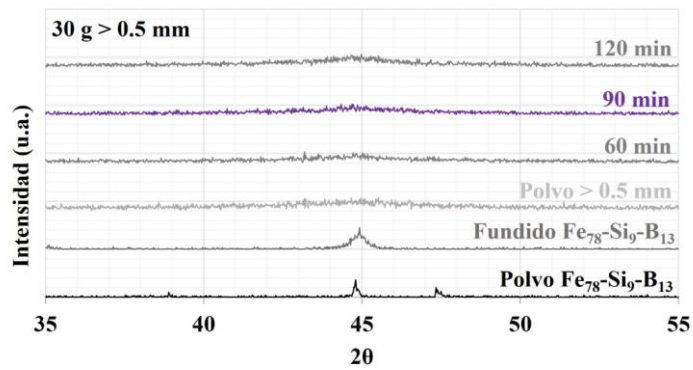
(b)



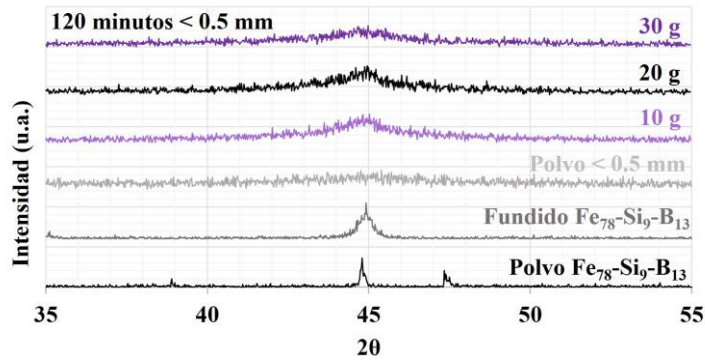
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.33. Difractogramas de polvo $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ (a) simplemente mezclado, fundido en el *arc melter*, de la fracción < 0.5 mm de cintas cortadas en molinillo, y de estas últimas molidas en molino de aros con: (b) cargas de 10 g < 0.5 mm y tiempos de molienda de 10 a 150 minutos, (c) cargas de 30 g < 0.5 mm y tiempos de 30 a 120 minutos, (d) cargas de 10 g > 0.5 mm y tiempos de molienda de 30 a 150 minutos, (e) cargas de 30 g > 0.5 mm y tiempos de molienda de 60 a 120 minutos y (f) tiempo de molienda de 120 minutos con cargas de 10 a 30 g < 0.5 mm.

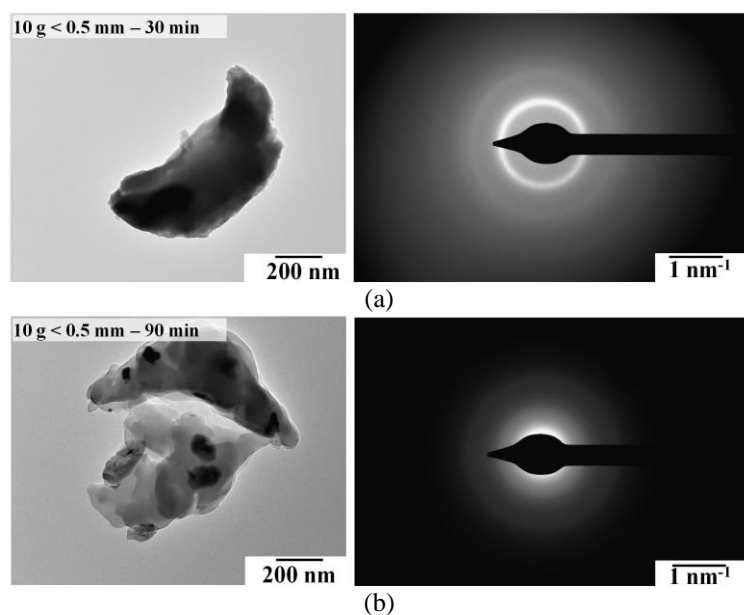
No obstante, la nanocrystalización producida durante la molienda es incontrolada, pudiendo el tamaño de los nanocristales y su distribución no resultar ventajosa en cuanto a la mejora de las propiedades magnéticas, objetivo de esta Tesis Doctoral.

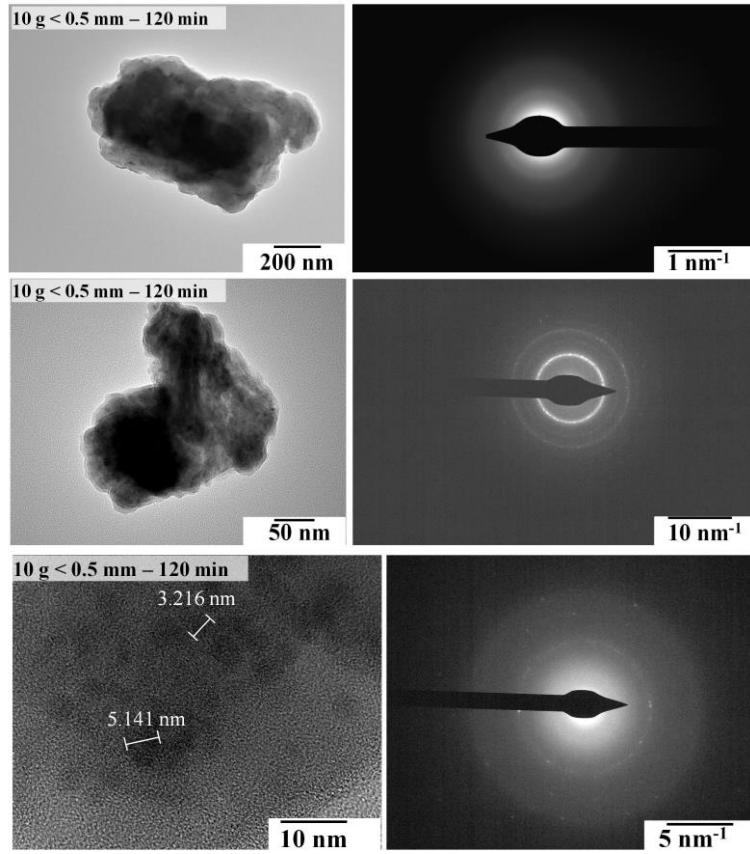
Asimismo, es necesario tener presente las tensiones residuales en los polvos obtenidos, ya que producen cambios importantes en sus propiedades [20].

Para corroborar estos resultados se ha realizado un estudio mediante **TEM**. Los resultados obtenidos (Figura 5.34) muestran el mismo efecto que con DRX, a medida que aumenta el tiempo de molienda aumenta la posibilidad de encontrar partículas con presencia de nanocristales (Figura 5.34c), sin embargo, para moliendas de 150 min es más complicado encontrar zonas perfectamente amorfas, y los cristales presentan mayores tamaños (Figura 5.34d). Asimismo, a medida que aumenta la carga de la vasija, la posibilidad de encontrar fases nanocristalinas disminuye (Figura 5.34e).

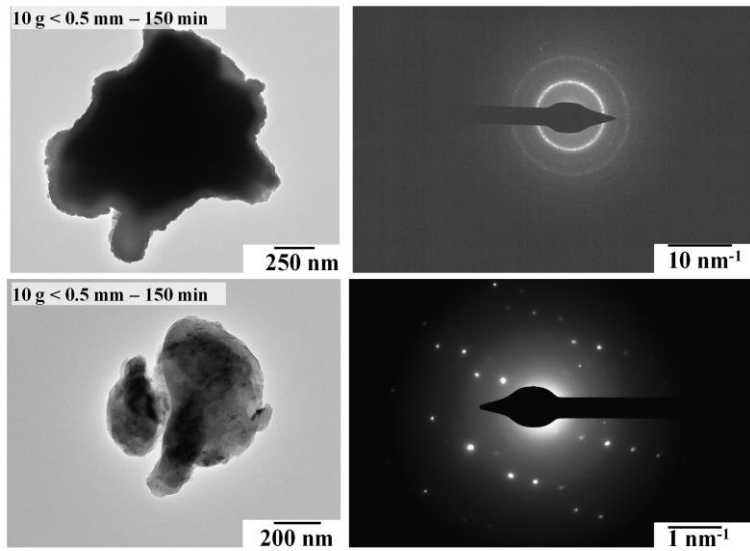
En todo caso, los resultados obtenidos mediante TEM son relativos, ya que solo se han observado partículas de pequeño tamaño, transparentes al haz de electrones. El tamaño de las partículas observadas está en torno a los 500 nm, mientras que el tamaño medio de las partículas es de 50 μm , 100 veces mayores. Estas pequeñas partículas podrían ser el resultado de una molienda intensa hasta reducir su tamaño, y por tanto el grado de cristalización podría ser mayor que en el conjunto del polvo molido.

En las partículas estudiadas, el tamaño de los cristales formados es menor a 20 nm para algunas de las partículas de polvo molido durante 120 min (Figura 5.34c), mientras que mayoritariamente se obtienen polvos nanocristalinos y con tamaños que llegan a alcanzar los 50 nm en polvos molidos durante 150 min (Figura 5.34d).





(c)



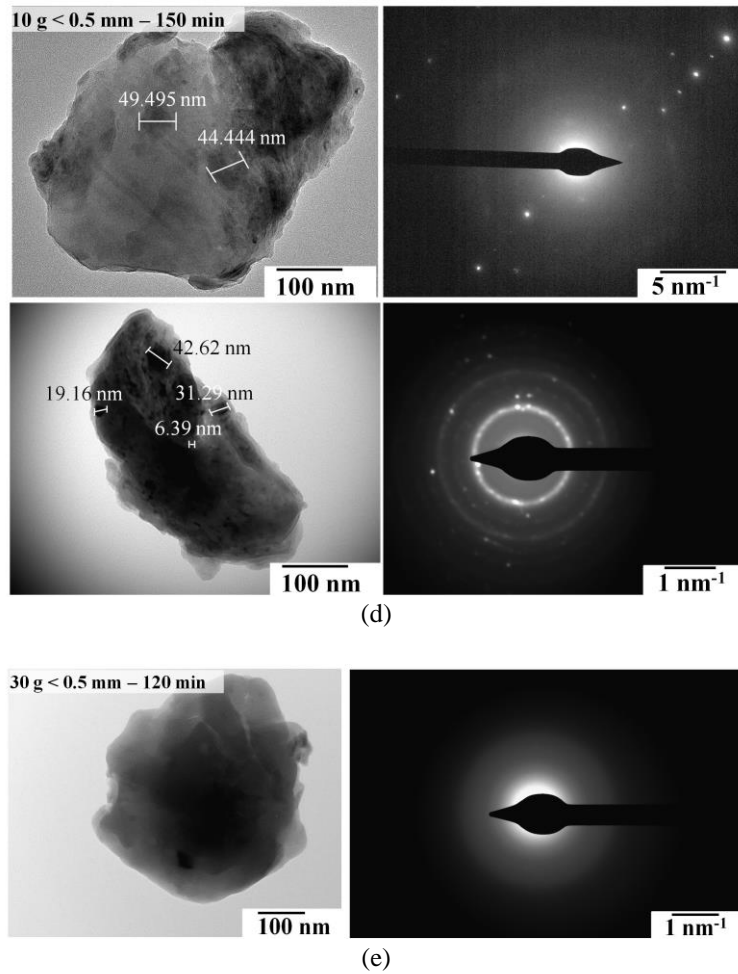


Figura 5.34. Micrografías TEM y patrones de difracción de polvos con tamaño inicial < 0.5 mm, obtenidos por molienda de: (a) 10 g durante 30 min, (b) 10 g durante 90 min, (c) 10 g durante 120 min, (d) 10 g durante 150 min, y (e) 30 g durante 120 min.

El análisis de uno de los diagramas de difracción de una partícula con nanocristales (Figura 5.35), permite identificar que los cristales se corresponden mayoritariamente con la fase α -Fe(Si), y algunos de los cristales pueden corresponder a las fases Fe_2B o Fe_3B [17, 18, 23, 24].

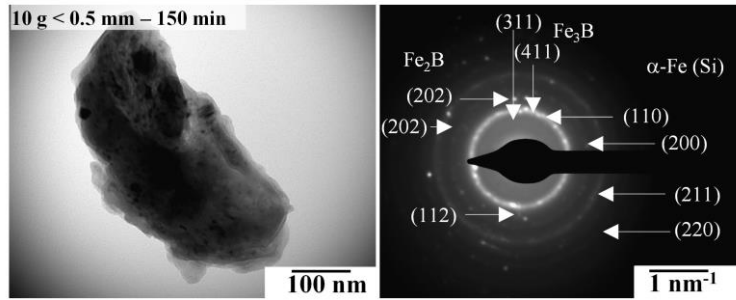
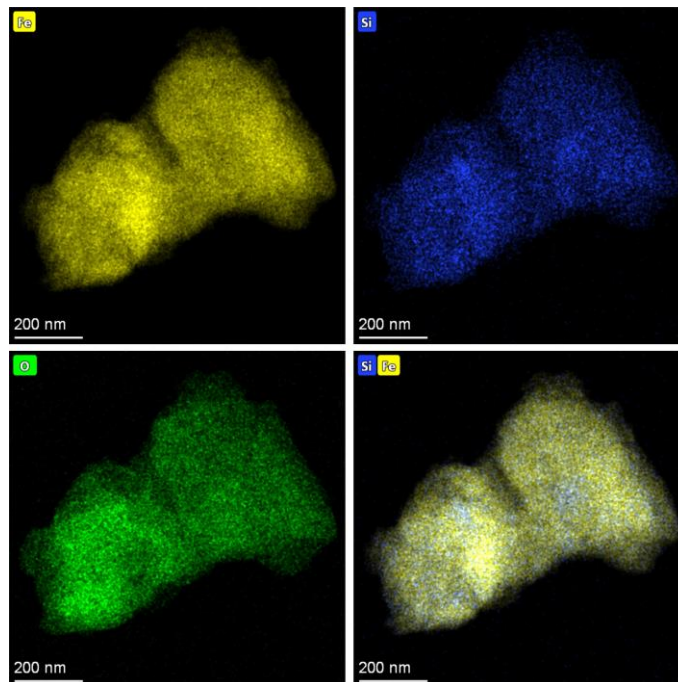


Figura 5.35. Micrografía TEM y patrón de difracción con identificación de las fases de una partícula de polvo molidos con carga en la vasija de 10 g durante 150 min.

Por último, se realiza un análisis elemental mediante **STEM** con el fin de comprobar si los constituyentes se distribuyen o no de forma homogénea después de la molienda. Además, se estudia el contenido de oxígeno, que debería estar presente en los polvos al ser molidos al aire. Esta técnica no permite la detección del B, al ser un elemento demasiado ligero.

La Figura 5.36 muestra la distribución del Fe y Si en algunas partículas. Se observa una distribución generalmente homogénea, aunque algunas partículas presentan una segregación del Fe y Si. Además, se corrobora la presencia de oxígeno en las partículas.



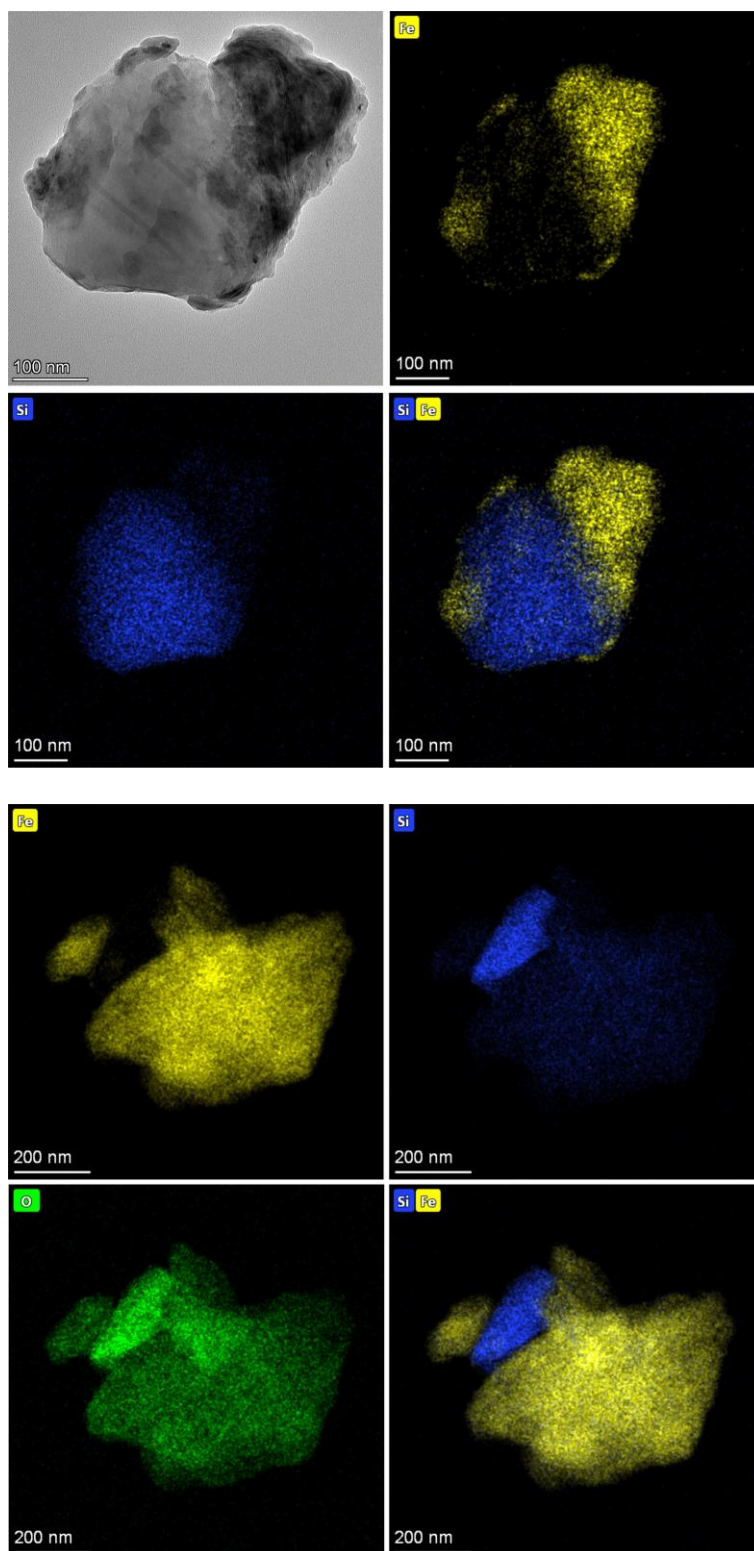
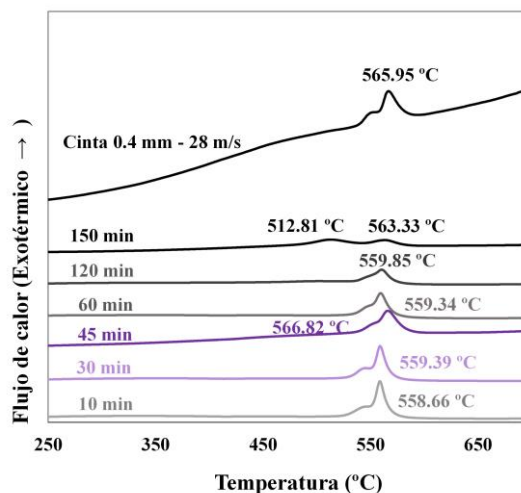


Figura 5.36. Imágenes de EDS-STEM de partículas de polvo con tamaño inicial < 0.5 mm molido con carga en la vasija de 10 g, durante 120 min.

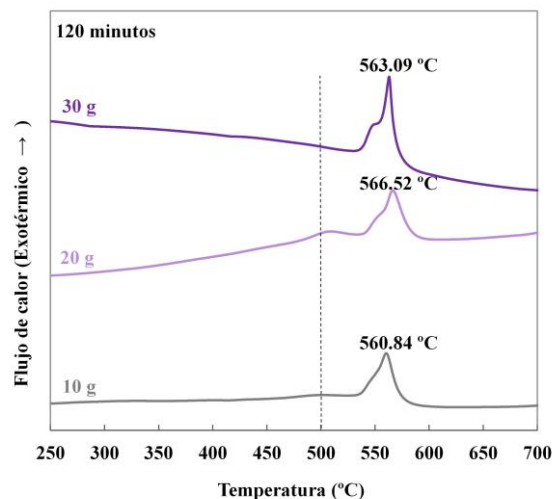
El estudio del proceso de cristalización se completa con un análisis mediante **DSC** de los polvos iniciales menores de 0.5 mm que han sido molidos.

Con una carga de 10 g en la vasija se intuía una cierta cristalización tanto por DRX como por TEM a partir de 120 min de molienda. Los resultados de DSC (Figura 5.37a) muestran que, para tiempos de molienda inferiores a 120 min, el material sigue presentando los dos últimos picos de cristalización (aparición de fases Fe_{23}B_6 , Fe_2B o Fe_3B) muy semejantes a los observados para las cintas obtenidas tras el *melt spinning*. Sobre el primer pico (aparición de nanocristales de $\alpha\text{-Fe}$ (Si)) es difícil sacar conclusiones con las curvas obtenidas. También se observa un cambio en la muestra molida durante 150 min, con un cambio en la dinámica de cristalización probablemente debida a que esta ha comenzado de manera acusada durante el proceso de molienda.

Analizando la influencia de la carga de la vasija para un tiempo de molienda de 120 min (Figura 5.37b), se observa que con 30 g de carga la curva es muy semejante a la de las cintas originales. Con 20 g, la cristalización primaria de $\alpha\text{-Fe}$ (Si) parece concentrarse próxima a los 500 °C, probablemente por el comienzo previo de esta durante la molienda. Por último, con 10 g de carga, la cristalización primaria es menos evidente, lo que indicaría que ha tenido lugar previamente en mayor cuantía.



(a)



(b)

Figura 5.37. Análisis mediante DSC de la cinta amorfa (0.4 mm – 28 m/s) y los polvos con tamaño inicial < 0.5 mm molidos (a) con carga de 10 g y tiempos de molienda desde 10 hasta 150 min, y (b) con un tiempo de molienda de 120 min y cargas de la vasija de 10, 20 y 30 g.

El estudio se ha completado con **DRX, a temperaturas** de hasta 800 °C, del polvo inicialmente menor de 0.5 mm molido durante 120 minutos con una carga de 30 g. Estas medidas se pueden comparar con las realizadas sobre cintas amorfas.

La Figura 5.38 muestra que en el difractograma inicial, a temperatura ambiente, no se aprecia cristalización en la muestra. A partir de los 400 °C se observa un leve aumento en la altura del pico en $2\theta = 45^\circ$ (comienzo de la fase α -Fe (Si)), lo que apoya la idea de que los polvos molidos continúan siendo amorfos (tal como parecía concluirse en el anterior estudio mediante DSC). Solo al alcanzar la máxima temperatura se observa en $2\theta = 42.5^\circ$ y 45.5° picos probablemente correspondientes a la fase Fe_2B . Estos picos se mantienen al enfriar la muestra.

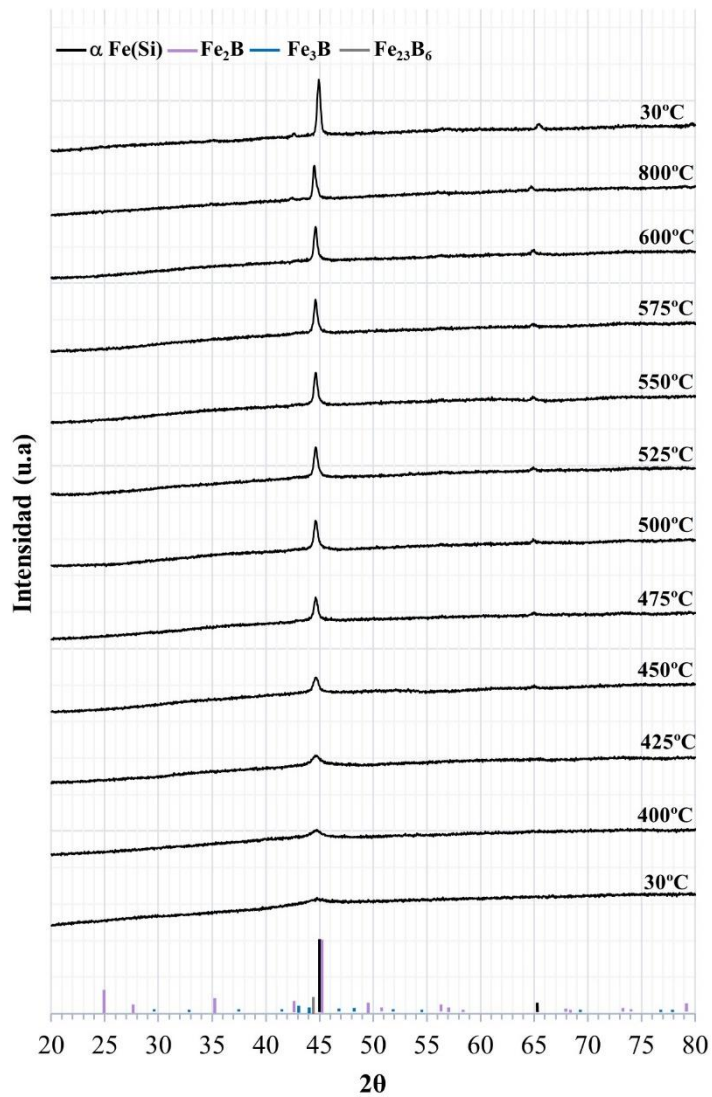


Figura 5.38. Difractogramas de polvos inicialmente < 0.5 mm molidos con carga de 10 g durante 120 min a diferentes temperaturas de calentamiento.

De todos los resultados anteriores se concluye que, para preservar el estado amorfo en los polvos molidos, el tiempo de molienda con el molino de aros vibratorio a 700 rpm, para la fracción de cintas cortadas mayores y menores de 0.5 mm, no debe superar los 120 min, independientemente de la carga del molino y siempre realizado paradas de 5 min cada 10 min de molienda. Además, al aumentar la carga se favorece la conservación del estado amorfo.

5.3.3. Propiedades de los polvos molidos en el molino de aros.

Una vez definidas las condiciones para la obtención de la aleación Fe₇₈-Si₉-B₁₃ en forma de polvo en estado amorfo, se procede a la caracterización de estos.

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de **densidad y fluidez** de dos tipos de polvos representativos, como son los obtenidos con carga de la vasija de 30 g y molidos durante 30 y 120 min.

Tabla 5.2. Densidad y fluidez de los polvos molidos a 700 rpm con carga de 30 g < 0.5 mm, y tiempos de molienda de 30 y 120 min.

30 g < 0.5 mm a 700 rpm	30 min	120 min
Densidad absoluta (g/cm ³)	6.90	6.74
Densidad aparente (g/cm ³)	2.21	2.30
Densidad relativa (%)	31.59	34.12
Densidad de golpeo (g/cm ³)	2.58	2.65
Fluidez (50 g, Ø 2.54 mm, s)	NO	NO

Tan solo puede destacarse la diferencia entre ambos polvos en la medida de la densidad absoluta. Inicialmente el valor medido en ambos polvos debería ser el mismo, y la diferencia, aunque podría deberse a factores como la formación de óxidos superficiales al prolongar el tiempo de molienda, puede más probablemente responder a defectos microestructurales introducidos con la molienda en la propia estructura amorfa, o sencillamente a variaciones de medida en el equipo asociadas al tamaño del polvo. En cualquier caso, los valores caen dentro de lo esperado, ya que si se tratase de una solución sólida cristalina con estructura propia del Fe la densidad rondaría el valor de 7.35 g/cm³, y por una ley de mezclas de los tres componentes el resultado sería 7.36 g/cm³. Al tratarse de una estructura amorfa, cabe esperar un valor menor, del orden de un 5% [25], y la bibliografía recoge, por ejemplo, valores como 7.1 g/cm³ para cintas amorfas la aleación Fe₈₀-Si₉-B₁₁ [26]. La molienda de las cintas puede ser la causante del menor valor medido.

Una propiedad interesante, que puede afectar a las condiciones de procesado óptimas en la etapa de sinterización, es la **curva de compresibilidad** de los polvos. La densificación es determinante en la fase de sinterización del material ya que a mayor densificación menor resistividad eléctrica, con las consecuencias que esto tiene en el paso de corriente y el calentamiento de los polvos.

Se han trazado las curvas de compresibilidad de los polvos molidos 10 min y 120 min con carga de 10 g, y del molido 120 min con carga de 30 g (Figura 5.39). Las curvas son propias de materiales duros. A una presión de 1300 MPa la densidad relativa alcanza un máximo del 80%, el 72% y el 73% para los polvos mencionados, respectivamente (frente a un 90% para polvo de Fe). Se produce por tanto mayor densificación en los polvos molidos menos tiempo, lo que puede responder a un mejor acomodo del polvo con forma de lascas y a una mayor ductilidad. También se observa que, para el mismo tiempo de molienda, una mayor carga en la vasija (lo que hacía que la molienda no fuese tan eficiente) produce un polvo con mayor densidad de golpeo, pero sin diferencias en cuanto a la densificación.

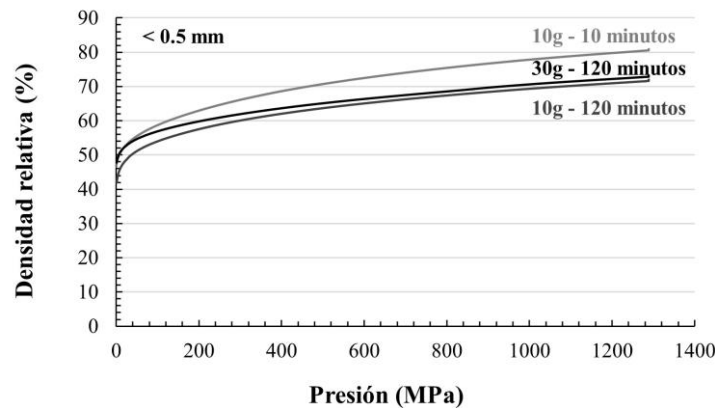


Figura 5.39. Curvas de compresibilidad de los polvos menores de 0.5 mm molidos a 700 rpm con carga de 10 g a 10 y 120 min de molienda y con cargas de 30 g < 0.5 mm a 120 min de molienda.

Es importante destacar que, debido al aumento de dureza de los polvos molidos, no es posible obtener compactos en verde con resistencia mecánica suficiente para su manejo. Estos se rompen en forma de lascas y polvo suelto al extraerlos de la matriz de prensado (Figura 5.40).

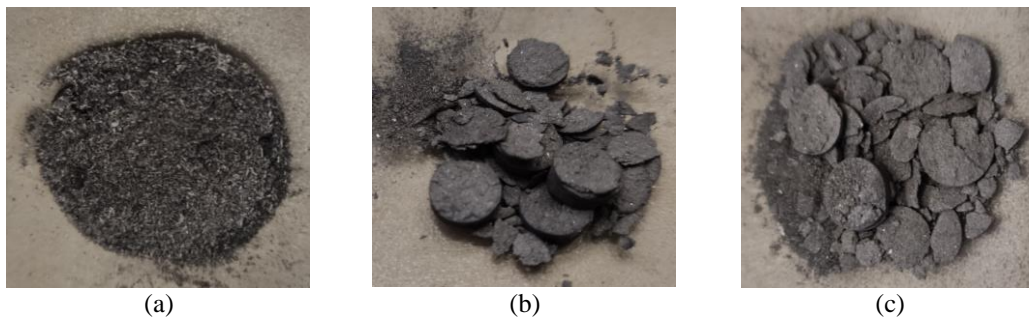


Figura 5.40. Polvos compactados a 1300 MPa durante 15 min, obtenidos a partir de cintas cortadas < 0.5 mm, y molidos con (a) carga de 10 durante 10 min, (b) carga de 10 g durante 120 min y (c) carga de 30 g durante 120 min.

Respecto a las **propiedades magnéticas**, como se muestra en la Figura 5.41, la coercitividad de polvos obtenidos de tiras cortadas con tamaño menor de 0.5 mm, y molidos con cargas de 30 g durante 30 y 120 min (tamaños medios de 262 y 65 μm), es de 3415 y 4008 A/m respectivamente (medidas en ciclos de histéresis obtenidos en circuito abierto con un equipo VSM). Los valores de remanencia magnética varían de 0.035 a 0.034 T, y los de saturación magnética de 1.42 a 1.38 T.

Estos valores de propiedades magnéticas se encuentran lejos de los obtenidos en las cintas (la coercitividad, por ejemplo, se encontraba en el orden de los 40 A/m), y no se pueden considerar válidos para el uso de estos materiales como materiales magnéticos blandos.

Los valores de coercitividad, H_c , recogidos en la bibliografía para polvos amorfos obtenidos a partir de cintas, también varían inversamente con el tamaño de partícula, mientras que la remanencia y saturación magnética, B_r y B_s , lo hacen directamente. La causa principal de esta dependencia cabría pensar que fuese la aparición y crecimiento de nanocristales de forma no controlada durante el proceso de molienda (en principio, más cristalización para tamaños de partículas menores, que habrán alcanzado temperaturas mayores durante la molienda). Sin embargo, puede que la causa principal no sea la excesiva cristalización, ya que las propiedades también se ven afectadas, entre otras causas, por las tensiones internas generadas durante el proceso de molienda.

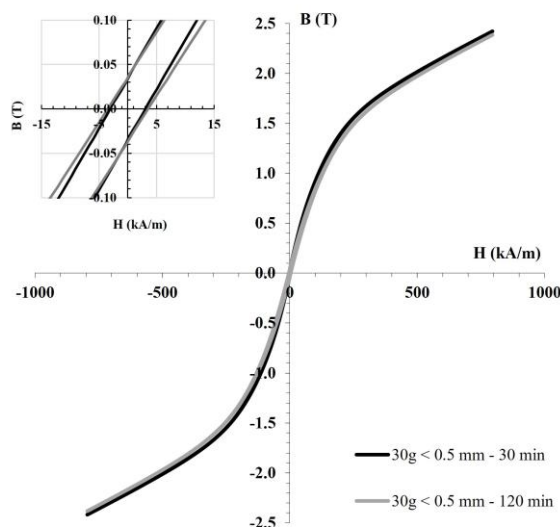


Figura 5.41. Ciclos de histéresis de los polvos molidos con carga de 30 g (< 0.5 mm de tamaño inicial) durante 30 y 120 min.

Se encuentran publicados resultados sobre la aleación $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ obtenida por *melt spinning*, cuyas cintas son cortadas en trozos de unos 5 mm y molidas [27]. Las fracciones de tamaño 25-75, 75-200 y 200-500 μm presentaron valores de coercitividad de 3215, 1920 y 1341 A/m. Los valores de remanencia magnética varían de 0.048 a 0.068 T, y los de saturación magnética de 0.72 a 1.06 T, para esos mismos tamaños de partícula. La causa de estos valores, según los autores, puede ser un alto valor de desmagnetización en las partículas pequeñas, además de defectos estructurales inducidos durante la molienda. Estas mismas medidas de H_c se reducen a 1240, 863 y 237 A/m después de un tratamiento térmico de los polvos a 500 °C durante 1 h, probablemente como consecuencia de una adecuada nanocristalización y de la relajación de las tensiones internas generadas durante la molienda.

Polvos amorfos de la misma composición, obtenidos a partir de cintas en un molino de bolas planetario a baja temperatura, fueron consolidados a ultra-alta presión de 5.5 GPa durante 3 min en un equipo de hidroconformado, alcanzándose densidades del 97.8% [28]. El material resultante tiene una matriz amorfa con nanocristales de unos 19 nm, resultando una coercitividad de unos 285 A/m. Este valor sigue siendo mayor que el obtenido en las cintas, lo que, según los autores, se debe a la presencia de porosidad residual en las piezas, y a tensiones internas y defectos que aparecen durante

el aleado mecánico y la consolidación, y que impiden el movimiento de los dominios magnéticos. Así pues, un tratamiento térmico de las piezas consolidadas durante 30 min a 300 °C reduce el valor de la coercitividad a 118 A/m, y a 83 A/m si se realiza a 400 °C.

Estos altos valores de coercitividad tras la molienda no son exclusivos tras la molienda de cintas. Como se describe en [29], los polvos de la aleación $\text{Co}_{40}\text{-Fe}_{22}\text{-Ta}_8\text{-B}_{30}$, obtenidos tras 200 h de aleado mecánico de sus componentes elementales, muestran una fracción de fase amorfa del 96%, y una coercitividad de 3280 A/m, que también se ve reducida a unos 2000 A/m tras un tratamiento térmico, probablemente por la relajación de tensiones residuales y la eliminación de volumen libre dentro de la estructura amorfa, que actúa como barrera para el movimiento de los dominios magnéticos. La reducción, sin embargo, es insuficiente, probablemente y según los autores, por la presencia en el polvo de inclusiones de B, por anisotropía superficial en las partículas de tamaño del orden de los nanómetros, o la anisotropía debido a la rugosidad superficial de las partículas.

Pero no solo las propiedades de los polvos pueden verse afectadas por las tensiones internas, también las cintas amorfas durante su solidificación desde el estado líquido [30,31,32], o materiales amorfos obtenidos por electrodeposición [33]. Estas tensiones son, además, diferentes en distintas zonas de las cintas, mayores en la cara en contacto con la rueda que en la cara libre [34]. Además, la influencia de tensiones externas aplicadas a las cintas, como las que podrían ocurrir durante su molienda, son evaluadas en cintas que se enrollan con distintos radios de curvatura y a las que se aplican diferentes tratamientos térmicos [35], concluyéndose que los esfuerzos de compresión son dominantes en las propiedades que presenta el material, por ejemplo, en la coercitividad, afectada principalmente por el movimiento de los dominios magnéticos.

La finalidad de emplear polvos, en lugar de las cintas, es tener una mayor flexibilidad en cuanto a las formas de las piezas a fabricar. Para ello, una primera posibilidad consiste en mezclar estos polvos con polímeros. Los valores de coercitividad obtenidos para esas mezclas pueden asemejarse a los que se obtienen en los polvos [27, 36], aunque siempre peores debido a que el polímero ocupa parte del espacio del compacto que no contribuye positivamente al comportamiento magnético del material.

En cualquier caso, resulta primordial partir de polvos con propiedades adecuadas, que en general se consiguen con tratamientos térmicos adecuados, que permiten una

nanocristalización controlada y una relajación de tensiones. Así, son por ejemplo habituales tratamientos térmicos de recocido en atmósferas protectoras durante periodos próximos a 1 h por debajo de 500 °C. Con este tratamiento se provoca una nanocristalización controlada, cualitativa y cuantitativa, de α -Fe(Si) en una matriz amorfa. Como se muestra en la Figura 5.42 [37], con nanocristales inferiores a 20 nm (más pequeños que las distancias de un ordenamiento de largo alcance típicas de las estructuras cristalinas) embebidos en una matriz amorfa, se alcanzan propiedades magnéticas muy satisfactorias, en este caso valores de coercitividad del orden de las decenas.

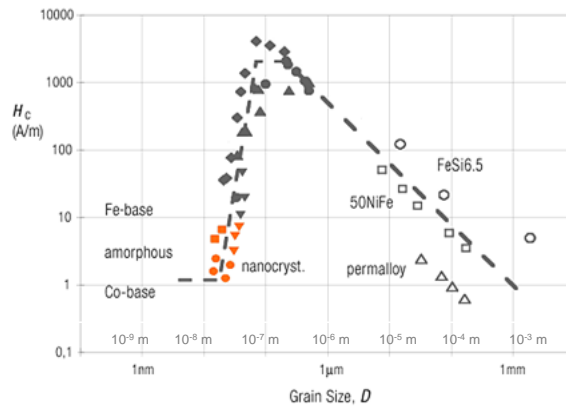


Figura 5.42. Coercitividad magnética frente a tamaño de grano para diferentes materiales.

Una segunda posibilidad, en cuanto al control anteriormente mencionado de la forma final de las piezas, consiste en la sinterización de polvos sin que llegue a provocarse un deterioro de la microestructura de estos, por ejemplo, mediante técnicas eléctricas como la empleada en esta Tesis Doctoral. Esta será la técnica que se aborde en el siguiente apartado, bajo unas condiciones de tiempo y temperatura que impidan una cristalización incontrolada.

No obstante, es indudable que los polvos de partida, o las muestras sinterizadas, deben mantener una microestructura que permitan obtener unas propiedades magnéticas adecuadas, y para ello será necesario poder controlar de manera exhaustiva los procesos de cristalización en materiales obtenidos a partir de cintas amorfas.

5.4. SINTERIZACIÓN DE POLVOS POR DEC

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se emplea la aleación Fe₇₈-Si₉-B₁₃. Los polvos amorfos obtenidos de la trituración de las cintas obtenidas por melt spinning deben ser sinterizados en esta tercera etapa del proceso, tras la obtención de cintas y la trituración de estas.

A pesar de que la intención final es la obtención de materiales magnéticos amorfos, la puesta a punto del proceso de sinterización por DEC se realizó con un polvo de microestructura y obtención más sencilla, como es el polvo de Fe elemental. La idea es conocer el funcionamiento del equipo de descargas, y aplicar este conocimiento posteriormente a la sinterización de polvos amorfos.

5.4.1. Sinterización de polvo de Fe por DEC.

Para la puesta a punto del proceso de sinterización se han analizado, sobre **compactos de Fe**, parámetros como la porosidad inicial de la masa de polvo, es decir, la presión de compactación previa a las descargas (empleando entre 200 y 1000 MPa), y el número de descargas aplicadas sobre la misma muestra (desde 5 hasta 50 descargas). No se ha estudiado, sin embargo, el efecto de otras variables, como la capacidad de los condensadores o el voltaje de carga de estos.

El análisis de los parámetros incluye su efecto sobre la densificación, el nivel de sinterización, la microdureza Vickers y la resistividad eléctrica de los compactos sinterizados.

Por otra parte, se prepararon compactos de Fe sinterizados por la ruta pulvimetalúrgica convencional de prensado en frío y sinterización en horno, con objeto de comparar los resultados.

5.4.1.1. Evolución de la densificación.

La **porosidad final** Θ , medida por el método de Arquímedes, de los compactos sinterizados mediante DEC, en función de la porosidad inicial y el número de ciclos de descarga n (es decir, de la energía aplicada), se muestra en la Figura 5.43. Los resultados de porosidad obtenidos de la medida y el peso de los compactos dan valores

de porosidad ligeramente superiores, pero con la misma tendencia. Para ambos métodos se obtiene una desviación inferior a 0.03 a partir de las medidas de probetas similares.

Los polvos para estas experiencias fueron precompactados a 200, 400 y 1000 MPa, lo que, de acuerdo con la curva de compresibilidad del polvo de Fe, representan porosidades iniciales de 0.3, 0.2 y 0.1.

Como se muestra, la porosidad final se ve afectada por la presión de precompactación y, solo para la masa de polvo con una porosidad inicial de 0.3, por el número de ciclos de descarga. Para una porosidad inicial de 0.3, se mantiene una alta resistencia eléctrica en la masa de polvo, y el calor generado por el paso de corriente bajo la presión aplicada de 200 MPa hace que la columna de polvo se densifique. Se observa una importante disminución de la porosidad del orden del 30%, alcanzando un valor de 0.215 tras 50 descargas. Se comprobó que un mayor número de descargas no mejoraba la densificación de las probetas.

Sin embargo, si se parte de porosidades iniciales más bajas, como son los casos estudiados de 0.2 y 0.1, el proceso de sinterización por DEC tiene poca influencia en la porosidad final de las probetas.

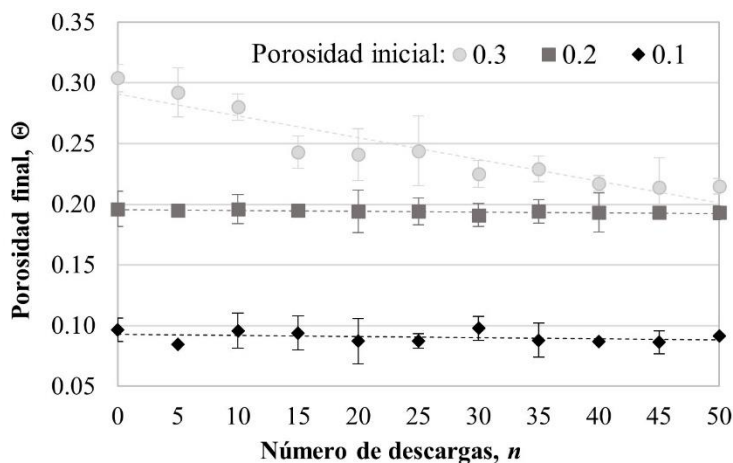


Figura 5.43. Porosidad final de los compactos (θ) frente al número de descargas, medidas por el método de Arquímedes.

La Figura 5.44 muestra la **microestructura** y distribución de porosidad en los compactos en verde con diferentes porosidades de partida, y tras ser sinterizadas con 50 descargas. Como se observa, la porosidad de la probeta $\Theta = 0.3$ disminuye después

de 50 descargas, mientras que para las demás porosidades iniciales no se aprecian cambios. En cuanto a la distribución de porosidad, se aprecia poca diferencia entre el centro y la periferia de las probetas. Esto puede deberse a la rapidez del proceso sinterización por DEC, que hace que no se calienten en exceso las partículas de polvo, sino solo sus contactos, obteniéndose una distribución de porosidad como la observada después del proceso de precompactación. Sin embargo, la típica heterogeneidad que aparece en los procesos de sinterización con matrices, precisamente en los contactos entre el compacto y la matriz y electrodos, siempre debe ser considerada.

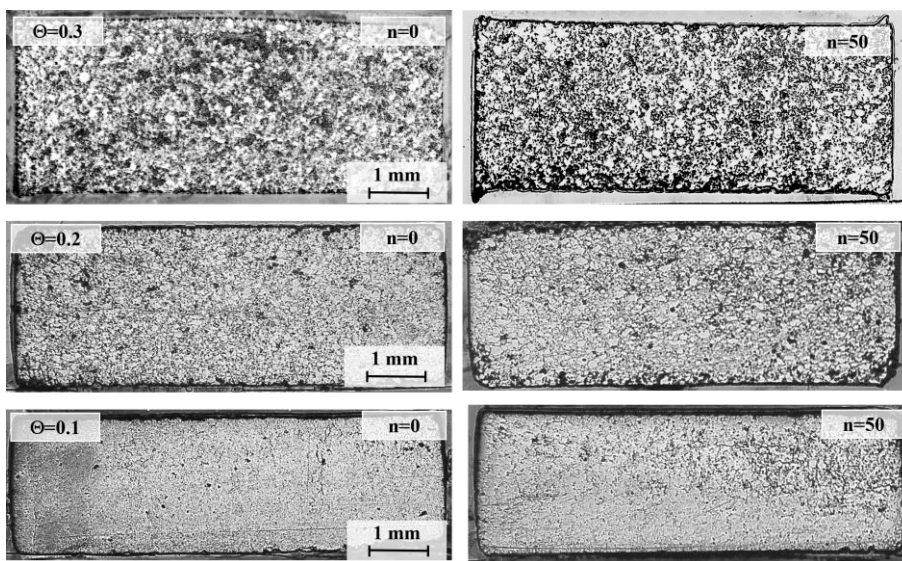


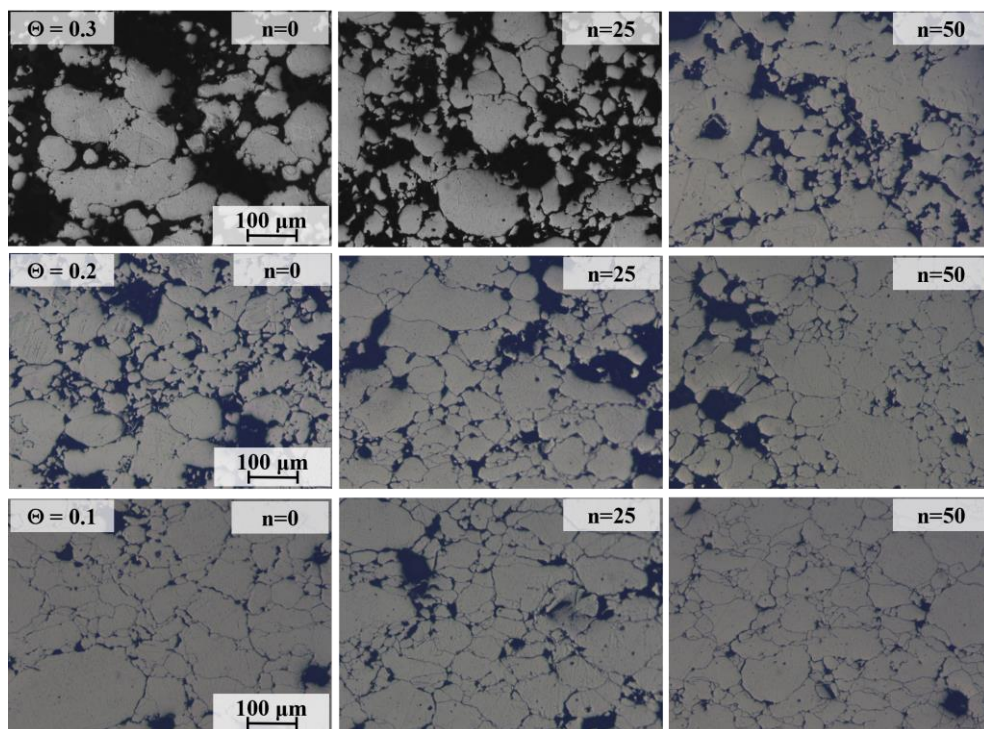
Figura 5.44. Macrográficas de los compactos de Fe que muestran la distribución de porosidad de las probetas SDEC después de 0 y 50 descargas.

De la comparación con otros procesos FAST puede decirse que, por ejemplo, la SRE, más lenta y con toda la energía aplicada en un solo paso de corriente, da como resultado microestructuras más heterogéneas, llegando incluso a obtenerse un centro totalmente densificado y una periferia muy porosa, por la concentración de calor en el centro, y las pérdidas a través de la matriz y los electrodos [38]. Sin embargo, cuando el proceso es mucho más lento y la difusión tiene el tiempo necesario para eliminar gradientes, como sucede con la técnica SPS [39], la microestructura puede también llegar a ser muy homogénea.

No obstante, es conocido que con la sinterización por DEC se pueden alcanzar altas temperaturas de hasta $10^3 - 10^4$ °C en los contactos entre las partículas de polvo [40],

debiendo ser en estos contactos donde se produce la unión entre partículas, por lo que se analizó el nivel de unión en función de las condiciones de consolidación.

Los detalles de la evolución de la porosidad, así como de la unión entre las partículas (en este caso evidenciada por la desaparición de límites interparticulares), con el número de descargas, se pueden observar en las micrografías mostradas en la Figura 5.45, además, se muestra la distribución de la porosidad para una muestra sinterizada convencionalmente. Para las probetas sinterizadas eléctricamente se aprecia densificación y unión entre partículas cuando se parte de un compacto con alta porosidad inicial. Sin embargo, para una porosidad inicial baja, el proceso es poco efectivo, debido a que la masa de polvo se comporta como un buen conductor de la corriente eléctrica y el calor generado por el efecto Joule es tan bajo que no consigue sinterizar la masa de polvo. Los límites entre partículas se pueden apreciar fácilmente en esta situación incluso después de 50 descargas.



(a)

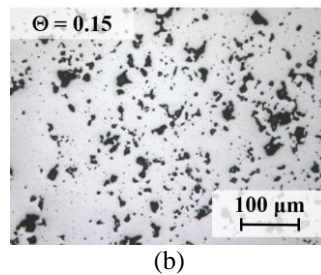


Figura 5.45. Micrografías ópticas de compactos de Fe, mostrando la porosidad: (a) tras diferentes números de descargas con porosidades iniciales de 0.3, 0.2 y 0.1 y (b) en compacto sinterizado convencionalmente.

En cuanto a la probeta sinterizada en horno, y según su porosidad, debe situarse entre las probetas con $\Theta = 0.2$ y $\Theta = 0.1$ tras 50 descargas. Como se observa en la Figura 5.45b, la porosidad se distribuye de forma más homogénea, y los poros parecen haber evolucionado a formas más redondeadas, como se espera en un proceso de sinterización convencional con tiempo suficiente para que tengan lugar procesos de difusión. Además, los límites entre las partículas desaparecen por completo.

El efecto de las descargas se completó con el estudio de las **superficies de compactos fracturados** mecánicamente, con el objetivo de observar los enlaces o cuellos formados entre las partículas (Figura 5.46). Para una porosidad inicial de $\Theta = 0.3$, y después de cinco descargas, comienzan a aparecer enlaces débiles entre las partículas, probablemente con poca resistencia mecánica. Los cuellos parecen volverse más estables con el número de descargas, hasta formar buenos enlaces revelados por la aparición de rasgos característicos de un comportamiento dúctil, como se muestra para 30 descargas. Además, se aprecia lo que parece ser el efecto de la alta temperatura alcanzada en algunos contactos, con la fusión/evaporación y enfriamiento del material, observándose colonias de micropartículas adheridas a la superficie del polvo (fenómeno descrito en la bibliografía para polvo de tungsteno [41]). Parece, por tanto, que, para una alta porosidad inicial, la columna de polvo tiene la suficiente resistencia eléctrica para generar energía por efecto Joule, y que el proceso de sinterización y densificación de la masa de polvo prospere.

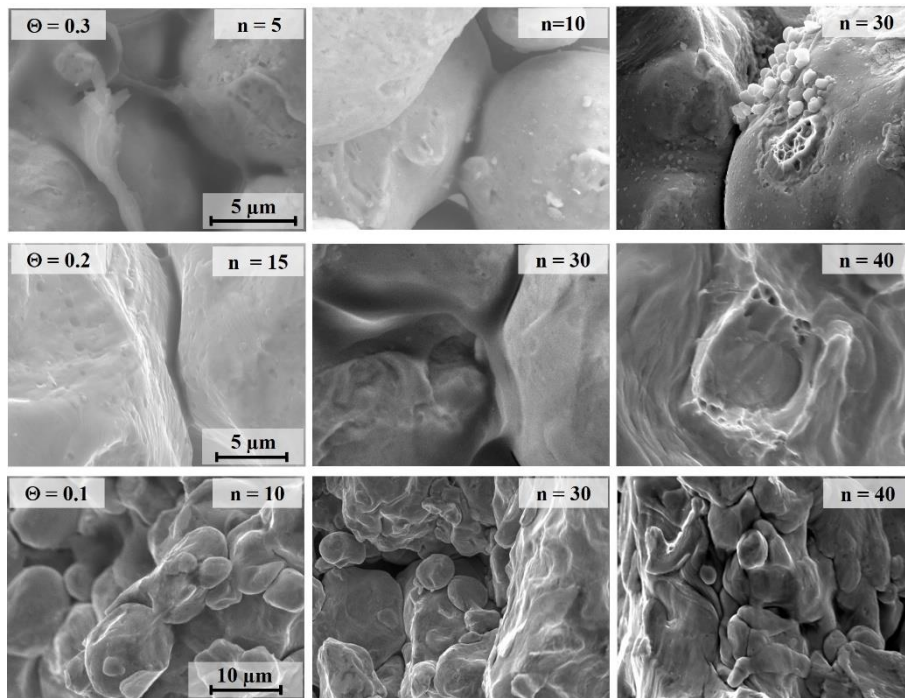


Figura 5.46. Superficie de fractura de compactos sinterizados eléctricamente y con porosidad inicial de 0.3, 0.2 y 0.1, tras el número de descargas indicado en cada imagen.

Se observa una evolución similar en los compactos con una porosidad inicial de 0.2, con aparición de cuellos entre partículas y rasgos de fractura dúctil tras varias descargas. A pesar de esto, la porosidad final no disminuye, como se describió anteriormente.

En cambio, en los compactos con porosidad inicial de 0.1 no se observan cambios en la fractura con el número de ciclos de descarga. Las partículas de polvo aparecen deformadas debido a la presión externa, pero no se encuentran enlaces entre partículas ni signos de fractura dúctil. Probablemente, la presión de precompactación hace que las partículas de polvo tengan numerosos y buenos contactos metal-metal, haciendo que el material se comporte como un conductor de corriente eléctrica con bajo efecto Joule.

5.4.1.2. Evolución de la microdureza.

La evolución de la **microdureza** Vickers HV₁₀ de los compactos de Fe, para las diferentes condiciones de porosidad inicial y frente al número de descargas se

representa en la Figura 5.47. También se ha representado la microdureza frente a la porosidad final de los compactos.

Considerando los resultados previos de evolución de la porosidad y el análisis de las superficies de fractura de los compactos, los resultados de microdureza parecen seguir la tendencia esperada. La microdureza aumenta con la disminución de la porosidad inicial, pasando de aproximadamente 29 a 105 HV₁₀. Además, el número de descargas afecta la microdureza para porosidades iniciales de 0.3 y 0.2, valores para los que se verificó la formación de enlaces entre partículas. Sin embargo, para una porosidad inicial de 0.1, todos los valores de microdureza están dentro de la incertidumbre experimental independientemente del número de descargas aplicadas al compacto, ya que no parecen formarse enlaces entre partículas por el bajo calor generado en las descargas.

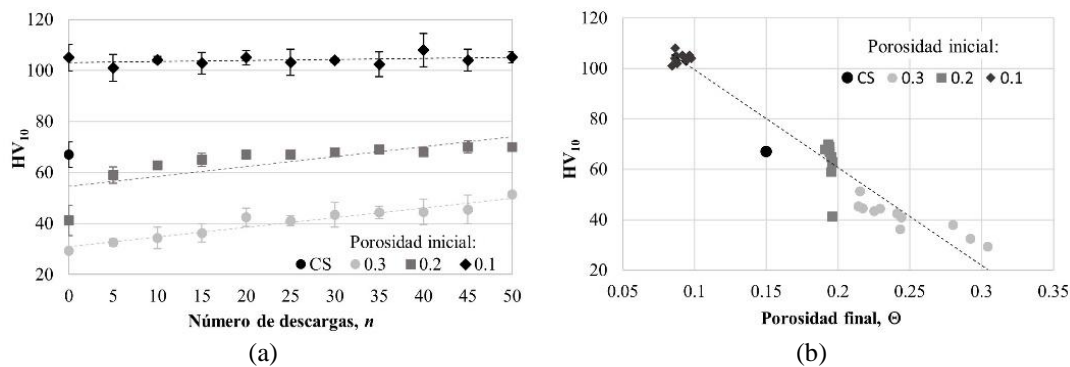


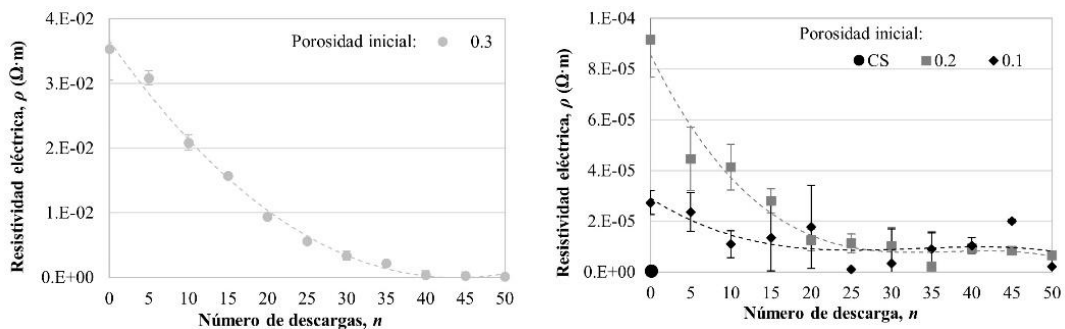
Figura 5.47. Evolución de la microdureza (HV₁₀) de compactos con porosidades iniciales de 0.3, 0.2 y 0.1, en función de (a) el número de descargas y (b) la porosidad final. Se incluye la microdureza del compacto sinterizado convencionalmente (CS).

En la Figura 5.47b se muestra una tendencia aproximadamente lineal entre la microdureza y la porosidad final de los compactos, con valores que van desde 29 a 109 HV₁₀. También se muestra la influencia del número de descargas, afectando tanto a la porosidad final como a la microdureza para una porosidad inicial de 0.3, afectando únicamente a la microdureza para una porosidad inicial de 0.2, y no mostrando influencia alguna para una porosidad inicial de 0.1, con todos los valores agrupados en un punto de la gráfica dentro de la desviación estándar de las medidas.

También se muestra en la Figura 5.47 la microdureza del compacto procesado convencionalmente, prensado a 500 MPa, con un valor de 67 HV₁₀, del orden de los compactos procesadas eléctricamente cuando son prensados a 400 MPa ($\Theta = 0.2$), a pesar de que el tiempo de procesamiento a alta temperatura es mucho más corto para estos. La alta temperatura alcanzada en el contacto de las partículas en la sinterización por DEC, y la eliminación de la capa de óxido que rodea a las partículas de polvo, pueden ser la causa de esta diferencia, teniendo en cuenta además que la sinterización en horno es, probablemente, no del todo efectiva para conseguir una adecuada unión entre las partículas cuando se lleva a cabo en una atmósfera no reductora.

5.4.1.3. Evolución de la resistividad eléctrica.

Una forma alternativa de comprobar el efecto de la consolidación eléctrica sobre el nivel de sinterización es mediante la medición de la **resistividad eléctrica** de los compactos. La Figura 5.48 muestra los valores medidos frente al número de descargas y la porosidad final. Como se observa, la resistividad disminuye para una porosidad inicial menor y un número de descargas mayor, debido a un mejor contacto entre las partículas. De nuevo, el efecto de las descargas eléctricas es claro para porosidades iniciales de 0.3 y 0.2, pero no para una porosidad inicial de 0.1.



(a)

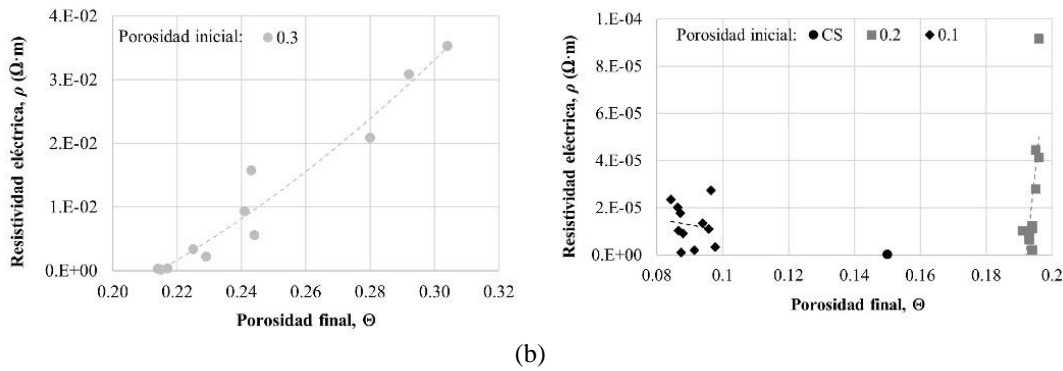


Figura 5.48. Evolución de la resistividad eléctrica de compactos con porosidades iniciales de 0.3, 0.2 y 0.1, en función de (a) el número de descargas y (b) la porosidad final. Se incluye la resistividad del compacto sinterizado convencionalmente (CS).

Comparando los valores obtenidos para las muestras sinterizadas eléctricamente y el obtenido por sinterización convencional, este último resulta casi un orden de magnitud inferior. El tiempo a alta temperatura durante la sinterización convencional permite la formación de vías para un paso fácil de la corriente, disminuyendo la resistividad.

En resumen, el estudio realizado con polvo de Fe ha permitido comprobar que la técnica de descarga de condensadores se puede aplicar para consolidar polvos, empleando equipos comerciales adaptados de la tecnología de soldadura de pernos y con una tensión máxima de carga de 200 V. Al ser Fe un buen conductor eléctrico, se han tenido que aplicar hasta 50 descargas con la máxima energía del equipo para lograr sinterizar el material en condiciones aceptables. Así, después de 50 descargas sobre compactos de Fe, la porosidad puede disminuir de 0.3 a 0.2 con un aumento de la dureza de 29 a 51 HV₁₀, y la resistividad eléctrica disminuir de $3.53 \cdot 10^{-2}$ a $1.44 \cdot 10^{-4}$ $\Omega\cdot m$. Con una porosidad inicial de 0.2, el proceso no logra que la masa de polvo densifique, pero las partículas de polvo se unen mejor después de varias descargas. Y para una porosidad inicial de 0.1, la corriente eléctrica no tiene un efecto apreciable sobre la masa de polvo.

Resulta evidente que, para provocar densificación y cambios en la unión entre las partículas de polvo, se requiere una alta resistividad, para que así la corriente genere suficiente calor por efecto Joule en los contactos entre partículas. Sin embargo, si se comparan estos resultados con otros estudios publicados (incluidos en el Capítulo 2), existen grandes diferencias con los equipos de alta tensión. En estos, suele ser necesaria una sola descarga para consolidar la columna de polvo, y se logra una alta

densificación cuando se aplica presión en el momento en que circula la corriente eléctrica por la columna de polvo.

No obstante, con el equipo de soldadura de pernos adaptado para la sinterización de polvos, se han tratado de sinterizar los polvos de la aleación Fe₇₈-Si₉-B₁₃. Como se ha comentado con anterioridad, la idea es lograr un compacto con suficiente resistencia mecánica como para ser utilizado en aplicaciones magnéticas, al tiempo que no se altere la microestructura de los polvos empleados.

5.4.2. Puesta a punto de la sinterización de polvo de Fe₇₈-Si₉-B₁₃ por DEC.

Tras la puesta a punto el equipo de DEC con el polvo de Fe se traslada la experiencia a **polvo amorfo de Fe₇₈-Si₉-B₁₃**, obtenido mediante la molienda mecánica de cintas amorfas. Los polvos se obtuvieron en el molino de aros vibratorio a 700 rpm con carga de 10 g de trozos menores de 0.5 mm, y con tiempos de molienda entre 10 y 60 min.

Como se comentó anteriormente, la dureza de este polvo no permite la obtención de compactos prensados en verde, por lo que la influencia de la precompactación no se ha tenido en cuenta, tan solo se ha aplicado una presión de 200 MPa durante las descargas para asegurar el buen contacto entre electrodos y masa de polvo. Además, se fija la masa de los compactos en 1 g, la capacidad de los condensadores en 132000 µF y el voltaje en 200 V.

Las **variables** que sí se han tenido en cuenta han sido la **granulometría del polvo** a sinterizar (entre 241 y 74 µm) y el **número de descargas** sobre un mismo compacto (entre 5 y 35, a pesar de que los polvos amorfos presentan mayor resistividad que el Fe, $1.3 \cdot 10^{-6}$ frente a $3.53 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$, y a priori deben ser necesarias menos descargas).

Se han preparado 4 compactos de cada condición que se han caracterizado en cuanto a su porosidad final, nivel de sinterización, microestructura y propiedades como la microdureza y la resistividad eléctrica.

5.4.2.1. Evolución de la densificación.

La **porosidad final** Θ de los compactos (con una masa de 1 g, sinterizados con 132000 μF y carga de 200 V), en función de la granulometría inicial y el número de ciclos de descarga n , se muestra en la Figura 5.49. Como se puede observar, la porosidad final se ve afectada por el tamaño medio del polvo de partida y por el número de descargas.

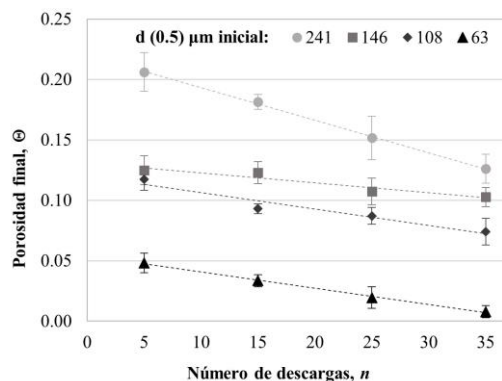


Figura 5.49. Porosidad final de los compactos frente al número de descargas, para diferentes tamaños iniciales de partícula del polvo. Resultados para compactos de 1 g, sinterizados con 132000 μF y carga de 200 V.

Las curvas de compresibilidad de los polvos (como la mostrada en la Figura 5.39 para el polvo de 241 μm , molido 10 min) permiten conocer la porosidad inicial de la masa de polvo, que varía entre un 0.33 para los polvos más gruesos y un 0.35 para los más finos. Así pues, la porosidad disminuye progresivamente con el número de descargas, siendo más acusada la disminución para los polvos más finos (un 98% tras 35 descargas, alcanzando un valor de 0.008, frente a un 60% para partículas de 241 μm hasta alcanzar un valor de 0.126).

Se comprobó que un número de descargas por encima de 35 no mejoraba significativamente la densificación de las probetas.

No obstante, los valores anteriores no son del todo representativos para evaluar el proceso de sinterización de los compactos. Todas las medidas se realizaron mediante el método de Arquímedes, ya que los resultados obtenidos a partir de las dimensiones y el peso de los compactos dan, en general, valores de porosidad superiores, aunque con la misma tendencia. La diferencia se debe probablemente a la creación de pasos preferentes para la circulación de la corriente, lo que, bajo ciertas condiciones de

procesamiento, produce en la parte inferior central de las probetas, una zona con forma de casquete esférico donde el material no se consolida y se pierde. Estas vías preferenciales se crean en gran medida en las primeras descargas, la Figura 5.50 muestra una imagen de microscopía óptica de un compacto sinterizado con 5 descargas en el que se aprecia este efecto.

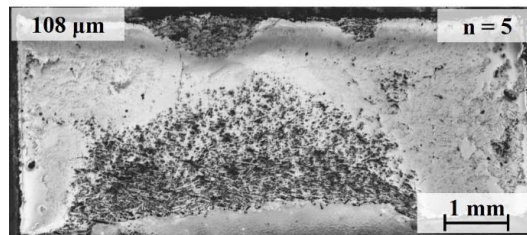
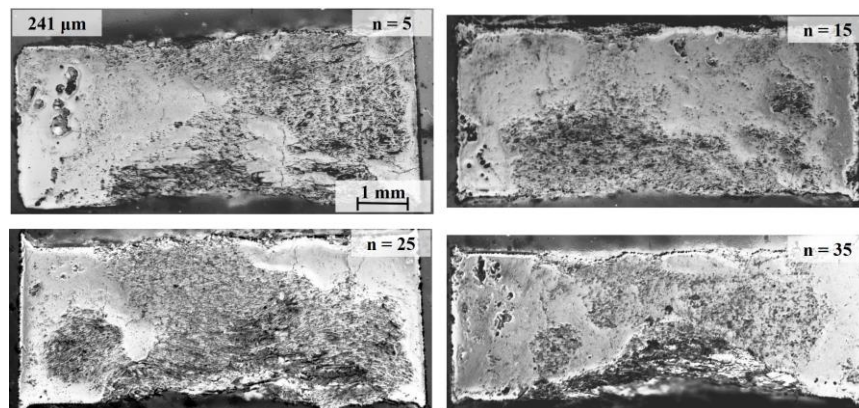


Figura 5.50. Macrografía de un corte diametral de un compacto preparado con polvo de 108 μm y sinterizado con 5 descargas.

Las **macrografías** de cortes diametrales de todos los compactos, mostrando la **distribución de porosidad**, se presentan en la Figura 5.51. Se observan en general, compactos porosos (la falta de material puede aparentar ser porosidad en alguna de las macrografías) con una distribución heterogénea de esta, concentrándose gran parte en la zona inferior central de los compactos. Es probable que las partículas, con forma de lascas, se alineen verticalmente al aplicar presión en la zona de contacto con la superficie lateral de la matriz, facilitándose de este modo el paso de la corriente por la periferia, lo que generaría el aumento de porosidad en la zona central inferior. Este efecto disminuye para un menor tamaño de partícula, debido a su geometría más redondeada.



(a)

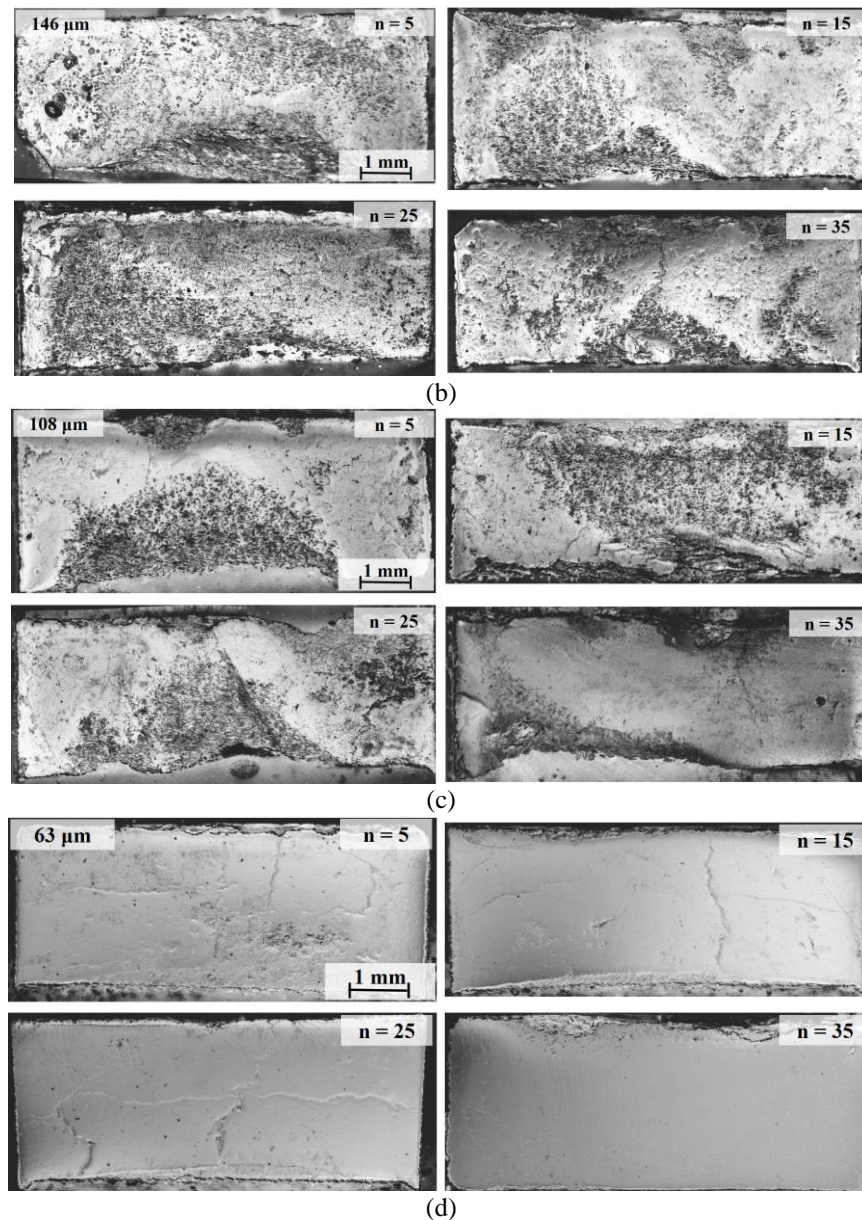


Figura 5.51. Macrografías de los compactos sinterizados con diferentes descargas (entre 5 y 35) con tamaño del polvo de (a) 241 (b) 146, (c) 108 y (d) 63 μm .

Se aprecian también **grietas** en algunos compactos, probablemente causadas por la elevada dureza del material y la presencia de porosidad. Los polvos en forma de lascas no acomodados durante la sinterización pueden generar poros y tensiones internas, que pueden ser el origen de estas grietas (Figura 5.52).

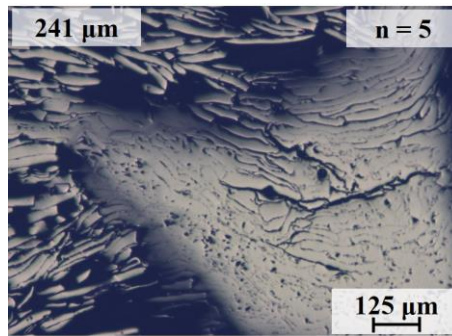
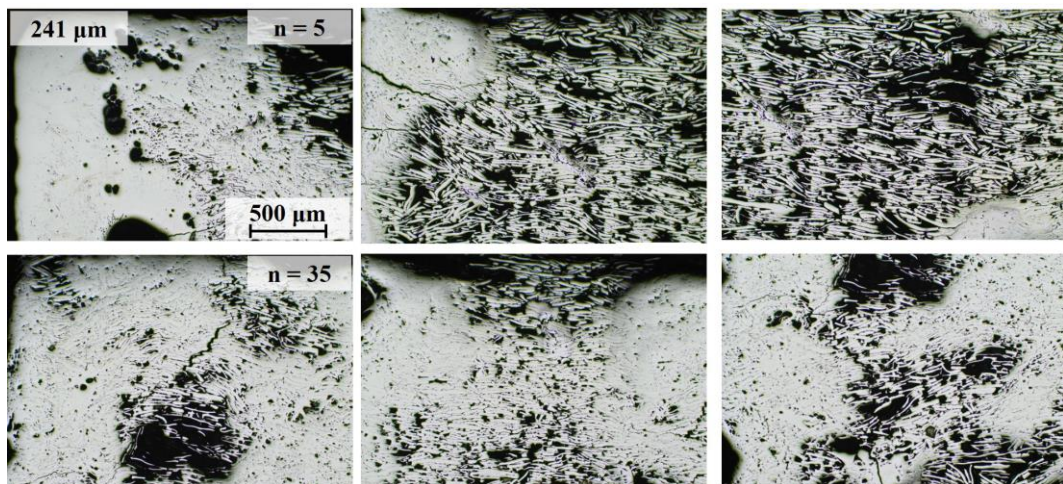


Figura 5.52. Micrografía de la esquina superior derecha de un compacto sinterizado con 5 descargas con polvo de 241 μm.

Detalles de la **microestructura** y de la porosidad se muestran en las micrografías ópticas de la Figura 5.53. Cada fila de imágenes en la Figura 5.53 representa una esquina superior izquierda del compacto (micrografía izquierda), el centro del borde superior (micrografía central) y la zona central del compacto (micrografía derecha). Se aprecia densificación y unión de las partículas al aumentar el número de descargas en todas las experiencias realizadas, lo que indica que el material es lo suficientemente resistivo para generar al paso de la corriente eléctrica la energía necesaria para sinterizar el polvo. Esta sinterización es más efectiva a medida que disminuye el tamaño medio de los polvos, ya que el conjunto resulta más resistivo, observándose, para los polvos de menor tamaño, una distribución de porosidad mucho más homogénea, incluso con pocas descargas aplicadas.



(a)

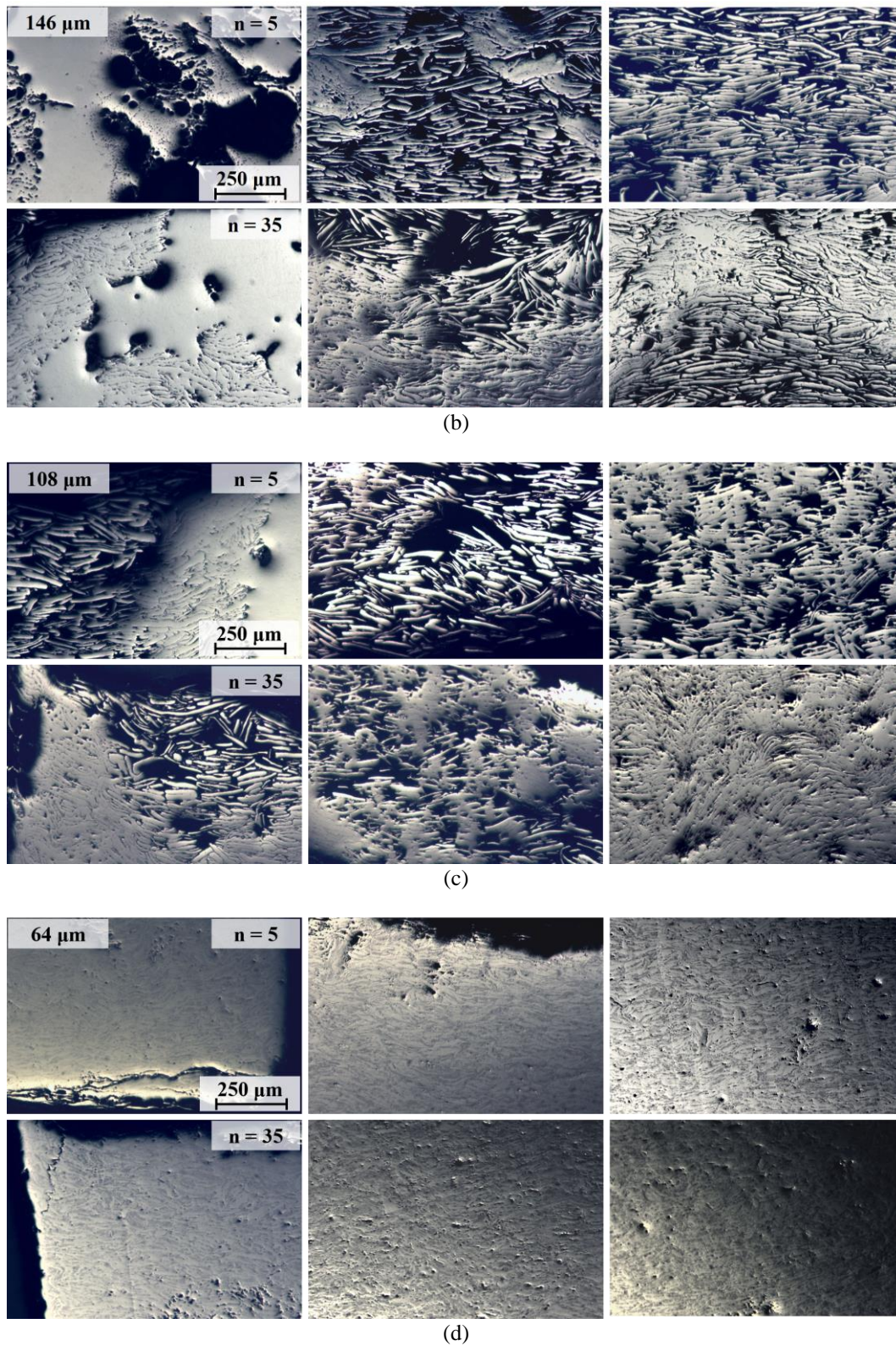


Figura 5.53. Micrografías ópticas de compactos obtenidos con 5 y 35 descargas con tamaño inicial del polvo de: (a) 241, (b) 146, (c) 108 y (d) 64 μm.

Cabe también destacar que, para mayores tamaños de partícula y al aumentar las descargas, se alcanzan temperaturas muy elevadas, probablemente llegándose incluso a la **fusión** de algunas zonas, generalmente las esquinas y laterales de los compactos. En estas zonas, los poros adquieren formas esféricas debido a la temperatura alcanzada, y es inevitable que llegue a producirse una cristalización del material. En los compactos fabricados con partículas pequeñas, no se observa dicha fusión, incluso tras 35 descargas.

La microestructura de estas zonas fundidas se ha estudiado tras atacar las muestras. En la Figura 5.54 se muestra el caso de un compacto obtenido con polvo de 241 μm tras 25 descargas, dónde puede observarse la cristalización en estas zonas fundidas. Se puede apreciar que en las lascas situadas en la periferia de la zona fundida también aparecen finos cristales.

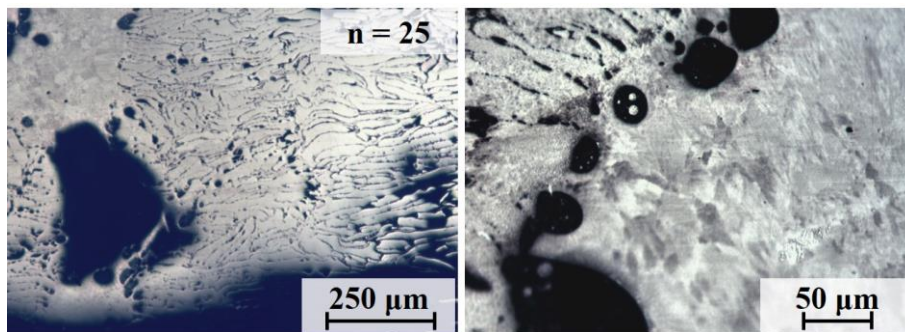


Figura 5.54. Micrografía óptica de un compacto de polvo de 241 μm sinterizado con 25 descargas, tras ser atacado con Nital 5%.

5.4.2.2. Análisis microestructural mediante DRX.

A pesar de la rapidez de la técnica de sinterización, la microestructura descrita en el apartado anterior hace pensar que la estructura amorfa de partida pueda haber sufrido cambios importantes con las condiciones ensayadas. La microestructura de los compactos se ha analizado mediante **DRX** y se muestra en la Figura 5.55. Se observa que un cierto grado de cristalización comienza incluso tras 5 descargas, y que la cristalización aumenta con el número de descargas. Además, un menor tamaño de partícula en el polvo de partida hace aumentar el grado de cristalización en el material. Esto último puede parecer contrario a lo anteriormente comentado sobre la presencia

de zonas fundidas en el material, pero lo cierto es que, para tamaños de partículas menores, la microestructura revelaba mucho menor número de estas que no pareciesen estar sinterizadas. Estas partículas de menor tamaño alcanzarán en su inmensa mayoría la temperatura suficiente para comenzar su cristalización, y de ahí la medición con DRX.

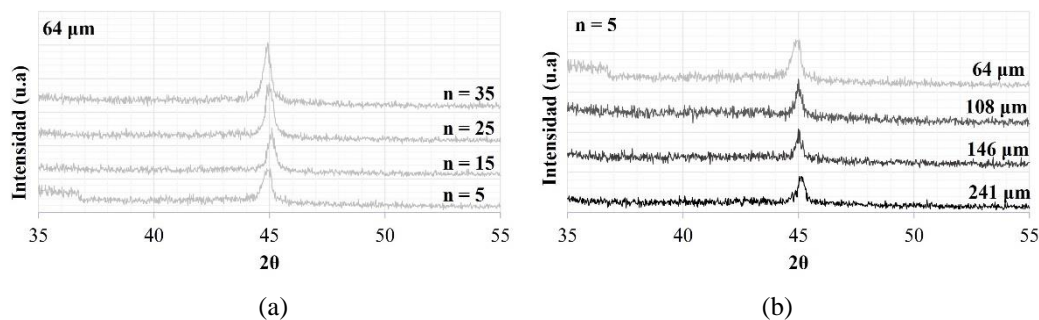


Figura 5.55. Difractogramas de los compactos con (a) tamaño de polvo de 64 μm y diferente número de descargas y (b) diferentes tamaños de polvo tras 5 descargas.

5.4.2.3. Evolución de la microdureza.

La Figura 5.56 representa la **microdureza** Vickers HV_1 de los compactos en función del número de descargas, y de la porosidad final, para los diferentes tamaños de partículas de partida estudiados.

Los resultados muestran que la mayoría de los compactos presentan valores en el rango de 800-950 HV_1 . Se observa un aumento de la dureza con el número de descargas, siendo este aumento más pronunciado cuanto mayor es el tamaño de partícula original de los polvos. Este aumento de dureza está directamente relacionado con la disminución de la porosidad, las uniones más estables entre partículas e inversamente con la cristalinidad del material. El fundido de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ fabricado en el *arc melter* presenta una microdureza $729 \pm 30 \text{ HV}_1$ mientras que el material amorfo presenta una microdureza de $936 \pm 15 \text{ HV}_{0.1}$. Para los compactos preparados con partículas de polvo de 64 μm los valores rondan los 850 HV_1 en todos los casos, con variaciones dentro de la desviación de las medidas, ya que la sinterización es muy efectiva desde las primeras descargas. Para mayor número de descargas el efecto es escaso, ya que el material se comporta como un buen conductor. Los valores más bajos de dureza se obtienen en los compactos fabricados con partículas grandes y tras pocas descargas,

obteniéndose medias en torno a los 650 HV₁, y midiéndose en casos puntuales valores de hasta 400 HV₁.

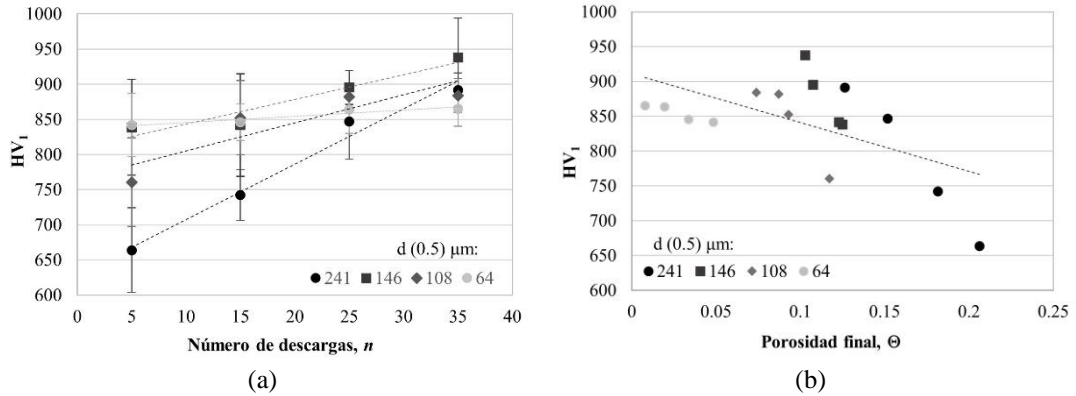


Figura 5.56. Dureza de los compactos en función de: (a) el número de descargas y (b) la porosidad alcanzada, para tamaños de partícula inicial de 241, 146, 108 y 64 μm .

La Figura 5.56b muestra la evolución de la microdureza con la porosidad final, y la tendencia lineal que representaría todos los resultados. Se observa, en mayor o menor medida, la influencia del número de descargas, afectando más a la porosidad final que a la microdureza.

5.4.2.4. Evolución de la resistividad eléctrica.

Al igual que en los compactos de Fe, se han realizado medidas de **resistividad eléctrica** como una ruta alternativa para analizar el proceso de sinterización. La Figura 5.57 muestra los valores medidos, representados frente al número de descargas y la porosidad final. Cabe pensar que cuanto más resistivo resulte el material menor efecto de la sinterización se habrá producido sobre el compacto, obteniéndose, efectivamente, resistividades mayores para los compactos obtenidos a partir de polvos con mayor tamaño de partículas.

Se puede observar como en todas las condiciones se produce una disminución progresiva de la resistividad al aumentar el número de descargas. La resistividad toma valores desde $4.87 \cdot 10^{-6}$ (con polvo de 241 μm y 5 descargas) hasta $7.78 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ (con 63 μm y 35 descargas).

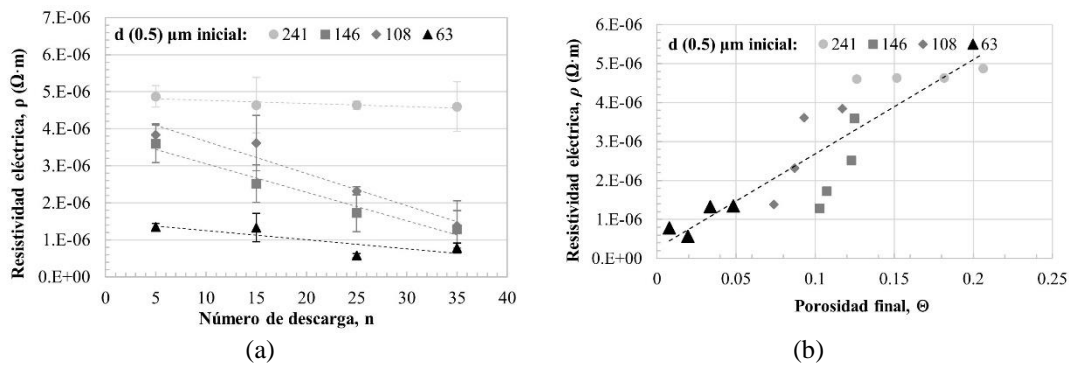


Figura 5.57. Resistividad eléctrica en función de: (a) el número de descargas y (b) la porosidad alcanzada, para tamaños de partícula inicial de 241, 146, 108 y 64 μm .

Las conclusiones a partir de estos resultados coinciden con los obtenidos a partir de la evolución microestructural y de los estudios de microdureza.

Por otra parte, se midieron ambas caras en todos los compactos, para así comprobar las deficiencias de sinterización en la parte inferior de muchos compactos. Las resistividades medidas fueron, en general, mayores que en la cara superior, pero en los compactos bien sinterizados no se observaron diferencias entre ambas caras (los resultados mostrados en este apartado corresponden en todos los casos a las medidas en la cara superior de los compactos).

Con las experiencias realizadas se ha conseguido sinterizar compactos con porosidades desde 0.21 hasta 0.01 dependiendo del tamaño de polvo empleado y del número de descargas. Con polvos de mayor tamaño se consigue sinterizar el material, pero con un grado de porosidad elevado, mientras que el empleo de polvo fino produce un compacto plenamente sinterizado. Las partículas de mayor tamaño intensifican la sinterización en las esquinas y laterales del compacto, provocando la fusión de zonas del compacto. En cualquier caso, en todas las experiencias realizadas se produce una cristalización parcial del material, lo que aleja el procedimiento empleado del objetivo de esta Tesis Doctoral de sinterizar polvos molidos de cintas preservando su microestructura amorfa.

En consecuencia, y una vez conocido el comportamiento de los polvos de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ frente a las descargas del equipo de sinterización, se ha procedido a variar los parámetros de sinterización, disminuyendo principalmente el número de descargas, aunque también otros parámetros del proceso para tratar de llegar a obtener un compacto sinterizado con carácter amorfo.

5.4.3. Sinterización de polvo de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ por DEC.

La principal variación en estas nuevas experiencias respecto a las descritas en el apartado anterior ha sido la **disminución del número de descargas a una**, en la que, en general, se ha mantenido una presión de 200 MPa durante la descarga para asegurar el buen contacto entre electrodos y masa de polvo, si bien se han aplicado también presiones de 250 y 300 MPa. Además, se han variado otros parámetros, como la **masa de los compactos** (0.75, 1 y 1.25 g), la **carga de los condensadores** (66000 o 132000 μF), o el **voltaje de carga** de estos (entre 125 y 200 V). Se ha seguido también experimentando con distintas **granulometrías** del polvo a sinterizar (entre 0.5 mm y 26 μm), obtenidos en el molino de aros vibratorio a 700 rpm con carga de 10 y 30 g de trozos de tiras menores de 0.5 mm, y con tiempos de molienda entre 30 y 150 min.

Se han preparado 4 compactos de cada condición que se han caracterizado en cuanto a su porosidad final, nivel de sinterización, microestructura y propiedades como la microdureza y la resistividad eléctrica y las propiedades magnéticas.

5.4.3.1. Densificación en función de los parámetros de sinterización.

Se prepararon, inicialmente, compactos con polvos de tamaños extremos: los obtenidos tras el corte de las tiras < 0.5 mm y los de 26 μm (los mismos polvos molidos durante 150 min con carga de 10 g). No obstante, al estudio se fueron sumando polvos de otras granulometrías intermedias.

Para los polvos amorfos < 0.5 mm se realizan experiencias con 1 o 2 condensadores cargados a 200V, y masa de 1 o 0.75 g. Se obtiene en todos los casos una elevada **porosidad**, de 0.30 ± 0.1 y 0.30 ± 0.3 en los compactos de 1 g, y de 0.18 ± 0.4 y 0.22 ± 0.3 en los compactos de 0.75 g (Figura 5.58), por lo que no se siguió experimentando con este polvo a pesar de su carácter inicial altamente muy amorfo.

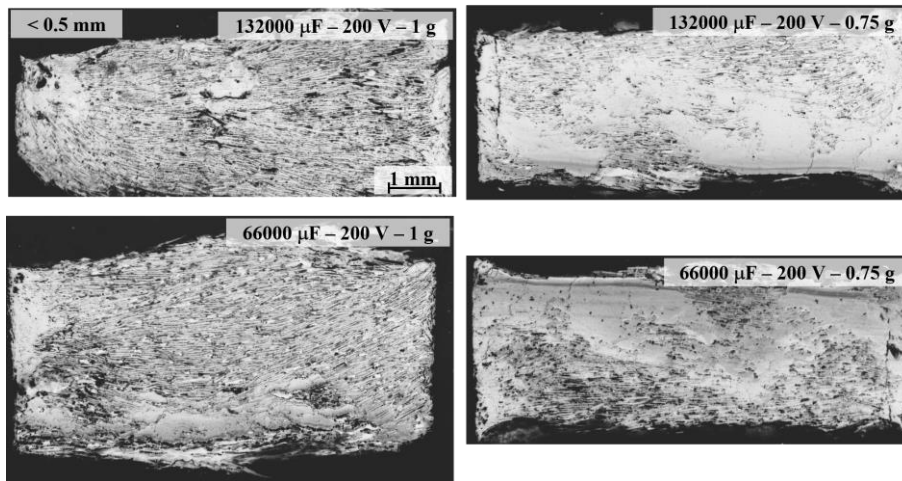


Figura 5.58. Macrografías de compactos sinterizados por DEC con 132000 μF y 66000 μF , y 200 V, con polvos de tamaños $< 0.5 \text{ mm}$ y masa de 1 y 0.75 g.

Para los polvos de 26 μm se obtuvieron las porosidades mostradas en la

Figura 5.59. La representación de la porosidad se hace frente a la energía térmica específica (ETE), calculada como la energía suministrada en la descarga dividida por la masa de polvo a sinterizar. Se partía en estos polvos de 26 μm de una estructura nanocrystalina según los resultados de TEM, y como se verá posteriormente, incluso con una sola descarga aplicada, la cristalinidad final aumenta en gran medida, por lo que igualmente se descartó proseguir con su uso.

Se muestran también en la

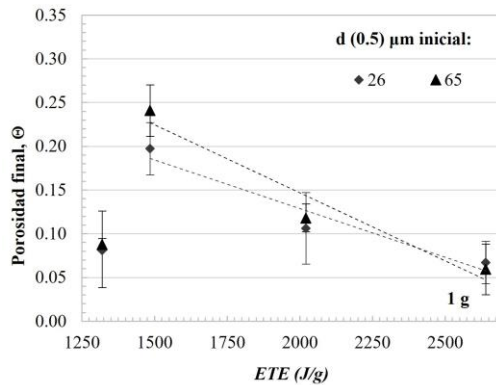
Figura 5.59 los resultados obtenidos con un tamaño de polvo mayor, de 65 μm , y con menor presencia de nanocristales en su estructura. La tendencia de la porosidad es muy similar en ambos casos, teniendo en cuenta la desviación en las medidas, alcanzándose valores de porosidad de alrededor de 0.07, en la línea de lo esperado si se tienen en cuenta los resultados del apartado anterior obtenidos con varias descargas (se obtenía una porosidad de aproximadamente 0.05 para 5 descargas).

De los resultados de la

Figura 5.59 puede deducirse que **influye más en la porosidad el voltaje de carga que la capacidad**. Así, para el uso de 2 condensadores, la porosidad disminuye gradualmente al aumentar el voltaje. Sin embargo, para 200 V, el uso de 2 frente a 1

condensador duplica la energía en la descarga, pero la influencia sobre la porosidad es relativamente poca, disminuyendo tan solo de 0.08 a 0.07.

Esta observación, aunque muy puntual, está en concordancia con la tendencia de otros investigadores respecto a la técnica de sinterización por DEC, con la que suelen emplear voltajes mucho más elevados, con equipos diseñados específicamente para llevar a cabo el proceso.



ETE, J/g	1.25 g	1 g	0.75 g	
200 V	2112	2640	3520	
175 V	2C	1617	2021	
150 V		1188	1485	
125 V	825	1032	1375	
200 V	1C	1056	1320	1760

Figura 5.59. Porosidad final frente a ETE de compactos preparados con polvos de 26 y 65 μm , en las condiciones marcadas en la tabla (1 g de polvo, 1 o 2 condensadores y distintos voltajes).

Dada la escasa diferencia en la porosidad final, observada para estos dos tamaños de partida del polvo, se realizaron experiencias con tamaños de polvo mayores, que deben presentar menor presencia de nanocristales. Como se muestra en la Figura 5.60, aparecen mayores diferencias de porosidad cuando el abanico de tamaño inicial del polvo se amplía, densificando más las muestras preparadas con tamaños de partícula menores, pero con una tendencia poco clara para los tamaños mayores ensayados.

La tendencia previamente indicada sobre la influencia de voltaje y capacidad vuelve a ponerse de manifiesto en estas experiencias.

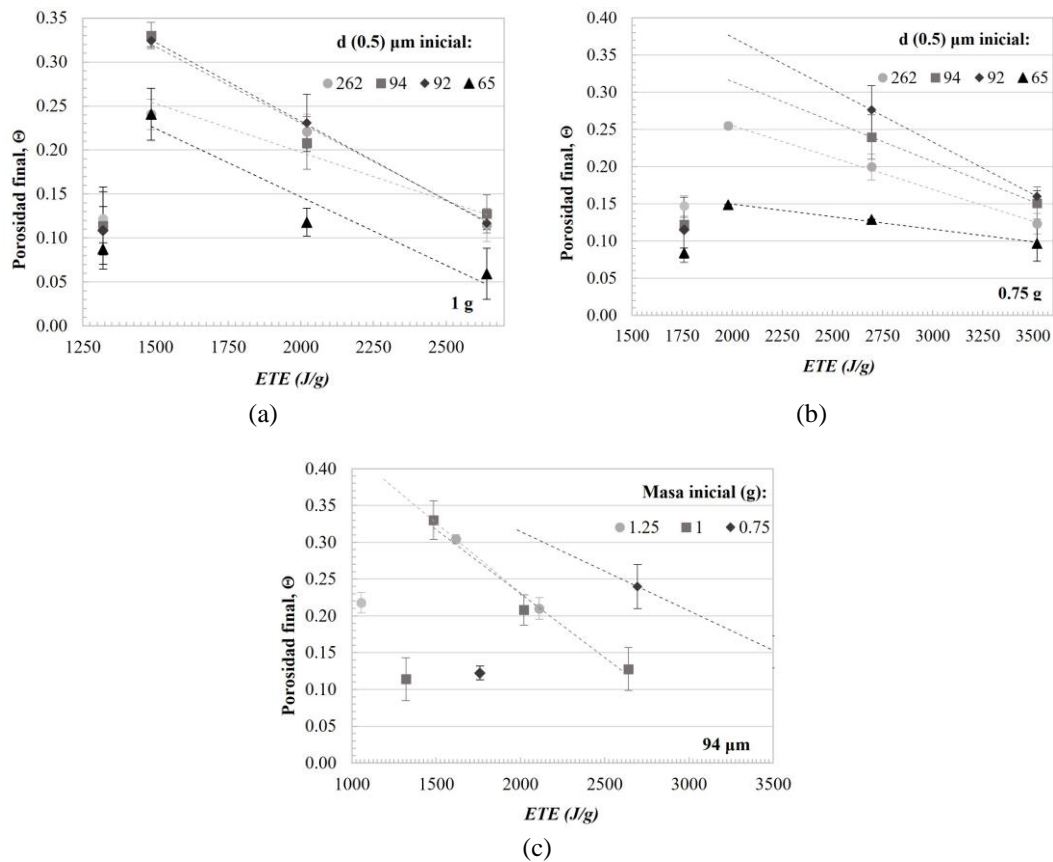


Figura 5.60. Porosidad final frente a ETE de compactos preparados con 1 o 2 condensadores y distintos voltajes para (a) 1 g de polvo de diferentes tamaños, (b) 0.75 g de polvo de diferentes tamaños, y (c) polvo de 94 μm y diferentes masas iniciales de 0.75, 1 y 1.2

Se observa que los compactos de 1 g densifican más con los polvos más finos, alcanzando con 2 condensadores y 200 V (2640 J/g) una porosidad de 0.06. Tamaños de polvo mayores no logran bajar de porosidades en torno a 0.11.

En los compactos de 0.75 g se observa la misma tendencia respecto al tamaño de partida del polvo, aunque cabría esperar mayor densificación dada la mayor ETE suministrada (3520 J/g), sin embargo, se alcanzan porosidades algo mayores, por encima de 0.1, aunque dentro de los intervalos de incertidumbre de las medidas si se compara con la masa de 1 g. Para una masa de 1.25 g sí se produce un aumento de porosidad, quedándose el valor mínimo en torno a 0.21, como cabe esperar al disminuir la ETE total suministrada hasta 2112 J/g (Figura 5.60c).

Por otro lado, no es posible sinterizar compactos cuando se aplica un voltaje de 125 V, produciéndose su rotura durante el proceso de extracción de la matriz, al igual que ocurre con algunas de las condiciones ensayadas con 150 V y 0.75 g.

El mayor efecto, antes mencionado, del voltaje que de la capacidad sobre la densificación (tal como también muestra la Figura 5.60, el efecto sobre la densificación al usar 1 o 2 condensadores es escaso, a pesar de duplicarse la ETE) se ha analizado con la ayuda de una sonda calibrada de un **osciloscopio** (Figura 5.61). Se observa que la intensidad de corriente con 1 o 2 condensadores es la misma en ambos casos (unos 3.7 kA) encontrándose el pico de corriente adelantado respecto al voltaje por el efecto inductivo. Por otra parte, el voltaje medido entre los extremos de la columna de polvo se duplica (21.3 frente a 38.6 V), como cabía esperar al aumentar al doble la corriente. Por tanto, y dado que duplicar la energía disipada por efecto Joule no logra afectar significativamente a la densificación, esta debe depender directamente del pico de intensidad alcanzado en la descarga y el tiempo en que la intensidad de corriente se mantiene, y en menor medida del voltaje entre los electrodos.

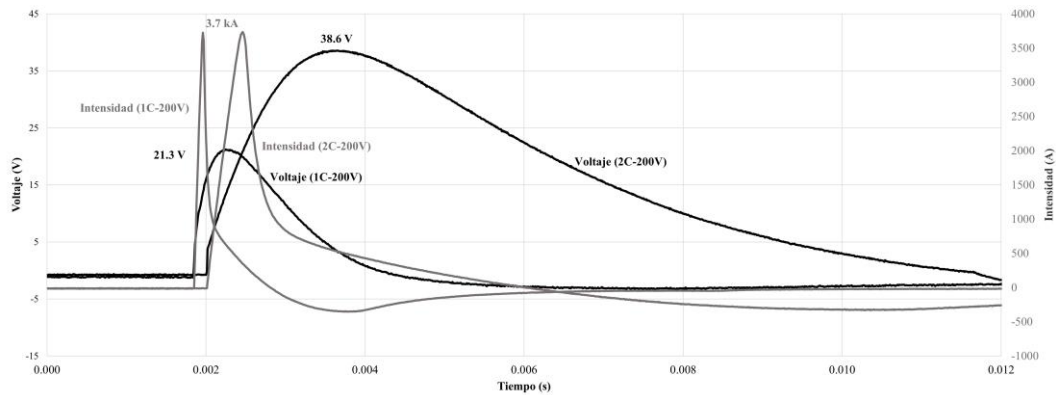
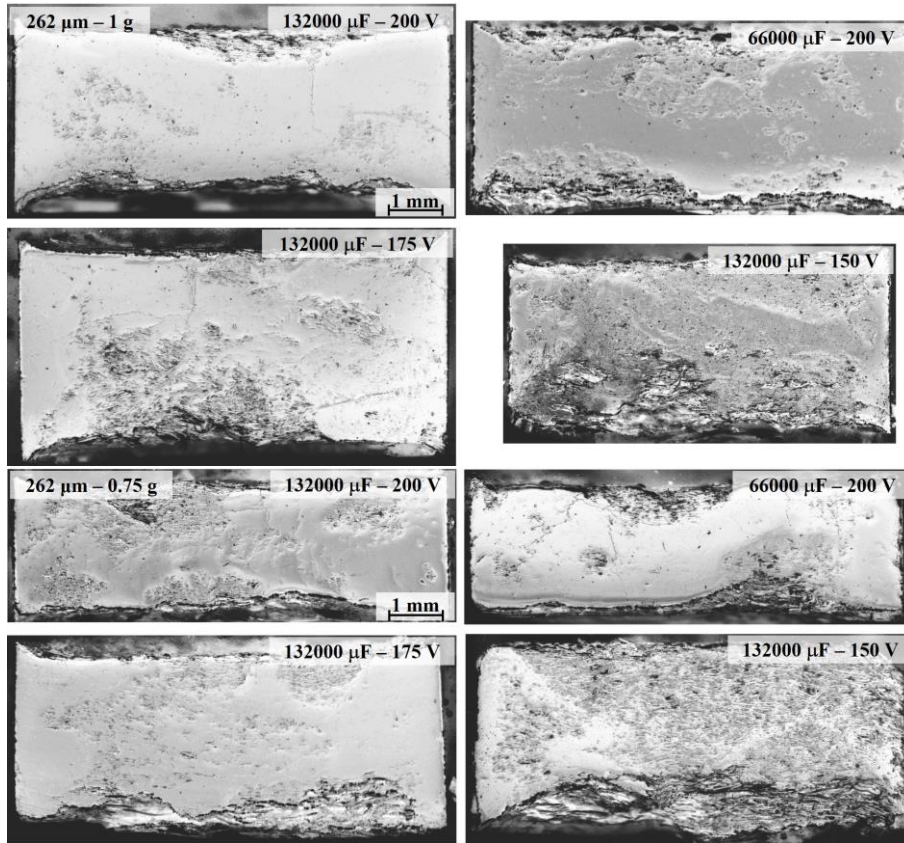


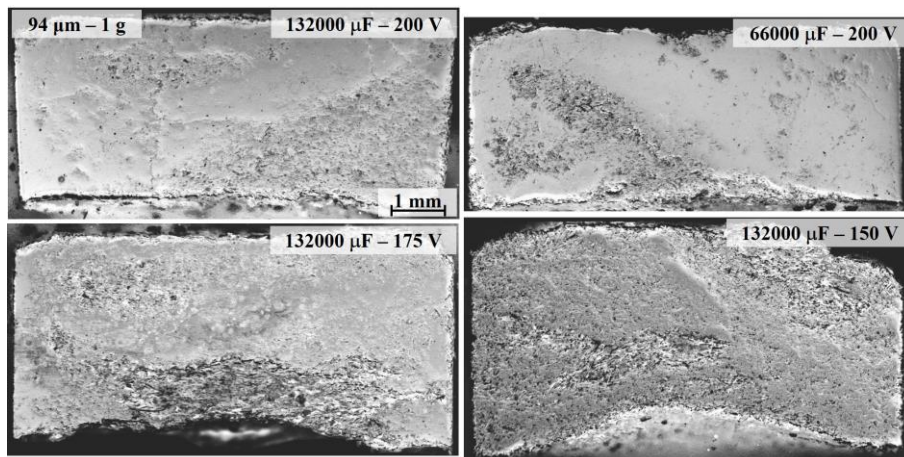
Figura 5.61. Comportamiento del voltaje e intensidad durante una descarga con 1 o 2 condensadores y 200 V, en una muestra de 1 g de tamaño inicial de 92 μm .

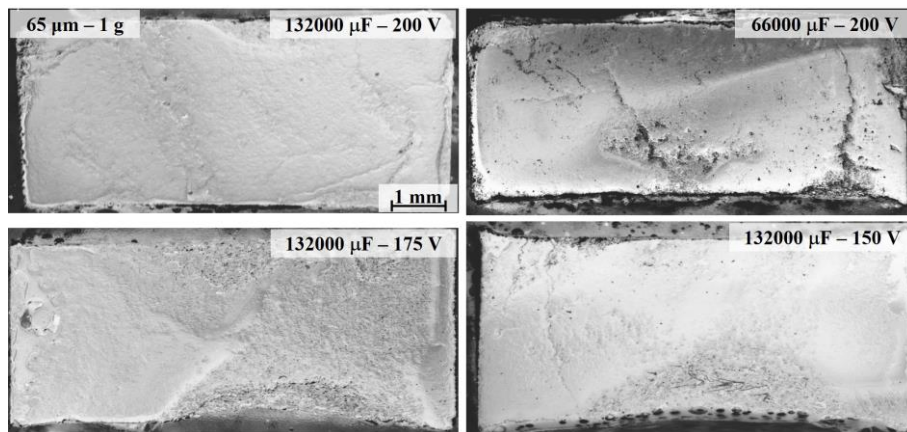
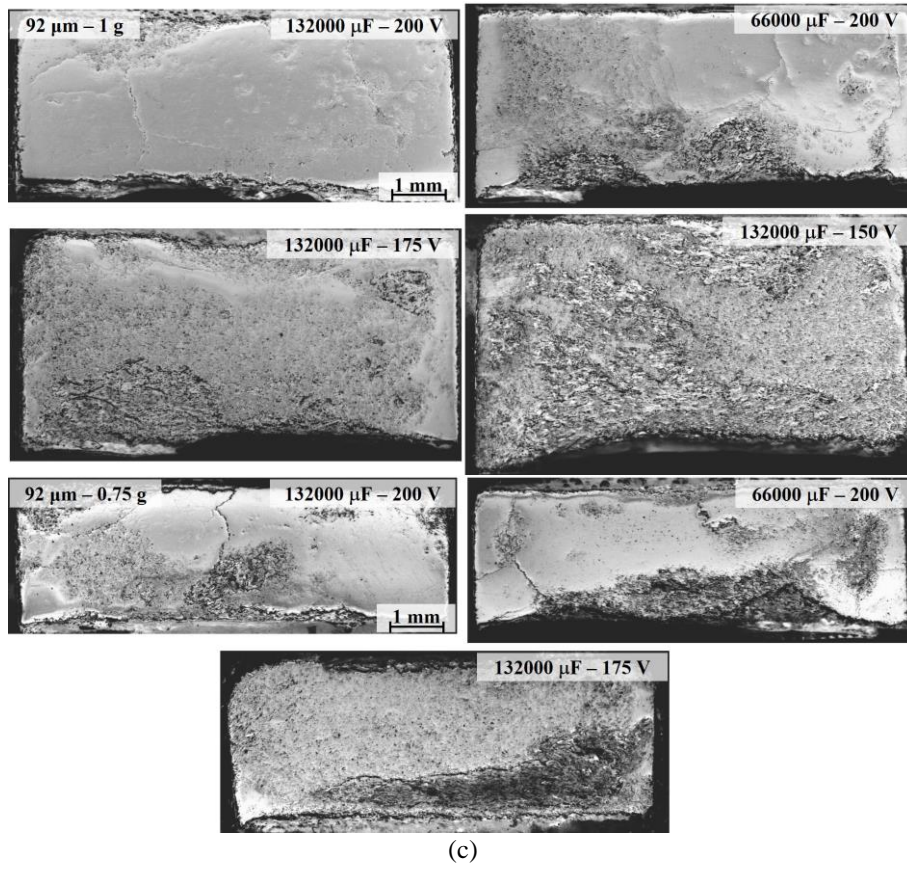
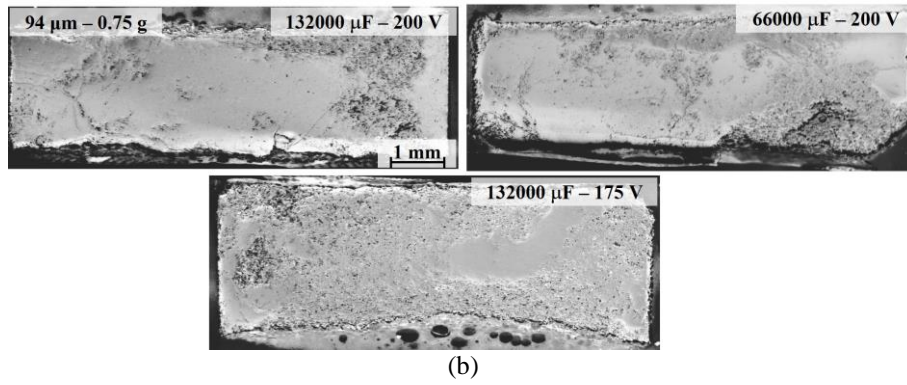
El estudio de la porosidad se completa con **macrografías ópticas** (Figura 5.62) de cortes diametrales de los compactos preparados con diferentes ETE, tamaños iniciales y cantidad de polvo sinterizada. En general, los compactos presentan deficiente consolidación en la zona central inferior, probablemente debido al paso preferente de la corriente por la periferia del compacto, y algunas zonas con abundante porosidad, debida a la arbitrariedad del camino seguido por la corriente eléctrica y a la mala acomodación de las partículas. Asimismo, se observa que las menores porosidades y

mejores uniones entre partículas se obtienen con el polvo de menor tamaño, de 65 μm , que presenta formas más redondeadas.



(a)





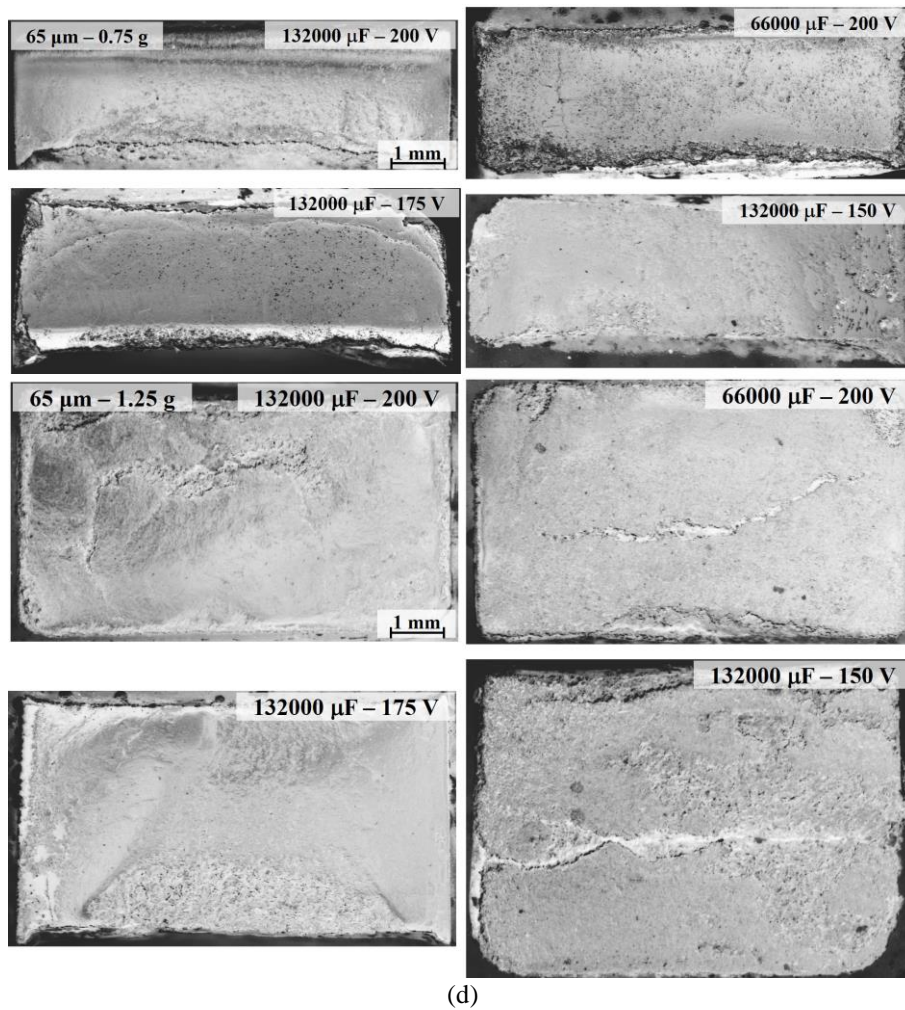
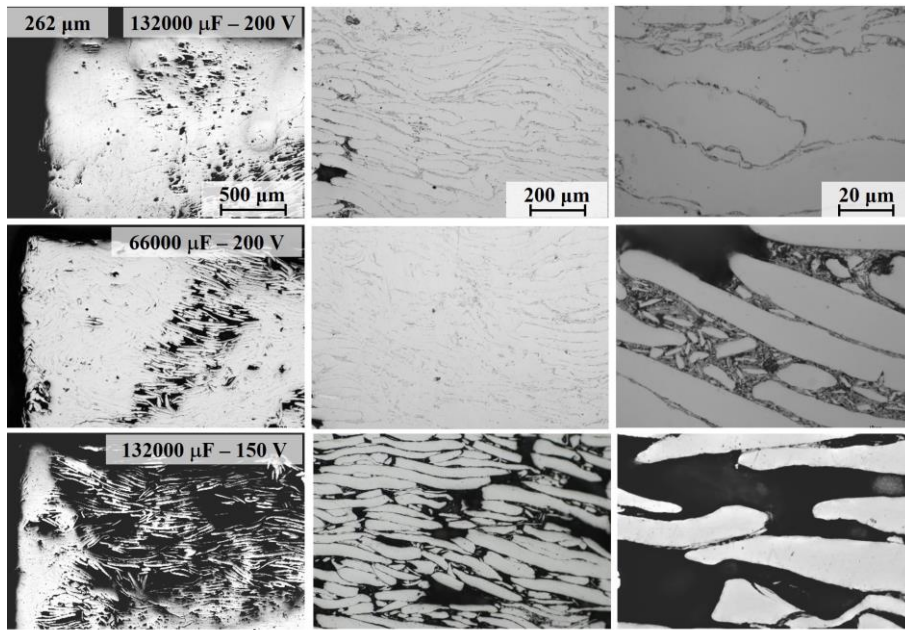


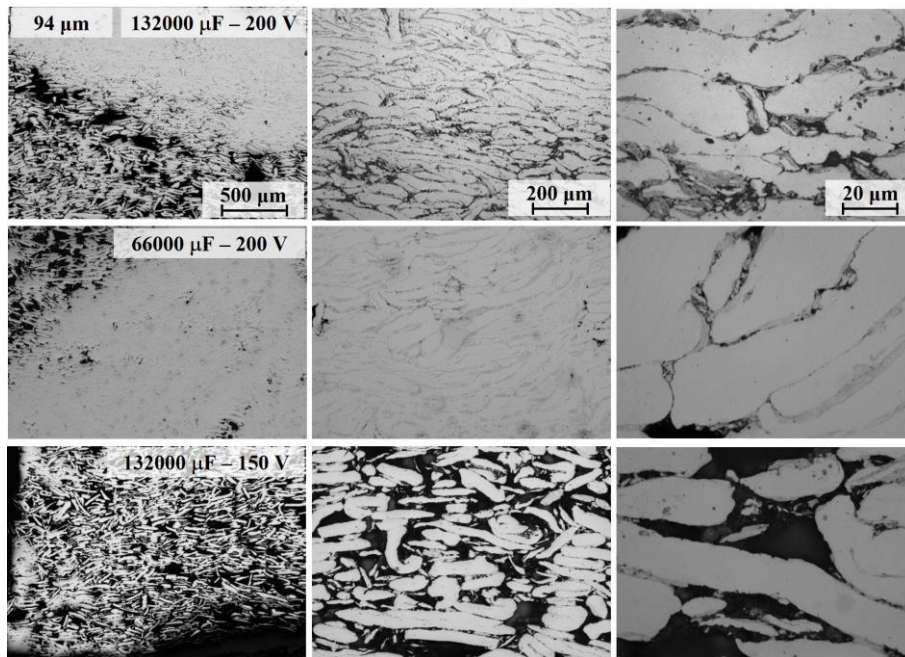
Figura 5.62. Macrografías ópticas de los compactos con 1.25, 1 y 0.75 g y tamaño medio del polvo de (a) 262, (b) 108, (c) 93, y (d) 65 μm , preparados con una descarga con 1 o 2 condensadores y diferentes voltajes de descarga.

Se observa también, en la Figura 5.62d, que en los compactos fabricados con 1.25 g, en los que disminuye la ETE, la sinterización puede no ser adecuada. La dureza del polvo, las tensiones internas y la menor energía suministrada pueden desencadenar la aparición de grandes **grietas**, y con frecuencia los compactos no presentan la suficiente integridad. En consecuencia, no se siguió experimentando con compactos de 1.25 g.

La Figura 5.63 muestra detalles de la **microestructura** en una de las esquinas del compacto (micrografía izquierda), y en la zona central (micrografías central y derecha), todos para una cantidad de 1 g de polvo. Las observaciones para 0.75 y 1.25 g, aunque no se incluyen, son semejantes.



(a)



(b)

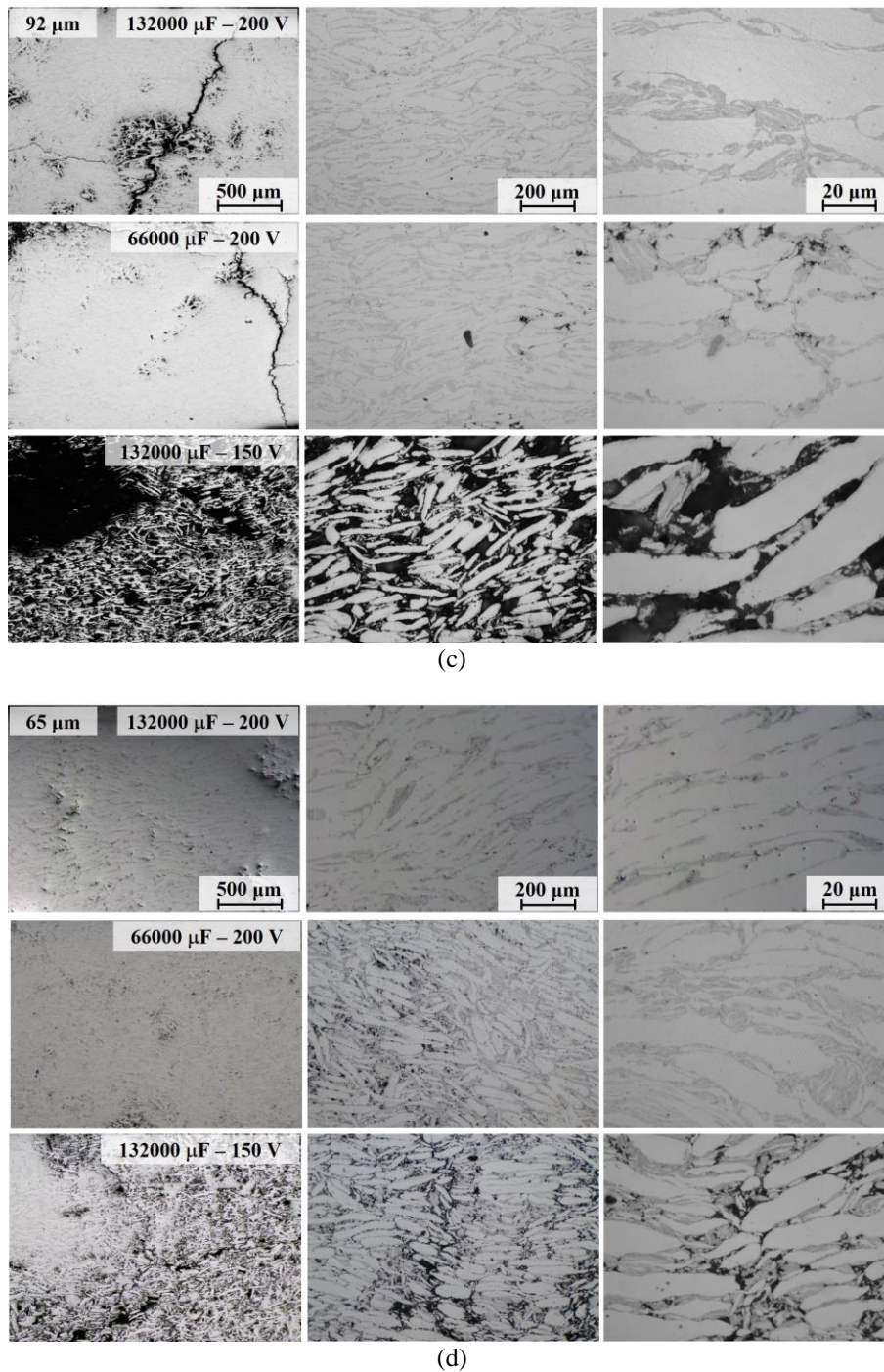


Figura 5.63. Micrografías ópticas de los compactos de 1 g y tamaño medio de polvo de: (a) 262, (b) 94, (c) 92 y (d) 65 μm, tras una descarga con 1 o 2 condensadores y voltajes de 200 y 150 V.

Se hace evidente en las micrografías que el uso de 200 V de carga en los condensadores mejora la unión entre las partículas, y que el empleo de 1 o 2 condensadores resulta menos relevante de cara a la porosidad resultante.

Como se esperaba con la disminución del número de descargas aplicadas a la muestra (solo 1 en estas experiencias), no se aprecian zonas donde se llegue a fundir el material, como sí ocurría para un número mayor de descargas. En cualquier caso, la masa de polvo densifica de manera significativa, siendo más efectiva a medida que disminuye el tamaño de partícula por la mayor resistividad en dicho caso y el consiguiente aumento de energía generado por el paso de corriente.

Resulta también destacable el acomodo que se observa entre partículas de distintos tamaños, principalmente en los polvos de mayor tamaño medio. La Figura 5.64 muestra este efecto.

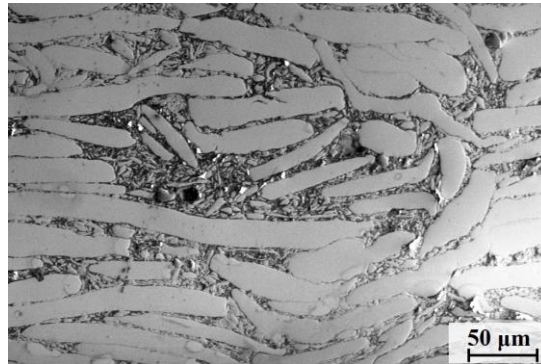


Figura 5.64. Micrografía SEM del compacto sinterizado a 132000 μF y 200 V con masa inicial de 1g y tamaño medio del polvo de 94 μm .

Para concluir el estudio sobre la influencia de los parámetros del proceso, se analizaron las **superficies de fractura** de compactos preparados con polvo de tamaño medio de 65 μm . La Figura 5.65 muestra que el empleo de 150 V genera pocas uniones entre las partículas. En las superficies de separación entre partículas, se observa más claramente el efecto de la sinterización a medida que aumenta el voltaje de carga, hasta llegar a cubrir casi la totalidad de la superficie estudiada. En las muestras realizadas a 200 V, con 66000 o 132000 μF , se observan superficies muy similares, aunque en el primero de los casos la superficie de fractura presenta una microestructura de menor tamaño.

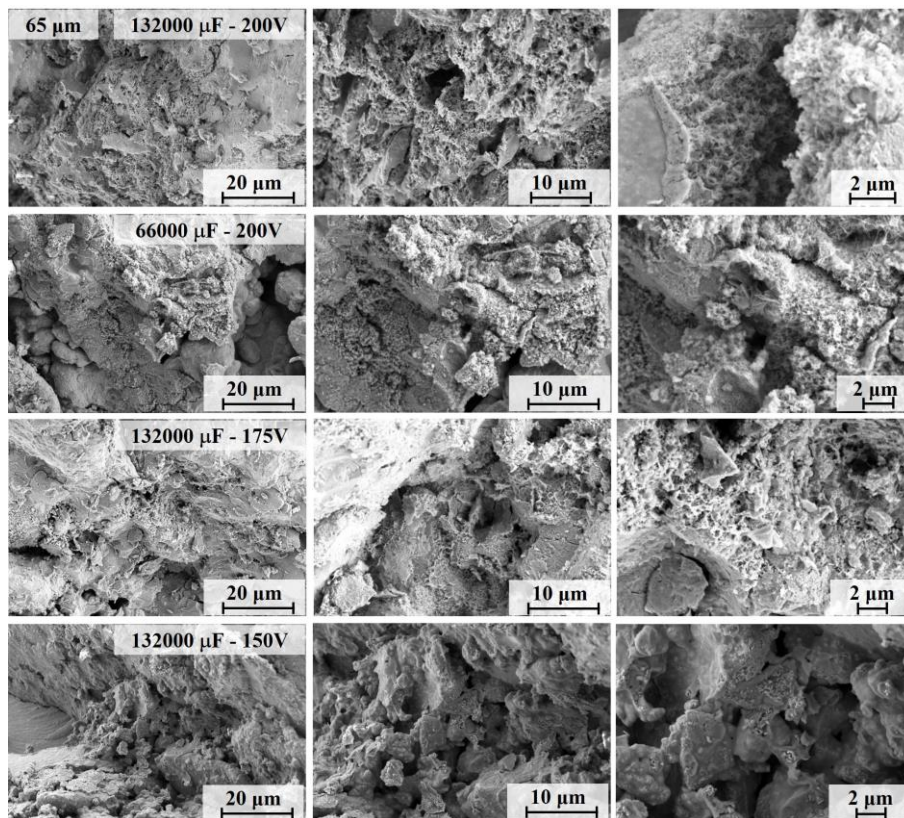


Figura 5.65. Micrografías SEM de la superficie de fractura de compactos de 1g, preparados con polvo de tamaño medio de 65 μm , sinterizados con voltajes de 150, 175 y 200 V y 1 o 2 condensadores.

Además de los parámetros de procesamiento analizados, puede tenerse en cuenta una nueva variable, la **presión de compactación**. Se ha estudiado el efecto de aplicar presiones de 200, 250 y 300 MPa sobre 1g de polvo de granulometría media de 94 μm , con condiciones de 200 V y 132000 μF . En la Figura 5.66 se muestra macrografías ópticas del corte diametral de estos compactos, apreciándose un cierto aumento de porosidad al aumentar la presión. Las porosidades finales obtenidas para 200, 250 y 300 MPa resultaron 0.06 ± 0.02 , 0.10 ± 0.01 y 0.12 ± 0.03 , respectivamente. La disminución de la resistencia eléctrica de la columna de polvo a medida que aumenta la presión explica dicho comportamiento.

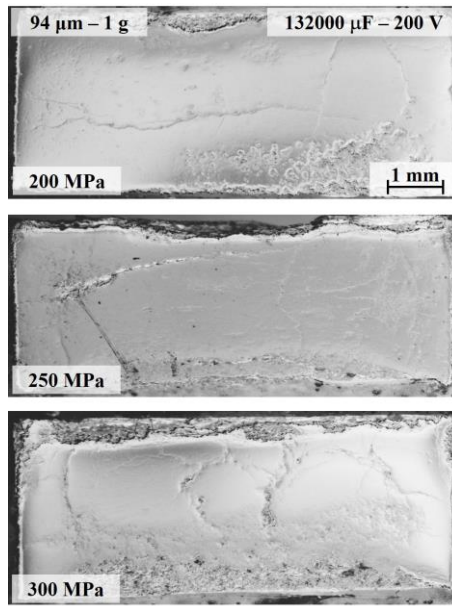


Figura 5.66. Macrografías ópticas de compactos con masa de 1g de polvo de 94 μm, producidos con 132000 μF y 200 V, a presiones de compactación de 200, 250 y 300 MPa.

Detalles de la **microestructura** en una de las esquinas del compacto (micrografía izquierda), zona central (micrografía central y derecha) se muestran en la Figura 5.67. Se observa la mayor porosidad y más defectos a medida que aumenta la presión de compactación, principalmente concentrados en los bordes del compacto.

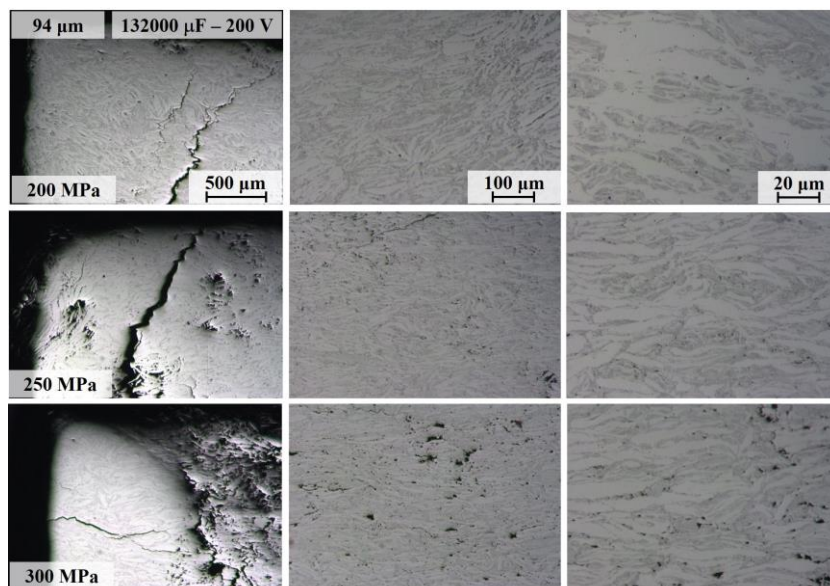


Figura 5.67. Micrografía óptica de los compactos con masa inicial de 1g y polvo de 94 μm, tras una descarga a 132000 μF y 200 V, con presiones de compactación de 200, 250 y 300 MPa.

En resumen, para las condiciones de consolidación estudiadas, si el objetivo es conseguir materiales altamente densificados, se requiere aplicar la mínima presión de compactación que asegure el buen contacto entre los electrodos y la columna de polvo, y que se ha comprobado que puede estar en el entorno de los 200 MPa.

Además, el empleo de polvos diverso tamaño, no es impedimento para lograr una buena sinterización, siempre que la tensión de carga de los condensadores sea la máxima permitida por el equipo empleado, de 200 V, no resultando tan crítico el empleo de uno o dos condensadores, aunque con resultados ligeramente mejores para dos condensadores.

No obstante, estos resultados deben evaluarse juntamente con el estudio del carácter microestructural en cuanto al estado amorfo de los compactos resultantes, así como de la de microdureza y resistividad del material, y de sus propiedades magnéticas, lo que se abordará en los siguientes apartados.

5.4.3.2. Análisis microestructural de los compactos mediante DRX.

El objetivo detrás de la consolidación de los polvos de $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ es mantener su carácter amorfo o nanocristalino, sin que la propia consolidación altere en exceso dicha microestructura. Se han estudiado, por tanto, mediante **DRX**, los compactos resultantes tras la sinterización por DEC. La esperanza inicial tras la consolidación con solo una descarga era la reducción de la cristalización que sí tenía lugar tras sucesivas descargas. Es indudable que la unión observada entre las partículas implica un aumento considerable de la temperatura en las uniones entre las partículas, pero la extremada rapidez del proceso puede hacer que el efecto sobre el conjunto del compacto no sea determinante.

En la Figura 5.68 se muestran los diagramas de DRX del polvo amorfo utilizado en cada caso, con el fin de comparar con los resultados de los compactos. Se observa que en todas las experiencias realizadas el material ha comenzado a cristalizar tras la descarga. La cristalización se hace más pronunciada al disminuir el tamaño inicial del polvo (ya que se parte de un polvo menos amorfo) y al aumentar la ETE suministrada. Además, se observa que, para los casos estudiados, el uso de 1 o 2 condensadores para un mismo voltaje no altera de forma clara a los difractogramas, y que un menor voltaje provoca menor cristalización.

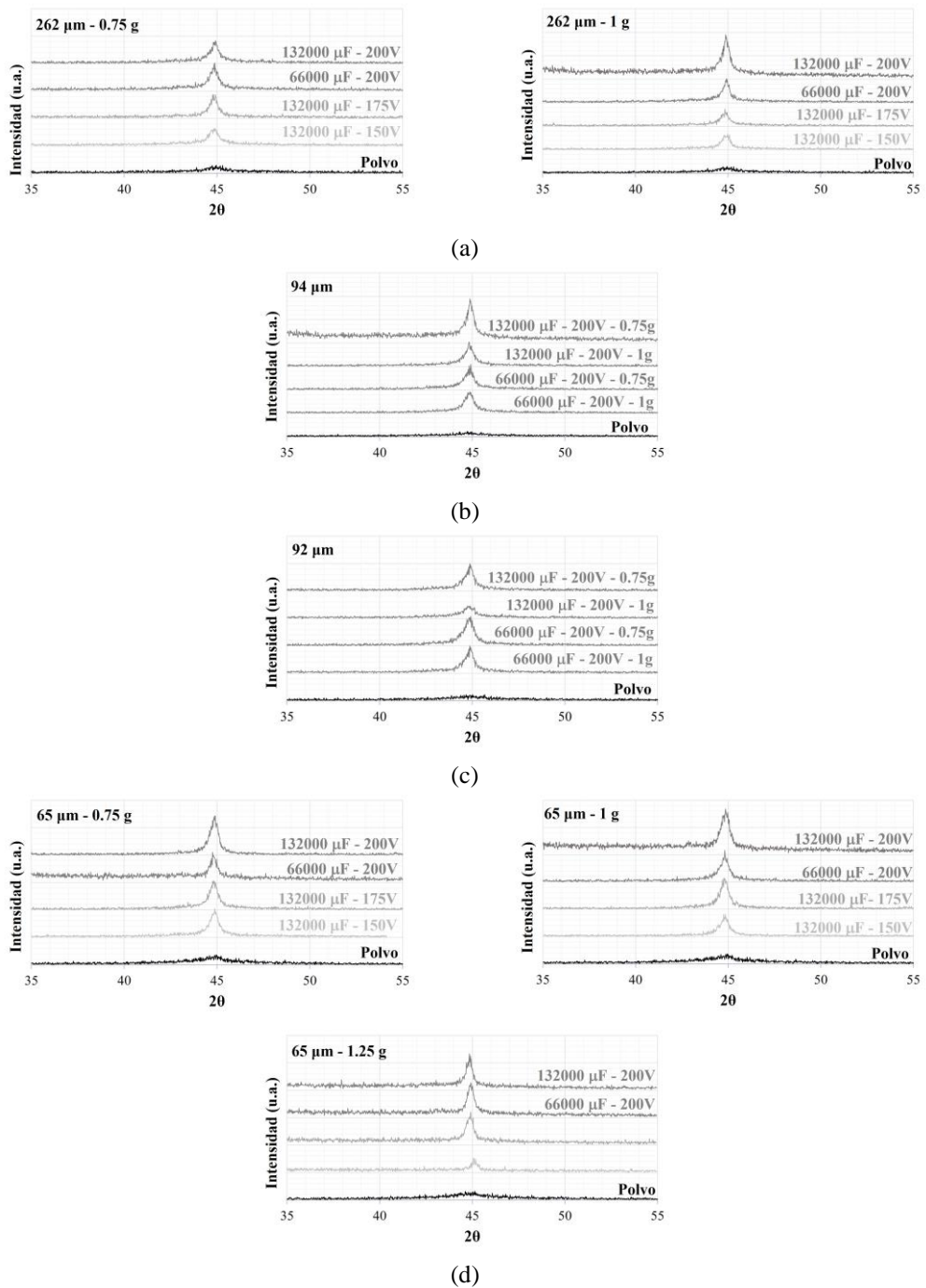
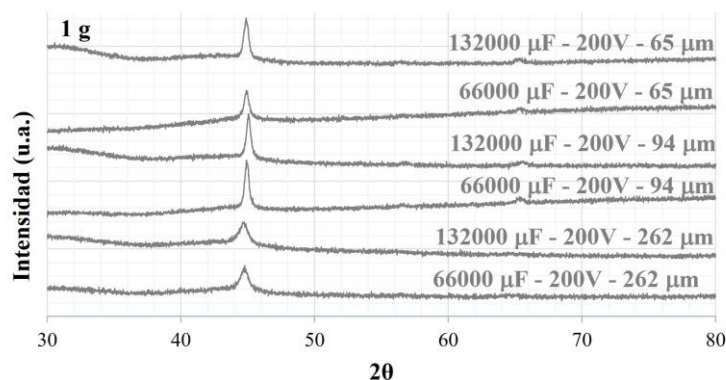


Figura 5.68. Difractogramas de los compactos obtenidos con 0.75, 1 y 1.25 g de polvos de tamaño inicial de (a) 262, (b) 94, (c) 92 y (d) 65 μm .

La cristalización que tiene lugar se examina en mayor detalle mediante el análisis de nuevos difractogramas por el método de **Rietveld** y mediante el software TOPAS. La Figura 5.69 muestra los difractogramas de los compactos usados para determinar el **tamaño de los nanocristales** y el **porcentaje de cristalinidad**. Los tamaños de

crystalita se calculan con muy poco error asociado (todos los compactos analizados presentan un $R_{\text{brag}} < 0.28$), sin embargo, el ruido de fluorescencia, solapado con la señal de las muestras, hace que los porcentajes de cristalinidad no sean del todo fiables, pero sí la tendencia mostrada.



Tamaño polvo	Nº condensadores	Tamaño cristalita (nm)	% cristalinidad
65 μm	2C	23.4	59.2
	1C	12.3	21.4
93 μm	2C	17.5	48.7
	1C	19.3	30.6
262 μm	2C	6.1	35.8
	1C	6.8	30.1

Figura 5.69. Difractogramas de los compactos de 1 g obtenidos con tamaños de polvo inicial de 262, 93 y 65 μm, con 200 V y 1 o 2 condensadores. La tabla muestra los resultados del análisis de los difractogramas mediante el método de Rietveld.

Se puede deducir, que cuando se emplea polvo de menor tamaño (menos amorfo tras su obtención) el compacto resultante presenta mayor porcentaje de fases cristalinas y nanocristales de mayor tamaño. Para un mismo tamaño de polvo, también resulta apreciable la diferencia al duplicar la ETE, incrementándose el porcentaje de fase cristalina. Se observa un efecto no esperado en cuanto al tamaño de los nanocristales cuando se usan partículas mayores de 65 μm, ya que los nanocristales son ligeramente mayores al emplear un solo condensador. No se dispone de una explicación concluyente, pero la menor energía suministrada podría disminuir los puntos de nucleación, y con ello el porcentaje de cristalización, aunque el crecimiento de esos cristales nucleados podría ser algo mayor.

En todos los casos los cristales se mantienen por debajo de 25 nm, tamaño muy próximo al máximo aconsejado para mantener unas propiedades magnéticas adecuadas, y en algunos casos el valor resulta tan bajo como unos 7 nm. No obstante, no es sólo este factor el determinante en cuanto a las propiedades magnéticas, por ejemplo, la distancia entre nanocristales dentro de la matriz amorfa también resulta de gran importancia.

Se han comprobado mediante DRX los resultados microestructurales observados en los compactos al variar la **presión de compactación** de la columna de polvo (presiones de 200, 250 y 300 MPa sobre 1g de polvo de 94 μm sinterizado con 200 V y 132000 μF). La Figura 5.70 muestra los difractogramas, donde se observa que a medida que aumenta la presión aparece un pico de difracción más alto, indicativo de haberse alcanzado mayor temperatura, y mayor cristalización en el compacto. Sin embargo, el estudio mediante microscopía mostraba menor densificación para una presión mayor, lo que llevaba a concluir que la temperatura alcanzada debía ser menor. La influencia de la menor resistencia de la columna de polvo a consolidar al aumentar la presión aplicada, pero con mejores contactos entre las partículas, puede ser la causa de esta aparente discrepancia, que podría dar lugar a un compacto menos denso, pero más cristalino.

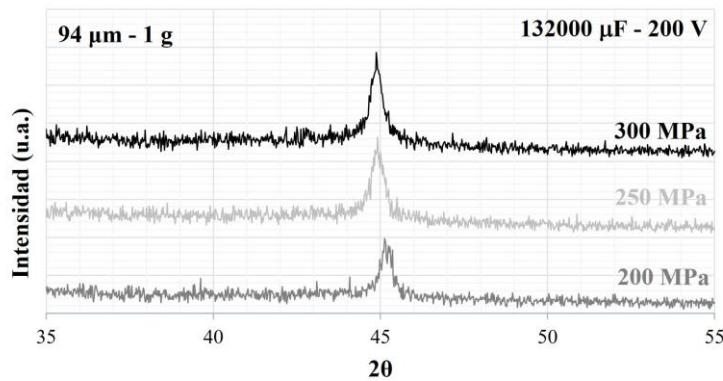


Figura 5.70. Difractogramas de compactos (1 g - 94 μm) obtenidos con 132000 μF - 200 V con presiones de compactación de 200, 250 y 300 MPa.

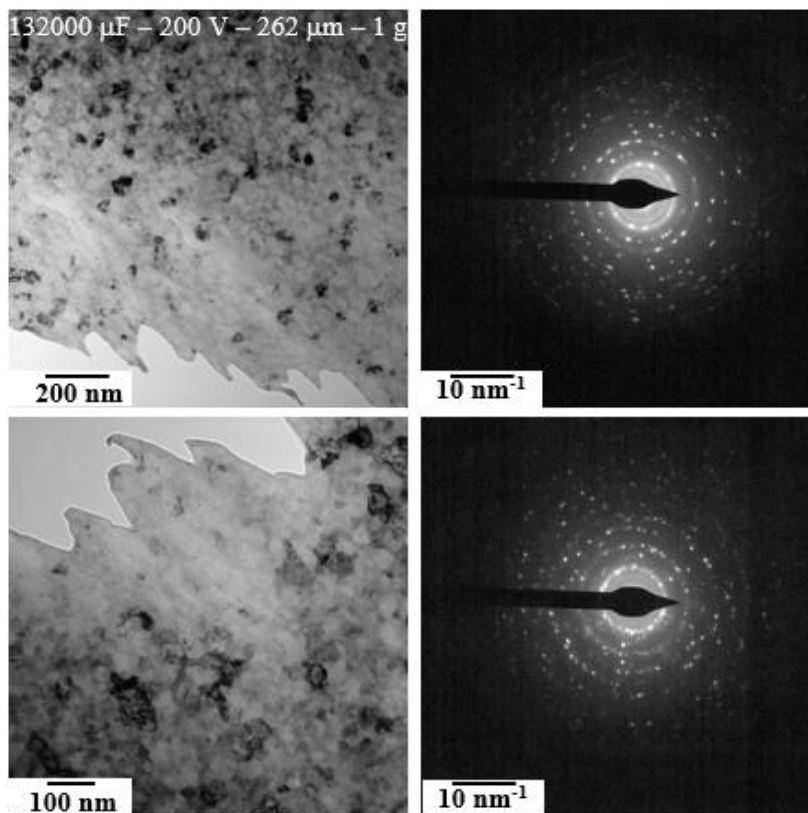
5.4.3.3. Análisis microestructural de los compactos mediante TEM

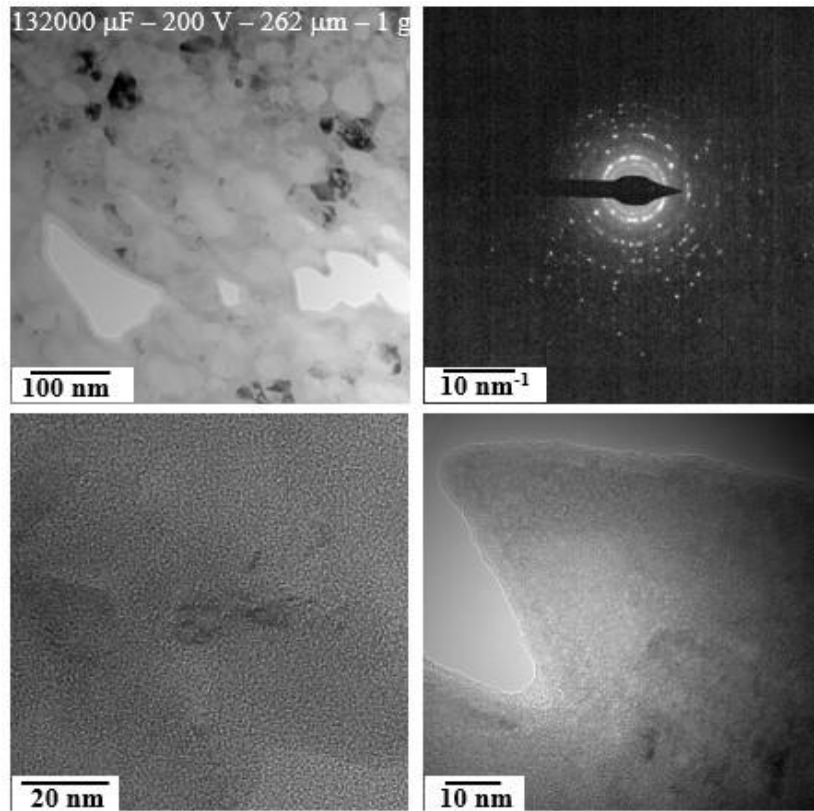
Para completar el estudio microestructural se realiza un análisis mediante **TEM** de los compactos fabricados con 132000 μF y 200V, utilizando 1g de polvo de tamaño medio

de 262 y 65 μm . Como puede observarse en la Figura 5.71, los compactos obtenidos con polvo de 262 μm retienen una **matriz amorfa** (tal como revelan las dos últimas imágenes de la Figura 5.71a realizadas en alta resolución) en la que aparecen **nanocristales**, que se observan en las imágenes y los diagramas de difracción.

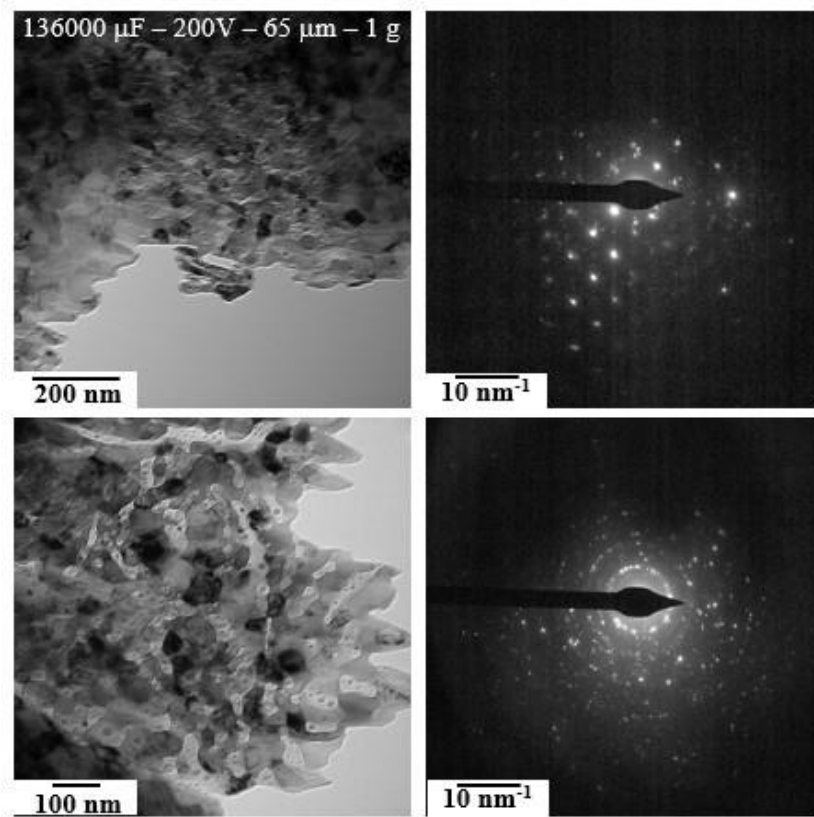
En los compactos obtenidos con polvo de 65 μm (Figura 5.71b) se observan una mayor cantidad de cristales, y de mayor tamaño.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos del estudio mediante DRX, aunque allí los tamaños de cristalita medidos eran menores que con TEM. Es frecuente en materiales amorfos que la interacción del haz de electrones altere la microestructura de las muestras, aunque no parece lógico pensar que tanto como para aumentar de manera considerable la cantidad y tamaño de los cristales. Siendo este un factor clave para las propiedades magnéticas, y en función de cómo estas se vean afectadas, será un factor clave a considerar en la producción de este tipo de materiales mediante sinterización por DEC.





(a)



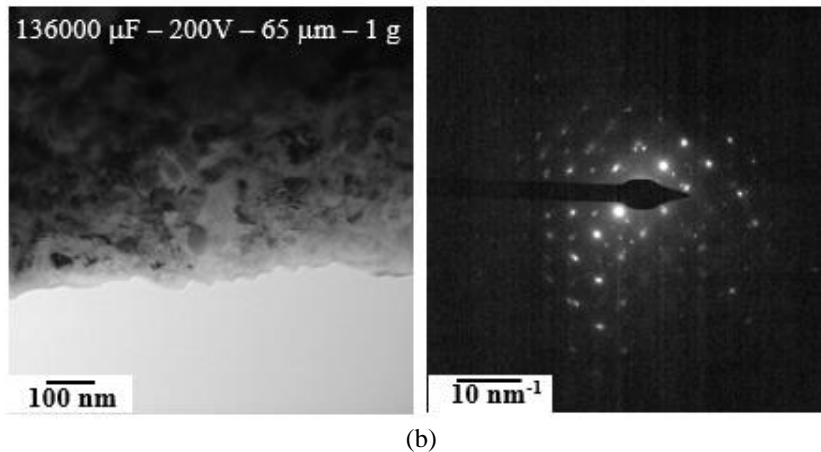
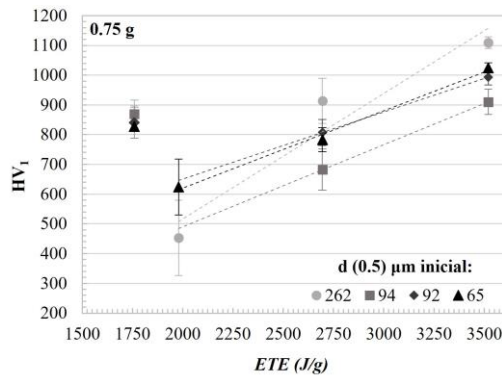


Figura 5.71. Micrografías y diagramas de difracción TEM de las zonas centrales de compactos sinterizados con 132000 μF y 200V con polvo de (a) 262 μm y (b) 65 μm .

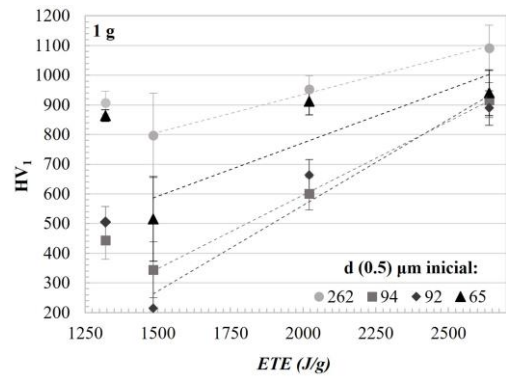
5.4.3.4. Microdureza en función de los parámetros de sinterización

Se ha estudiado la **microdureza** Vickers (HV_1) de los distintos compactos preparados (variando el voltaje de carga, el número de condensadores, el tamaño del polvo de partida y la masa de la columna de polvo). Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.72 frente a la ETE y la porosidad.

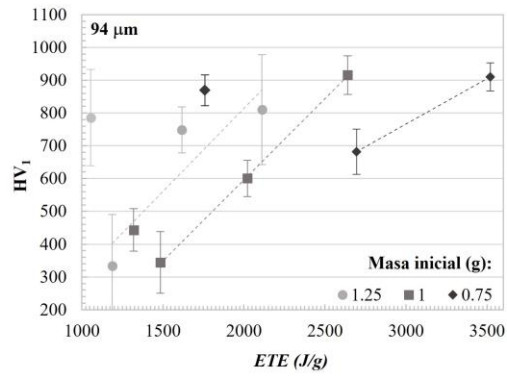
Se observa un aumento de la microdureza al aumentar la ETE del proceso, así como al disminuir la porosidad de los compactos. El efecto de la ETE debe provenir, como se indicó en el estudio microestructural, de la mayor densificación y la formación de mejores uniones entre las partículas. Los máximos valores de microdureza se alcanzan en los compactos sinterizados con 200V y 132000 μF (ETE de 3520 y 2640 J/g para 0.75 y 1 g de polvo respectivamente, como se detalló en la), alcanzándose valores entre 900 y 1100 HV_1 (debe recordarse que la dureza de la tira amorfa es $936 \pm 15 \text{HV}_{0.1}$, por lo que compacto consolidado posee valores iguales o superiores a la cinta amorfa y muy superior al material de partida cuyo valor es de $729 \pm 30 \text{HV}_1$). Por otra parte, al disminuir la ETE (150V y 132000 μF), la mayor porosidad hace que la dureza llegue a caer hasta valores de $215 \pm 115 \text{HV}_1$, con una alta desviación por la mayor heterogeneidad de los compactos preparados.



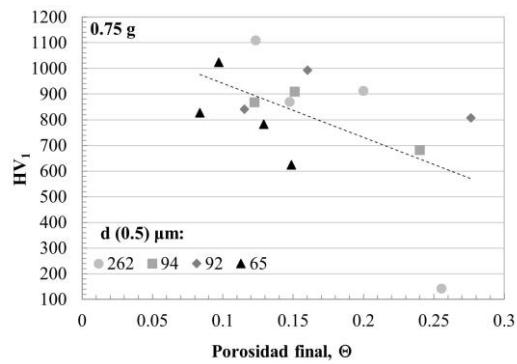
(a)



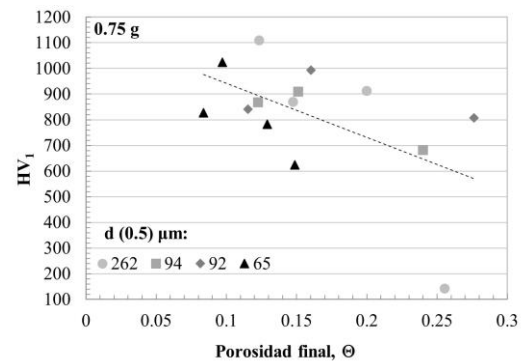
(b)



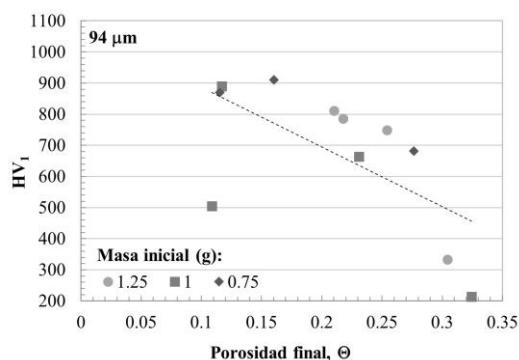
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.72. Microdureza de los compactos preparados con polvos de tamaño medio de 262, 94, 92 y 65 μm en función de: (a) ETE para 0.75 g, (b) ETE para 1g, (d) porosidad final alcanzada para 0.75 g y (e) porosidad final alcanzada para 1g. Resultados para el polvo de 94 μm para 0.75, 1 y 1.25 g en función de: (c) ETE y (f) porosidad final.

Además, los tamaños extremos de los polvos, 262 y 65 μm , parecen dar lugar a compactos más duros. Se puede comprobar con los datos de la Figura 5.60b o en las imágenes de la Figura 5.62, que la densificación en estos casos era efectivamente superior, lo que justifica estas medidas de dureza. La mayor dispersión de tamaños de los polvos con tamaños medios extremos (como se muestra en la Figura 5.29) puede ser la causa de una mayor capacidad para obtener menores porosidades, lo que explicaría estos resultados.

Por otra parte, se observa que el empleo de dos frente a un condensador (132000 frente a 66000 μF) si tiene un claro efecto sobre la dureza. Por ejemplo, para los compactos con polvo de 108 μm y 1g se miden durezas de 916 ± 59 y 444 ± 64 HV₁ con dos y un condensador, respectivamente. A pesar de que los valores de porosidad son similares, las uniones entre las partículas mejoran al aumentar la ETE.

Con respecto al efecto de la variación de la **presión de compactación**, los resultados revelan que para compactos de 1g de polvos de tamaño igual de 94 μm sinterizados con 200V y 132000 μF , presiones de 200, 250 y 300 MPa dan lugar a durezas de 925 ± 29 , 935 ± 43 y 998 ± 38 . Por tanto, al aumentar la presión de compactación se produce un leve aumento de la microdureza. En este caso no se podría relacionar el aumento de la microdureza con la estabilidad de los enlaces ya que los resultados obtenidos son muy similares si se tiene en cuenta las desviaciones estándar de las medidas.

5.4.3.5. Resistividad eléctrica en función de los parámetros de sinterización

Al igual que en las experiencias con varias descargas, se han realizado cálculos de **resistividad** como ruta alternativa para el control del proceso de sinterización. La Figura 5.73 muestra los valores de resistividad medidos en función de la ETE suministrada y la porosidad final, para diferentes tamaños de partículas y masa de polvo.

Se observa una disminución de la resistividad al aumentar la ETE del proceso, o al disminuir la porosidad de los compactos. Las causas son las mismas que las comentadas en el caso de las medidas de microdureza, la mayor densificación y la formación de mejores uniones entre las partículas. Muchos de los valores medidos presentan grandes desviaciones estándar, en muchos casos debidas a las diferencias entre las dos caras del compacto, pero cuando la densificación del compacto es buena, la desviación en las medidas es inapreciable. La resistividad más baja, de $79.67 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, se consigue con 1 g de polvo de 262 μm sinterizado con 132000 μF y 200 V siendo su valor, la más alta, de $5.84 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$, con 1 g de polvo de 94 μm sinterizado con 132000 μF y 150 V. Estos valores se corresponden con porosidades de 0.12 y 0.33, que no son los valores límite obtenidos. Para los límites de porosidad, de 0.06 y 0.35, se obtienen resistividades de $1.01 \cdot 10^{-6}$ y $2.40 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$, por lo que, aunque existe una correlación entre porosidad y resistividad, otros factores, como la calidad de la unión entre las partículas también deben estar afectando a los valores de resistividad.

La influencia de estos otros factores queda reflejada en una cierta tendencia a la disminución de la resistividad en los compactos fabricados con los polvos más gruesos y más finos, de 262 y 65 μm . Para el empleo de polvos gruesos, con valores límite de porosidad de 0.12 y 0.24 las resistividades varían de $79.67 \cdot 10^{-8}$ y $3.31 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$, mientras que para los polvos finos la porosidad varía entre 0.06 y 0.24, con resistividades de $1.01 \cdot 10^{-6}$ y $2.94 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$.

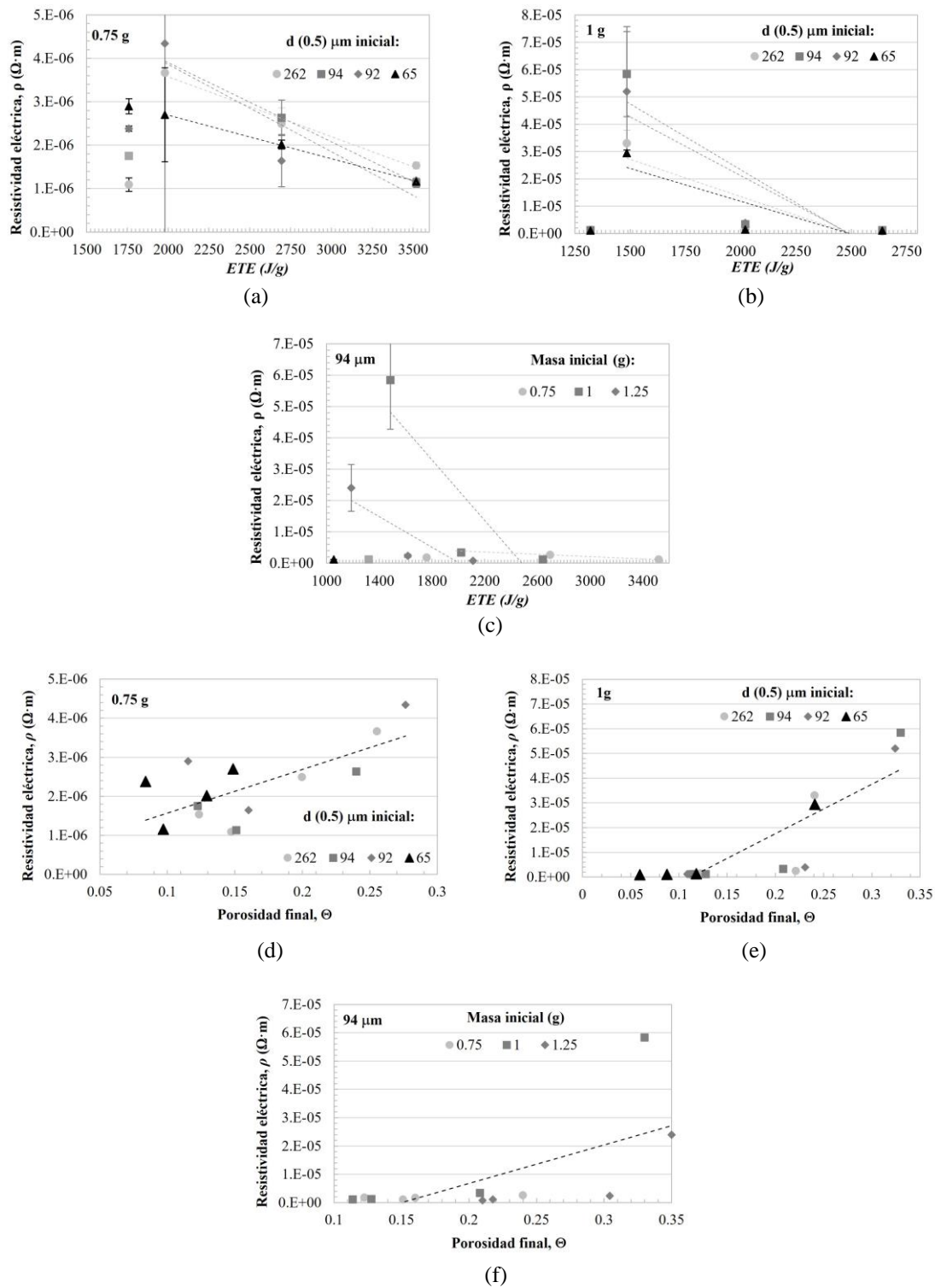


Figura 5.73. Resistividad eléctrica de los compactos preparados con polvos de tamaño medio de 262, 94, 92 y 65 μm en función de: (a) ETE para 0.75 g, (b) ETE para 1g, (d) porosidad final alcanzada para 0.75 g y (e) porosidad final alcanzada para 1g. Resultados para el polvo de 108 μm para 0.75, 1 y 1.25 g en función de: (c) ETE y (f) porosidad final.

En el caso de los compactos de 1g con polvo de tamaño 94 μm y sinterizados con 200 V y 132000 μF , la aplicación de **presiones de compactación** de 200, 250 y 300 MPa durante la descarga hace variar la resistividad medida desde $1.15 \cdot 10^{-6} \pm 3.94 \cdot 10^{-7}$ a $1.60 \cdot 10^{-6} \pm 3.42 \cdot 10^{-7}$ y $2.67 \cdot 10^{-6} \pm 2.11 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, respectivamente. Estos resultados corroboran el aumento de porosidad en los compactos al aumentar la presión de compactación tal como se observó en el estudio microestructural.

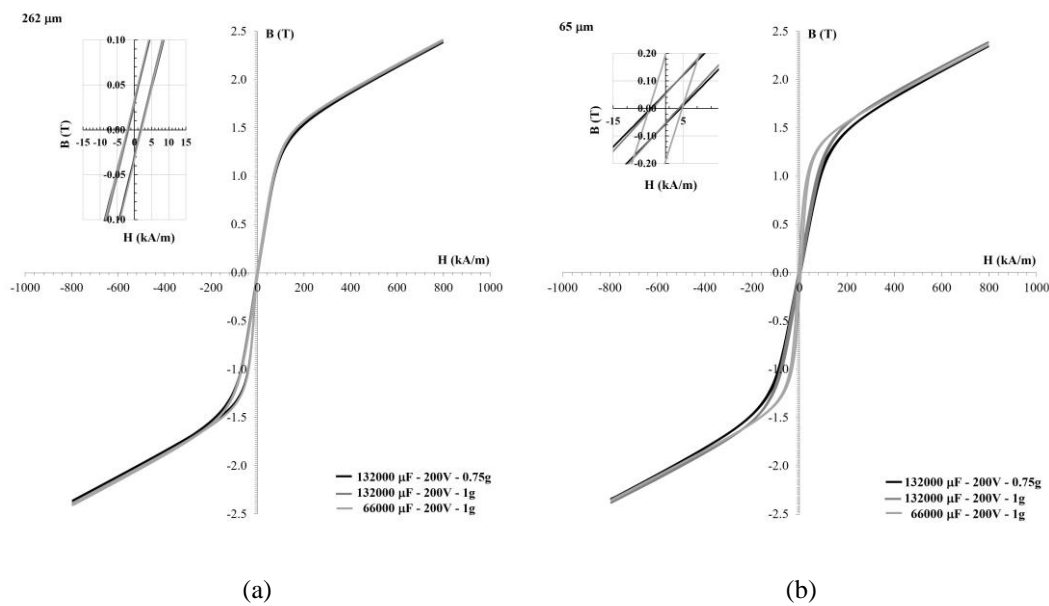
5.4.3.6. Propiedades magnéticas de los compactos fabricados mediante CDEC.

La Figura 5.74 muestra los **ciclos de histéresis de compactos sinterizados** a partir de polvos de 262 y 65 μm , masas iniciales de 0.75 y 1g, y condiciones de sinterización de 200V, y 132000 o 66000 μF .

Tras la descarga, en el caso de los compactos fabricados con partículas grandes, en general se miden valores menores de **coercitividad**, **remanencia** y **saturación magnética** que en los polvos de partida. Por ejemplo, tras la sinterización con 132000 μF - 200V en compactos de 1 g, disminuye la coercitividad de 3415 a 1895 A/m, la remanencia magnética de 0.035 a 0.028 y la de saturación de 1.42 a 1.32. Estos resultados de coercitividad deben ser consecuencia de eliminar gran parte de las fronteras entre partículas, a la vez que eludir un alto incremento del porcentaje de cristalinidad del material, y no provocar un aumento importante del tamaño de los cristales. Pero estos mismos fenómenos, unidos a las tensiones generadas en la sinterización, actúan para disminuir la saturación y remanencia, por un aumento en el acoplamiento magnetoelástico que se traduce en la rotación irreversible de dominios estrechos en la curva de magnetización.

Para los compactos fabricados con polvo de 65 μm no es posible reducir la coercitividad respecto a la del polvo de partida. El aumento incontrolado del porcentaje de fase cristalina, la presencia de cristales con tamaño por encima del valor crítico de 20 nm, las microtensiones y defectos microestructurales más acusados, e incluso la posible aparición de fases perjudiciales como Fe_2B y la Fe_3Si , que actúan fijando los dominios magnéticos, pueden ser las principales causas de este comportamiento tras la sinterización. La coercitividad aumenta de 4008 A/m en el polvo, a valores entre 4122 a 4841 A/m, la remanencia magnética de 0.024, a valores en los compactos entre 0.020 y 0.057, y la saturación magnética varía de 1.38 T a valores en los compactos

entre 1.34 a 1.39 T. Para estos compactos fabricados a partir de partículas finas, la magnetización de saturación aumenta de manera más acusada respecto a los polvos, debido probablemente a la formación de una mayor fracción de fase cristalina, los valores de 177.234 y 167.991 emu/g, correspondientes a los compactos de 0.75 g fabricado con 132000 μF - 200V, y de 1 g con 66000 μF - 200V, resultan los valores extremos medidos, correspondientes a los valores extremos de energía específica suministrada.



Polvo	d (0.5) = 262 μm			d (0.5) = 65 μm		
	H_c (A/m)	B_s, M_s (T, emu/g)	B_r (T)	H_c (A/m)	B_s, M_s (T, emu/g)	B_r (T)
	3415	1.42, 163.81	0.035	4008	1.38, 162.92	0.034
132000 μF - 0.75g	2202.71	1.28, 170.60	0.033	4695.87	1.39, 177.23	0.057
132000 μF - 1g	1894.74	1.32, 170.86	0.028	4122.11	1.34, 172.13	0.052
66000 μF - 1g	2264.78	1.41, 170.77	0.036	4840.70	1.36, 167.99	0.020

Figura 5.74. Ciclo de histéresis de los compactos de 0.75 y 1 g sinterizados a partir de polvo de: (a) 262 μm y (b) 65 μm . Propiedades magnéticas de los polvos y los compactos.

Los resultados siguen lejos de las propiedades magnéticas blandas necesarias para el uso perseguido. Probablemente, como mostraron los resultados de DRX y TEM, la nanocristalización no controlada que se produce tras la molienda de las cintas y la descarga, los defectos y las microtensiones generadas en los compactos, así como la porosidad existente, provocan el endurecimiento magnético del material.

No son sin embargo los valores medidos muy dispares a los de otras investigaciones. Por ejemplo, compactos consolidados por SPS [42] a partir de polvo de Finemet obtenido tras 30 h de aleado mecánico, presentan una magnetización de saturación de 132.3 emu/g (con una coercitividad de 5928.5 A/m), mientras que para los compactos preparados con polvo molidos 120 h, y a causa de una mayor presencia de la fase α -Fe₃Si, aumenta el valor hasta 166.8 emu/g (con una coercitividad de 8689.8 A/m). Además, el refinamiento del grano, y una distribución de los cristales más homogénea al aumentar las horas de molienda, da lugar a una reducción de la anisotropía magnetocristalina, al facilitarse el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos, provocando dicho aumento en la saturación magnética. Los valores de magnetización son similares a los obtenidos en los compactos de Fe₇₈-Si₉-B₁₃ de esta Tesis Doctoral, pero las coercitividades son bastante diferentes, debido principalmente a la presencia de un alto volumen de nanocristales de la fase α -Fe₃Si, que producen un aumento de la magnetoestricción.

También se han consolidado mediante SPS polvos amorfos de composición Fe-Si-B-P-Cu producidos por atomización [43]. Los valores de magnetización de saturación aumentan gradualmente de 148 hasta 161.8 emu/g al aumentar la temperatura de sinterización desde 389 a 439 °C. Este aumento de M_s se produce por el aumento de la fracción de fase cristalina con tamaño de cristales por debajo de 20 nm y una distribución más homogénea de la fase amorfa y cristalina, ya que cuanto más cerca estén los dominios magnéticos más facilidad de intercambio entre dominios y mejores propiedades magnéticas presenta el material. A partir de esta temperatura y hasta 482 °C se produce una leve disminución de M_s hasta alcanzar un valor 154.1 emu/g, debida principalmente al crecimiento de los cristales por encima de los 20 nm y a la precipitación de compuestos de Fe(B,P) que deterioran las propiedades magnéticas al provocar el anclaje de los dominios magnéticos. En cuanto a los valores de H_c , disminuyen desde 217 a 180 A/m al elevar la temperatura de sinterización hasta 439 °C, por la producción de nanocristales en la matriz amorfa menores de 20 nm, en cambio, al aumentar la temperatura desde 439 a 482 °C, se alcanza el valor de 271 A/m, por el crecimiento de los nanocristales por encima de los 20 nm, así como por los defectos que se producen a escala micro y macroscópica, como las tensiones internas y la porosidad remanente tras el proceso de sinterización.

En otro estudio de consolidación mediante SPS [44] de polvos aleados mecánicamente de Fe-Si-B, Fe-Si-B-Cu, Fe-Si-B-Nb y Finemet, se constata un aumento de la permeabilidad magnética y disminución de H_c con el tiempo de molienda, principalmente por la disminución del tamaño de los cristales, la reducción de la anisotropía magnetocristalina y la homogeneidad de la microestructura. En las aleaciones de Fe-Si-B, la magnetización de saturación aumenta y la coercitividad disminuye al aumentar el tiempo de molienda, alcanzándose las mejores propiedades con el polvo molido 90 h y tras ser sinterizados mediante SPS, con valores de 146.1 emu/g y 9024.1 A/m.

La aleación amorfa $Fe_{78}Si_9B_{13}$, además de ser una aleación económicamente viable, posee unas propiedades magnéticas ventajosas para emplearla como material magnético blando, como baja coercitividad y altas permeabilidad, saturación magnética y resistividad. La técnica de sinterización por DEC trata de conseguir que el material amorfo obtenido por *melt spinning* y molienda mecánica, permanezca con la estructura amorfa y propiedades magnéticas favorables después de su consolidación. Se ha constatado tras la molienda mecánica un endurecimiento magnético del polvo con respecto a las tiras, probablemente por las microtensiones generadas y el alto valor de desmagnetización magnética en las partículas más pequeñas. A pesar de ello, los compactos de $Fe_{78}Si_9B_{13}$ obtenidos por DEC obtienen resultados comparables o superiores a los de otros procedimientos de procesado como el SPS.

No obstante, los valores obtenidos de propiedades magnéticas deben mejorarse para poder emplear los materiales consolidados en la fabricación de núcleos de transformadores. Se hace necesario buscar soluciones encaminadas a la mejora de estas propiedades.

Una de las posibles soluciones, comúnmente empleada en este tipo de materiales, es realizar un tratamiento de recocido para inducir una nanocrystalización muy controlada, que no se produzca durante el proceso de consolidación. Si se consiguen nanocristales inferiores a 20 nm uniformemente distribuidos en la matriz amorfa, las propiedades magnéticas blandas mejoran en comparación con la aleación [45,46]. Esta

nanocrystalización debería producirse con tratamientos térmicos del polvo, para posteriormente ser sinterizado mediante DEC, o tal vez en el compacto sinterizado, aunque en este caso la propia sinterización debe mantener una microestructura que no sobrepase ciertos límites que puedan deteriorar las propiedades. Se espera que esta vía, no explorada en esta Tesis Doctoral, pueda ayudar a la mejora de las propiedades de los materiales sinterizados mediante DEC.

Otra solución explorada en alguna investigación ha consistido en realizar la molienda mecánica de los polvos (lo que podría aplicarse también a las tiras) añadiendo compuestos aislantes, con el objetivo de realizar un recubrimiento nanométrico en las partículas para disminuir las pérdidas por corrientes de Foucault [47]. La idea es semejante a la mezcla con polímeros, o al efecto de la matriz amorfa entre los nanocristales que aparecen al tratar térmicamente el material. Los resultados publicados estudian polvo atomizado de la aleación Fe-Si-B con un tamaño medio de partículas de 40 μm , sometidos a molienda mecánica con un 6 % de SiO_2 para crear el recubrimiento. Además, el proceso de sinterización por SPS, barriendo temperaturas de sinterización entre 420- 540 $^{\circ}\text{C}$, hace el efecto del tratamiento de recocido para conseguir la nanocrystalización del compacto y mejorar las propiedades magnéticas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

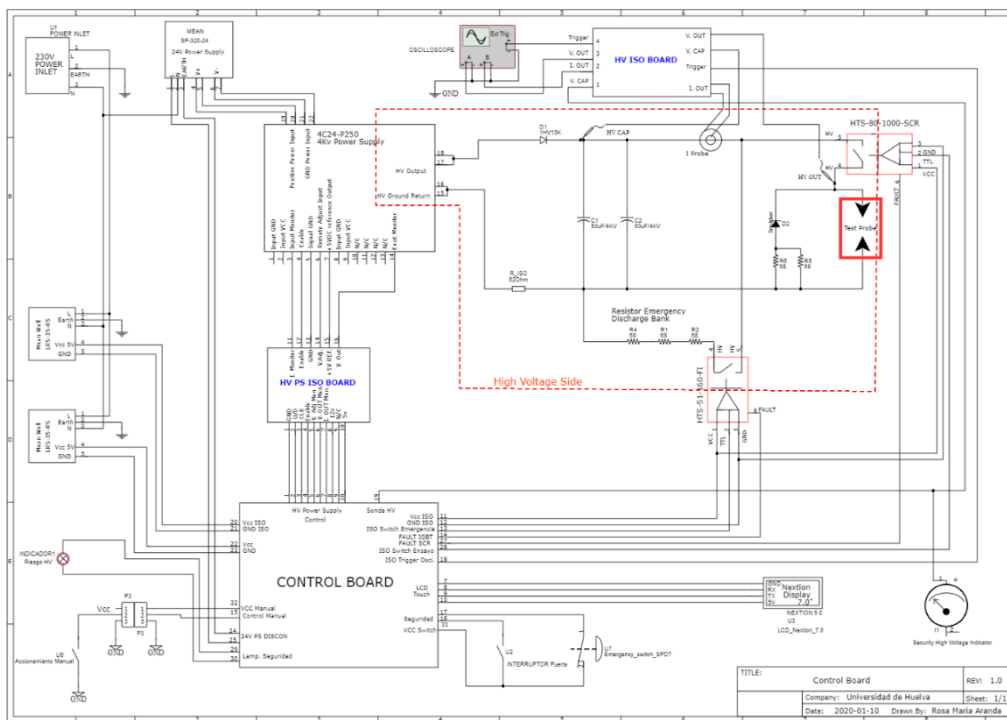
Tabla 5.3. Magnetización de polvos Fe-Si-B recubiertos, bajo campo aplicado de 800 A/m (B_{800}), μ_e a 1 kHz y H_c .

	B_{800} (T)	H_c (A/m)	μ_e
Cinta melt spinning Fe-Si-B	1.56	7.9	6700
Polvo atomizado Fe-Si-B	1.54	2111	590
Fe-Si-B/ SiO_2, 460$^{\circ}\text{C}$, 2 min	1.15	934	45
Fe-Si-B/ SiO_2, 500$^{\circ}\text{C}$, 2 min	1.23	809	48
Fe-Si-B/ SiO_2, 540$^{\circ}\text{C}$, 2 min	1.54	3574	76

Como se observa, los resultados se aproximan a los obtenidos en esta Tesis Doctoral, en el caso de la cinta y los polvos. Además, se observa cómo se consigue un ablandamiento magnético del material con la obtención de nanocristales por debajo de 500 $^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la temperatura aumenta el tamaño de los nanocristales, provocando una pérdida muy significativa de las propiedades magnéticas. Asimismo, la disminución de la saturación magnética se debe principalmente al aumento del tamaño de cristalita y al aumento de la coercitividad durante el proceso de SPS.

Otra de las alternativas operacionales en la técnica de sinterización por DEC consiste en realizar el proceso con un equipo de alto voltaje. Como se detalla en las bases teóricas de esta Tesis Doctoral, el uso de altos voltajes permite sinterizar una amplia variedad de materiales metálicos y resulta más probable el paso de corriente de manera más uniforme a través de todo el compacto, mejorando probablemente la homogeneidad de este. Se espera que esta vía, no explorada en esta Tesis Doctoral, pueda ayudar a la mejora de las propiedades de los materiales sinterizados mediante DEC. Por ello, como parte de los estudios complementarios a los ya realizados, mediante un TFM desarrollado en paralelo a esta Tesis Doctoral, se ha diseñado y fabricado un equipo de descargas de alto voltaje. El equipo cuenta con dos condensadores de 50 μF y un voltaje variable de 0 a 4000 V, lo que permitirá hacer pasar a través del polvo una intensidad de pico entre 10 y 20 veces mayor a la obtenida con el equipo de baja tensión.

El equipo de descarga diseñado parte de una fuente de alimentación de alta tensión, que carga los condensadores a la tensión deseada. Una vez almacenada la energía, se procede a la descarga a través de la columna de polvo por medio de un interruptor de estado sólido. Figura 5.75 muestra el diagrama de bloques de la máquina de descarga de condensadores de alta tensión y el aspecto de algunas partes de esta.



(a)

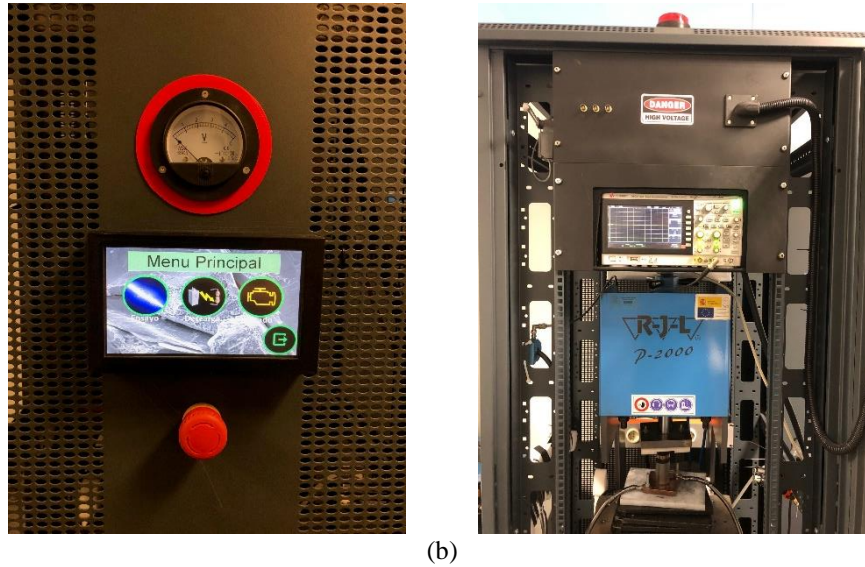


Figura 5.75. (a) Diagrama de bloques de la máquina de descarga de condensadores de alta tensión, y (b) aspecto de esta.

El diseño de la maquina consta de cuatro grandes bloques; **la unidad de control, la unidad de adquisición, la unidad de alta tensión y la unidad de seguridad.**

La **unidad de control** se encarga, a través de una pantalla táctil, de proporcionar al operador toda la información necesaria del estado en tiempo real de la máquina, mostrando mensajes en el caso de avería o alertas de seguridad. Además, se encarga de supervisar en tiempo real el estado de los distintos elementos de seguridad activa, como son los sensores de apertura de la puerta, las setas de seguridad y el estado de los dispositivos de alta tensión. El control de la fuente de alimentación de alta tensión es otra de las tareas asignadas a esta unidad, así como disparar el interruptor de alta tensión que descarga la energía almacenada en el banco de condensadores directamente en la probeta

La **unidad de adquisición** proporciona los valores de voltaje e intensidad que pasan a través de la columna de polvo cuando se activa el interruptor de alta tensión. Para realizar esta operación se ha seleccionado un osciloscopio digital que proporciona una velocidad de exploración de $1 \cdot 10^9$ muestras en cada canal, es decir una muestra cada nanosegundo.

La **unidad de alta tensión**, que se encuentra eléctrica y físicamente aislada del resto de circuitos consta de varios componentes que son manejados y supervisados por la

unidad de control. El elemento de conmutación que hace las veces de interruptor es un dispositivo de estado sólido SCR, capaz de manejar tensiones de 6 kV e intensidades de hasta 45 kA. Para proteger el conjunto de pulsos de voltaje inverso se ha colocado un diodo de conmutación rápida con una resistencia de descarga.

Por último, la **unidad de seguridad** es la más crítica en el diseño de esta máquina, ya que los valores manejados son letales. Se han dispuesto varios elementos de seguridad tanto pasivos como activos. La unidad de control, que monitoriza en tiempo real la integridad de la máquina, permite la apertura de la maquina y la manipulación de los elementos integrados en el rack donde se encuentra la probeta, siempre que en el banco de condensadores no exista ningún voltaje. En el momento que el operador intenta cargar el banco de condensadores a cualquier voltaje, el software se configura en modo protección, y hasta que la puerta del rack no esté cerrada y la seta de seguridad liberada no comenzará la operación. En este momento se encenderá una luz flash en la parte frontal del rack indicando que existe carga en los condensadores.

Una vez iniciado el proceso de carga del banco de condensadores, si en cualquier momento la puerta es abierta o la seta de seguridad pulsada, el sistema inhabilita los elementos de alta tensión y descarga los condensadores en un banco de resistencias. En el caso de una interrupción del suministro eléctrico en la máquina, como elemento de seguridad adicional se integra un voltímetro analógico en el frontal de la puerta del rack, que indica el voltaje en el banco de condensadores.

5.5. REFERENCIAS

- [1] X. Sun, A. Cabral-Prieto, M.J. Yacaman, J. Reyes-Gasga, R. Hernandez-Reyes, A. Morales, W. Sun, Nanocrystallization behavior and magnetic properties of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ ribbons, *Physica B Condens Matter*, vol. 291, no. 1, pp. 173–179, 2000.
- [2] N. Eliaz, D. Eliezer, Hydrogen effects on an amorphous Fe-Si-B alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, no. 10, pp. 2517–2526, 2000.
- [3] T. Naohara, Aging behavior of the microstructure and soft magnetic properties in amorphous Fe-Si-B-Nb alloys, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 7926 – 7930, 1996.
- [4] W.M. Wang, S.F. Jin, J.T. Zhang, T. Huang, L. Wang, X.F. Bian, Microstructure evolution in the rapidly quenched Fe₇₈Si₉B₁₃ ribbons, *Physica B Condens Matter*, vol. 404, no. 20, pp. 3413–3416, 2009.
- [5] H.Y. Tong, J.T. Wang, B.Z. Ding, H.G. Jiang, K. Lu, The structure and properties of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy, *J. Non Cryst. Solids*, vol. 150, no. 1, pp. 444–447, 1992.
- [6] C.F. Chang, J. Marti, Crystallization of the metallic glass Fe₈₀B₁₂Si₈, *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 8, pp. 2297 – 2304, 1983.
- [7] J.C. Rawers, R.A. McCune, A. Adams, Crystallization of amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 958 – 960, 1988.
- [8] S.U. Jen, C.Y. Lee, Crystallization in amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉, *J Magn Magn Mater*, vol. 89, no. 1, pp. 214–220, 1990.
- [9] S.U. Jen, Isothermal crystallization of amorphous Fe₇₈B₁₃Si₉, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 133, pp. 479–481, 1991.
- [10] J.Y. Bang, R.Y. Lee, Crystallization of the metallic glass Fe₇₈B₁₃Si₉, *J Mater Sci*, vol. 26, no. 18, pp. 4961 – 4965, 1991.
- [11] T. Kulik, M. Kopcewicz, Effect of quenching rate on magnetic properties and local magnetic anisotropy in Fe₇₈Si₉B₁₃ glass, *J Magn Magn Mater*, vol. 215–216, pp. 455–458, 2000.
- [12] T. Kulik, J. Latuszkiewicz, H. Matyja, Effect of ribbon dimensions on the magnetic properties of metallic glasses, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 133, pp. 236–240, 1991.
- [13] Z.H. Sheng, J. Pang, X. Wang, K. Wen, L.Y. Guo, K.B. Kim, W.M. Wang, Anisotropic magnetization improvement in Fe₇₈Si₉B₁₃ glass with direct current heating, *J Non Cryst Solids*, vol. 448, pp. 83–88, 2016.
- [14] H. Gao, Z. Li, S. Zhou, The improvement of surface quality and thickness stability of Fe₇₈Si₉B₁₃ melt-spun ribbons by melt overheating, *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 29, pp. 556–560, 2019.
- [15] M. Pękała, M. Jachimowicz, V.I. Fadeeva, H. Matyja, A. Grabias, Magnetic and structural studies of ball milled Fe₇₈B₁₃Si₉, *J Non Cryst Solids*, vol. 287, no. 1, pp. 380–384, 2001.
- [16] H.H. Liebermann, J. Marti, R.J. Martis, C.P. Wong, The effect of microstructure on properties and behaviors of annealed Fe₇₈B₁₃Si₉ amorphous alloy ribbon, *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, no. 1, pp. 63 – 70, 1989.
- [17] C. Zhang, Z. Zhang, Z. Qi, Y. Qi, J. Zhang, X. Bian, Ball milling induced abnormal crystallization behavior of an amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy, *J Non Cryst Solids*, vol. 354, no. 32, pp. 3812–3816, 2008.
- [18] R. Schulz, M. L. Trudeau, D. Dussault, A. Van Neste, L. Dignard-Bailey, Structural and magnetic properties of nanocrystalline FeSiB alloys produced by mechanical crystallization, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 179–180, pp. 516–520, 1994.
- [19] H. Xu, K.Y. He, Y.Q. Qiu, Z.J. Wang, W. Feng, Y.D. Dong, X.S. Xiao, Q. Wang, Intense milling nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉: a soft magnetic material in powdered form, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 286, no. 1, pp. 197–200, 2000.

- [20] F.Q. Guo, K. Lu, Ball-milling-induced crystallization and ball-milling effect on thermal crystallization kinetics in an amorphous FeMoSiB alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, no. 5, pp. 1123–1131, 1997.
- [21] T. Gheiratmand, H.R.M. Hosseini, Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements, *J Magn Magn Mater*, vol. 408, pp. 177–192, 2016.
- [22] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini, P. Davami, M. Gjoka, M. Song, The effect of mechanical milling on the soft magnetic properties of amorphous FINEMET alloy, *J Magn Magn Mater*, vol. 381, pp. 322–327, 2015.
- [23] H.R. Pak, J. Chu, R.J. Deangelis, K. Okazaki, Phase transitions in mechanically comminuted Fe₇₈B₁₃Si₉ amorphous ribbon, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 118, pp. 147–153, 1989.
- [24] O.T. Inal, A. Scherer, E.G. Reineke, M.J. Borden, Characterization of crystallization in amorphous 2605 SC alloy, *Thin Solid Films*, vol. 119, no. 4, pp. 395–412, 1984.
- [25] X.Y. Cui, S.P. Ringer, G. Wang, Z.H. Stachurski, What should the density of amorphous solids be?, *J Chem Phys.*, vol. 151, art.194506, 2019.
- [26] Metglas[®], Inc., en <https://metglas.com/>, fecha de acceso 1 julio 2023.
- [27] R. Nowosielski, J.J. Wysocki, I. Wnuk, P. Sakiewicz, P. Gramatyka, Ferromagnetic properties of polymer nanocomposites containing Fe₇₈Si₉B₁₃ powder particles, 13th International Scientific Conference on Achievements in Mechanical and Materials Engineering, 16-19 May 2005 Poland, pp. 493–496.
- [28] W. Lu, B. Yan, R. Tang, Bulk metglas, finemet and nanoperm soft magnetic alloys prepared by ultra-high-pressure consolidation, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 425, pp. 406–410, 2006.
- [29] A.H. Taghvaei, M. Stoica, M.S. Khoshkhou, J. Thomas, G. Vaughan, K. Janghorban, J. Eckert, Microstructure and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline Co₄₀Fe₂₂Ta₈B₃₀ alloy produced by mechanical alloying, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, pp. 1214–1224, 2012.
- [30] Z.H. Lin, D.S. Dai, A theory of internal stress field and configuration of magnetic domain in amorphous ribbons, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 31-34, pp. 1540–1542, 1983
- [31] M. Tejedor, J.A. Garcia, J. Carrizo, L. Elbaile, Mechanical determination of internal stresses in as-quenched magnetic amorphous metallic ribbons, *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 2337–2340, 1997.
- [32] R. Pawellek, M. Fahnle, Continuum theory of internal stresses in amorphous metals, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 1, pp. 7257–7266, 1989.
- [33] S. Armyanov, S. Vitkova, O. Blajiev, Internal stress and magnetic properties of electrodeposited amorphous Fe-P alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, pp. 185–191, 1997.
- [34] J. Zbrozczyk, W. Ciurzynska, B. Wysocki, S. Szymura, J. Swierczek, J. Rasek, M. Baran, K. Narita, Magnetic properties of amorphous ribbons after surface and heat treatment, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 112, pp. 313–314, 1992.
- [35] M.C. Ri, D.W. Ding, B.A. Sun, J.Q. Wang, X.S. Zhu, B.B. Wang, T.L. Wang, Q.Q. Qiu, L.S. Huo, W.H. Wang, Stress effects on magnetic property of Fe-based metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 495, pp. 54–58, 2018.
- [36] R. Nowosielski, L.A. Dobrzanski, P. Gramatyka, S. Griner, J. Konieczny, Magnetic properties of high-energy milled Fe₇₈Si₁₃B₉ nanocrystalline powders and powder-based nanocomposites, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 157–158, pp. 755–760, 2004.
- [37] G. Herzer, Soft magnetic nanocrystalline materials, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, no. 10/11, pp. 1741–1756, 1995.
- [38] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, P. Urban, A one-dimensional model of the electrical resistance sintering process, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, pp. 963–980, 2015.
- [39] S. Sovizi, M.E. Seraji, The densification behavior of metals and alloys during spark plasma sintering: A mini-review, *Science of Sintering*, vol. 51, pp. 135–152, 2019.

- [40] S.Y. Chang, Y.W. Cheon, Y.H. Yoon, Y.H. Kim, J.Y. Kim, Y.K. Lee, W.H. Lee, Self-consolidation mechanism of Ti₅Si₃ compact obtained by electro-discharge-sintering directly from physically blended Ti-37.5 at.% Si powder mixture. *Arch. Met. Mater.*, vol. 62, pp. 1299–1302, 2017.
- [41] J.Y. Cho, G.A. Song, H.S. Choi, Y.H. Kim, T.S. Kim, M.H. Lee, H.S. Lee, H.J. Kim, J.K. Lee, E. Fleury, Y. Seo, K.B. Kim, Necking mechanisms on porous metallic glass and W compacts using electro-discharge sintering, *J Alloys Compd*, vol. 536, pp. S78–S82, 2012.
- [42] T. Larimian, V. Chaudhary, M. U. F. Khan, R. V Ramanujan, R. K. Gupta, and T. Borkar, Spark plasma sintering of Fe–Si–B–Cu–Nb / Finemet based alloys, *Intermetallics (Barking)*, vol. 129, p. 107–135, 2021.
- [43] D. W. Zhang, Y. Zhang, Y. F. Cai, B. W. Zang, F. Zhao, Y. C. Wang, R. Umetsu, Z. Z. Li, X. Tong, J. T. Huo, S. L. Che, J.Q. Wang, Magnetic properties evaluation of Fe-based amorphous alloys synthesized via spark plasma sintering, *J Non Cryst Solids*, vol. 613, p. 122–373, 2023.
- [44] T. Larimian, V. Chaudhary, J. Christudasjustus, R. V Ramanujan, R. Gupta, T. Borkar, Bulk-nano spark plasma sintered Fe-Si-B-Cu-Nb based magnetic alloys, *Intermetallics (Barking)*, vol. 124, p. 106–869, 2020.
- [45] S. Tumanski, Handbook of magnetic measurements, CRC Press, Poland, 2011.
- [46] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic materials, *J Magn Magn Mater*, vol. 112, vol. 1, pp. 258–262, 1992.
- [47] L. Yan, B. Yan, and Y. Jian, Fabrication of Fe-Si-B based amorphous powder cores by spark plasma sintered and their magnetic properties, *Materials*, vol. 15, 2022.



Capítulo 6
CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha perseguido el objetivo de consolidar polvos metálicos amorfos de composición $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$ con una técnica que permita mantener una microestructura amorfa o nanocristalina. De este modo, se podrían obtener piezas con la geometría impuesta por la matriz de sinterización, a la vez que obtener unas propiedades que permitan el uso de dichas piezas como materiales magnéticos blandos, como por ejemplo en núcleos de transformadores.

La principal hipótesis de partida de todo el estudio desarrollado ha sido suponer que el empleo de una técnica de consolidación lo suficientemente rápida, como la sinterización por DEC, permitiría no alterar de manera notable la microestructura de partida de los polvos a sinterizar. Además, el material consolidado debería presentar la suficiente resistencia mecánica, y unas propiedades magnéticas que permitiesen su uso como material magnético blando.

A la vista de estos objetivos pueden destacarse durante el desarrollo de la Tesis Doctoral los siguientes hitos, que a su vez pueden considerarse como las conclusiones de este trabajo.

1. Se ha puesto a punto el empleo de un equipo de *melt spinning* para obtener cintas de material amorfo. En particular, se ha experimentado con la obtención de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{-Si}_9\text{-B}_{13}$. Para ello, se ha partido de polvos elementales de Fe, Si y B, que han sido fundidos en un horno de arco, y amorfizados en el equipo de *melt spinning* empleando los siguientes parámetros representativos de todos los estudiados: temperatura de eyección en torno a los 1200 °C, sobrepresión de eyección de 200 mbar, velocidad de rotación de la rueda de 28 m/s, y distancia *crucible* - rueda de 0.4 mm.

Con el proceso descrito se obtienen cintas completamente amorfas de espesor en torno a las 23 μm , con un rendimiento del material empleado superior al 90%.

2. Se han probado distintos métodos para convertir las cintas en polvo. El método que ha resultado más efectivo ha consistido en cortar las cintas manualmente y mediante un molino de cuchillas. La fracción menor y mayor de 0.5 mm obtenida ha sido entonces molida mecánicamente en distintos tipos de molinos, resultando el más efectivo el molino vibratorio de aros. Se ha empleado una velocidad de rotación de

700 rpm, y tiempos de molienda entre 10 y 150 min, siendo siempre necesario realizar paradas cada 10 min para evitar el sobrecalentamiento del material.

Con el proceso descrito se obtienen polvos de entre 278 y 26 μm de tamaño medio, con morfología de lascas para los polvos molidos menos tiempo y de polvos equiaxiales y superficie irregular para los tiempos mayores. El rendimiento del proceso es prácticamente del 100%, y la microestructura resultante varía entre amorfa con una fracción muy baja de nanocristales con tamaño medio menores de 10 nm, para los tiempos de molienda menores, hasta nanocristalina con tamaño de nanocristales del orden de los 40 nm para los tiempos de molienda mayores.

3. Se han logrado sinterizar polvos metálicos mediante el empleo de un equipo de soldadura de pernos adaptado. La puesta a punto del equipo de DEC se ha realizado con polvos de Fe, y dada su alta conductividad ha sido necesario realizar hasta 50 descargas con la máxima energía del equipo para lograr una sinterización aceptable. Se ha comprobado la formación de uniones entre las partículas y la reducción de la porosidad de la masa de polvos, desde un valor de partida del 30% hasta valores finales del orden del 10%. Los compactos con porosidad inicial de 0.3 densifican hasta 0.2 logrando una microdureza de 51 HV_{10} tras 50 descargas mientras que los compactos con porosidad inicial de 0.2 mantienen su porosidad logrando aumentar la microdureza hasta 70 HV_{10} tras 50 descargas. En compactos con porosidad inicial menores de 0.2 no es posible su consolidación debido a que el material se comporta como un buen conductor eléctrico, la presión de compactación ejercida hace que las partículas de polvo tengan numerosos y buenos contactos metal – metal, haciendo que el material se comporte como un conductor de corriente eléctrica con bajo efecto Joule.

4. Una vez puesto a punto, el equipo de sinterización se ha empleado para la sinterización del polvo de Fe-Si-B. La alta resistividad de este polvo hace que se genere mayor energía térmica durante las descargas, siendo suficiente una sola descarga para su sinterización. No obstante, los resultados no son los mismos si se emplean polvos de distinta granulometría y morfología provenientes de la molienda de las cintas. Se ha comprobado que, a pesar de la rapidez del proceso, la energía generada afecta parcialmente a la microestructura de los polvos, incrementando ligeramente el grado de cristalinidad de estos. Los polvos de mayor tamaño resultan más difíciles de consolidar si se atiende a la homogeneidad de los compactos obtenidos, observándose cierta falta de consolidación en la parte inferior central de la probeta. Con polvos de

tamaño algo menor se puede evitar este efecto, pero su mayor grado de cristalinidad inicial provoca un compacto con un menor control de la microestructura obtenida. Podría considerarse que los mejores resultados en cuanto a sinterización se obtienen partiendo de un polvo de 65 μm , consolidado con los dos condensadores del equipo cargados a 200 V. En este caso se reduce la porosidad desde una porosidad de golpeo en los polvos del 30% hasta valores en torno al 1%, y se obtiene una microestructura bastante homogénea, con una matriz amorfa en la que llega a cristalizar un 30% en volumen de cristales de unos 20 μm de tamaño medio. En cuanto a propiedades mecánicas y magnéticas los compactos con mejores resultados se obtienen partiendo de un polvo de 262 μm . En estos compactos la porosidad se reduce hasta un valor en torno al 10%, y se obtiene una matriz amorfa en la que llega a cristalizar un 6% en volumen de cristales de unos 10 μm de tamaño medio

5. Los compactos obtenidos resultan bien consolidados, con microdurezas de hasta 1000 HV_1 en los compactos partiendo de un polvo de 65 μm y hasta 1100 HV_1 en los compactos partiendo de un polvo de 262 μm , consecuencia del carácter amorfo de la matriz y la presencia de pequeños nanocristales (microdureza del fundido de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ cristalino 720 HV_1). En cuanto a las propiedades magnéticas, se han medido valores que no son satisfactorios para las aplicaciones deseadas, aunque comparables a los obtenidos con técnicas semejantes a la empleada. El problema parece provenir principalmente de las propiedades magnéticas que tienen los polvos molidos, y que, aunque se pueden llegar a mejorar con la consolidación, no llegan a los valores deseados. Se logran compactos con coercitividades del orden de los 1800 A/m, muy alejadas de los valores que tenían las tiras iniciales, de unos 20 A/m, aunque algo mejores que los polvos de partida, en el entorno de los 3000 A/m.

6. Los resultados obtenidos obligan a plantear vías de mejora, no en el proceso de sinterización, que ha resultado satisfactorio, sino en la obtención de un material con propiedades magnéticas mejores. En este sentido, se cree que la realización de la molienda de las cintas a bajas temperaturas podría ayudar a obtener unos polvos con una microestructura más controlada en cuanto a su carácter amorfo, sobre todo para las moliendas de mayor duración.

Se plantea también la opción de introducir una etapa intermedia de recocido de los polvos. Este tratamiento, realizado a temperaturas por debajo del comienzo de la cristalización puede ayudar a la eliminación de microtensiones y defectos

microestructurales, lo que redundaría en un beneficio de las propiedades magnéticas. Podría incluso realizarse el tratamiento térmico a temperaturas en las que la cristalización comience, de manera muy controlada, fomentando la formación de pequeños nanocristales distribuidos homogéneamente en la matriz amorfa, lo que de nuevo redundaría en la mejora de las propiedades magnéticas de los polvos.

Por último, el proceso de consolidación debe mejorarse para lograr una distribución más homogénea de la energía térmica generada. En este sentido, el empleo de un equipo de descargas de alto voltaje permitirá la creación de más vías de paso de corriente a través de la masa de polvo, permitiendo una cristalización más controlada en todo el compacto, o en caso de partir de polvos parcialmente cristalizados mediante el tratamiento de recocido, de un control mayor del crecimiento de los cristales ya existentes.

