

# Capítulo 1

## Bases Teóricas

# 1 Magnetismo

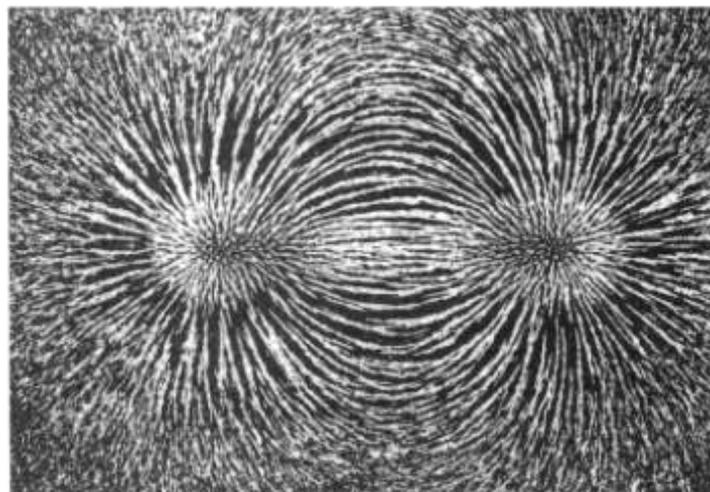
## 1.1 Introducción

El magnetismo, conocido desde hace miles de años, es el fenómeno por el cual los materiales muestran una fuerza atractiva o repulsiva o influyen en otros materiales. Los principios y mecanismos que explican el fenómeno magnético son complejos y sutiles, y su entendimiento se retrasó hasta tiempos relativamente recientes. Muchos de nuestros dispositivos modernos cuentan con materiales magnéticos: generadores eléctricos y transformadores, motores eléctricos, radio y TV, teléfonos, ordenadores y componentes de sistemas de reproducción de sonido y video. El hierro, algunos aceros y la magnetita son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas. No tan familiar, sin embargo, es el hecho de que todas las sustancias se ven influidas en mayor o menor grado, por la presencia de un campo magnético.

## 1.2 Conceptos básicos

### 1.2.1 Campos Magnéticos

La presencia de un campo magnético rodeando una barra imanada de hierro se puede observar por la dispersión de pequeñas partículas de hierro espolvoreadas sobre un papel colocado encima de dicha barra.



**Figura 2.1. Forma del campo magnético formado por partículas magnéticas espolvoreadas sobre una superficie afectada por una barra imanada.**

La figura generada por dichas partículas muestra que la barra imanada tiene dos polos magnéticos y las líneas del campo magnético salen de un polo y entran en el otro (fig. 2.1.). En general, el magnetismo presenta una naturaleza dipolar; siempre hay dos polos magnéticos o centros del campo magnético, separados una distancia determinada.

Los campos magnéticos también son producidos por conductores portadores de corriente. La figura 2.2 muestra la formación de un campo magnético alrededor de una larga bobina de hilo de cobre, llamada solenoide, cuya longitud es mayor que su radio.

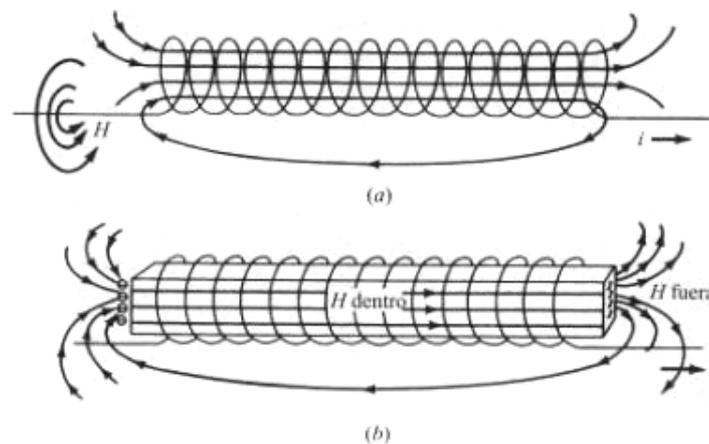


Figura 2.2. Solenoide con y sin barra imanada en su interior

Para un solenoide de  $N$  vueltas y longitud  $L$ , la intensidad del campo magnético  $H$  es:

$$H = \frac{0.4 \cdot \pi \cdot n \cdot i}{L}$$

**i. n: número de vueltas.**

$i$ : corriente.

$L$ : longitud del alambre.

Las unidades de  $H$  en el S.I. son Amperios/metro (A/m)

### 1.2.2 Inducción Magnética

Si se coloca una barra de hierro dentro del solenoide recorrido por una corriente eléctrica, se obtiene que el campo magnético exterior al solenoide se amplifica, (ver figura 2.2). Este aumento se debe a que el campo generado por el solenoide se suma al magnético que añade la barra imanada. El campo magnético resultante se suele denominar *inducción magnética* se designa por **B**.

El momento magnético inducido en la barra por unidad de volumen se denomina *imanación* y se designa por **M**. Así pues, matemáticamente:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío, de valor  $4\pi \cdot 10^{-7}$ .

En la tabla 2.1 se resumen las unidades en el SI de las magnitudes mencionadas.

Magnitud	Unidades SI
B (inducción magnética)	Tesla (T)
H (campo aplicado)	Amperio/Metro (A/m)
M (imanación)	Amperio/Metro (A/m)

Tabla 2.1. Magnitudes magnéticas y sus unidades

### 1.2.3 Permeabilidad magnética

La relación entre los módulos de los vectores B y H se denominan *permeabilidad del material* ( $\mu$ ), esto es,

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Se puede definir entonces la *permeabilidad magnética relativa*  $\mu_r$  como el cociente:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

### 1.2.4 Susceptibilidad magnética

En muchos materiales sucede que la imanación del material es proporcional al campo aplicado. El factor de proporcionalidad recibe el nombre de *susceptibilidad magnética* ( $\chi_m$ ), esto es,

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

Puesto que  $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$ , es fácil comprobar que  $\mu_r = (1 + \chi_m)$ .

### 1.3 Tipos de magnetismo

Los campos magnéticos se originan por el movimiento de cargas eléctricas. Cuando los electrones se mueven por un hilo conductor se genera un campo magnético alrededor del hilo.

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con electrones individuales. Cada electrón en un átomo tiene momentos magnéticos provenientes de dos fuentes. Una está relacionada con su movimiento orbital alrededor del núcleo. Un electrón se puede considerar como un pequeño circuito cerrado de corriente que genera un momento magnético a lo largo de su eje de rotación (fig. 2.3)

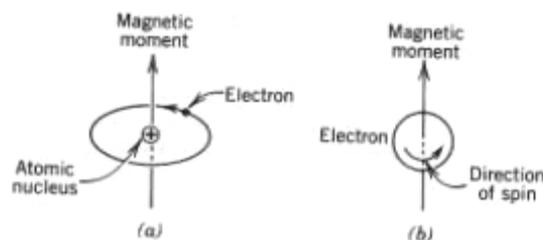


Figura 2.3. Los dos mecanismos a los que el electrón debe su campo magnético

Cada electrón además se puede considerar rotando alrededor de su eje (espín); esto engendra otro momento magnético dirigido a lo largo de su eje de rotación y puede estar hacia arriba ó hacia abajo, según sea la dirección de rotación del electrón. El valor mínimo del momento magnético se denomina *magnetón de*

*Bohr*,  $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ . En una capa atómica llena, los electrones están emparejados con electrones de espín opuesto, proporcionando un momento magnético neto nulo. Por esta razón, los materiales compuestos de átomos que tienen sus orbitales o capas totalmente llenas, no son capaces de ser permanentemente magnetizados. A esta familia pertenecen los gases inertes así como algunos materiales iónicos.

Los tipos de magnetismo incluyen *diamagnetismo*, *paramagnetismo* y *ferromagnetismo*. Además el *antiferromagnetismo* y el *ferrimagnetismo* se consideran subclases de ferromagnetismo. Todos los materiales exhiben al menos uno de estos tipos y el comportamiento depende de la respuesta del electrón y los dipolos magnéticos atómicos a la aplicación de un campo magnético aplicado externamente.

### 1.3.1 Diamagnetismo

Es una forma muy débil de magnetismo que es no permanente y persiste sólo mientras se aplique un campo externo. Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado. (figura 2.4) La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en dirección opuesta al campo aplicado. Por ello, la permeabilidad relativa ( $\mu_r$ ) es menor que la unidad (sólo muy ligeramente), o sea que la magnitud del campo magnético B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. El diamagnetismo produce una susceptibilidad magnética negativa muy débil, del orden de  $\chi_m = 10^{-6}$ . Cuando un material diamagnético se coloca entre polos de un electroimán fuerte, es atraído hacia las regiones donde el campo es débil.

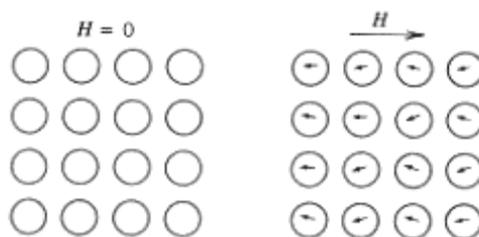


Figura 2.4. Esquema de los dipolos en un material diamagnético

La figura 2.4 ilustra esquemáticamente las configuraciones del dipolo magnético atómico para un material diamagnético con y sin campo externo; aquí las flechas representan momentos dipolares atómicos inducidos.

El diamagnetismo se encuentra en todos los materiales, pero sólo puede observarse cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes. Esta forma de magnetismo no tiene mucha importancia práctica.

### 1.3.2 Paramagnetismo

Para algunos materiales sólidos cada átomo posee un momento dipolar permanente, en virtud de la cancelación incompleta del espín electrónico y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético externo, las orientaciones de esos momentos magnéticos son aleatorias (figura 2.5), de modo que una muestra del material no posee magnetización macroscópica neta. Esos dipolos atómicos son libres para rotar por la acción de un campo magnético externo y cuando se alinean en una dirección preferencial, por la presencia de un campo magnético, resulta el paramagnetismo.

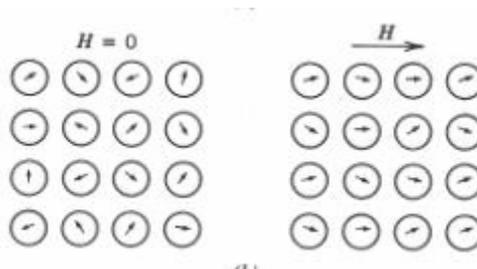


Fig. 2.5. Esquema de los dipolos magnéticos en un material paramagnético

Estos dipolos magnéticos actúan individualmente sin interacción mutua. Como los dipolos se alinean con el campo externo, este se amplifica, dando lugar a una permeabilidad relativa ( $\mu_r$ ) mayor que la unidad y una relativamente pequeña, pero positiva, susceptibilidad magnética. El efecto del paramagnetismo desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado.

### 1.3.3 Ferromagnetismo

Ciertos materiales poseen un momento magnético permanente en ausencia de un campo externo y manifiestan magnetizaciones muy elevadas y permanentes.

Éstas son las características del ferromagnetismo, mostrado por algunos metales de transición como Fe, Co y Ni y algunos elementos de tierras raras tales como el gadolinio (Gd).

En una muestra sólida de Fe, Co o Ni, a temperatura ambiente, los espines de los electrones 3d de átomos adyacentes se alinean en una dirección paralela, por un fenómeno denominado *imanación espontánea*. Esta alineación paralela de dipolos magnéticos atómicos ocurre sólo en regiones microscópicas llamadas *dominios magnéticos* (figura 2.6).

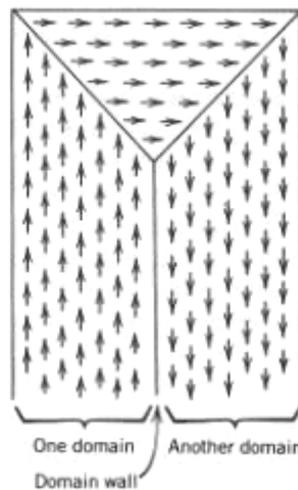


Fig. 2.6. Esquema de los dominios magnéticos en un material ferromagnético

Si los dominios están aleatoriamente orientados, entonces no se observa imanación neta en una muestra. En una muestra ferromagnética, los dominios adyacentes están separados por bordes de dominios o paredes a través de las cuales cambia gradualmente la dirección de la magnetización.

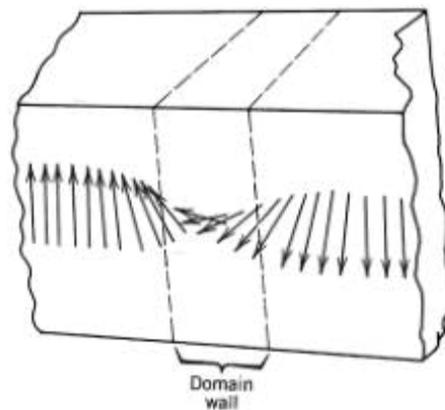


Fig. 2.7. Forma como varían de dirección los dominios en un material ferromagnético en sus límites o paredes

Dado que los dominios son microscópicos, en una muestra macroscópica habrá un gran número de dominios y puede haber diferentes orientaciones de magnetización. La magnitud de la magnetización para el sólido completo, es el vector suma de las magnetizaciones de todos los dominios, siendo la contribución de cada dominio acorde a su fracción en volumen. Para las muestras no magnetizadas el vector suma ponderado de las magnetizaciones de todos los dominios vale cero.

En los materiales ferromagnéticos la inducción se ve notoriamente incrementada con la intensidad del campo aplicado. La gráfica del *ciclo de histéresis* muestra la relación entre  $H$  y  $B$  para el material ferromagnético sometido a un campo  $H$  que varía en magnitud y sentido.

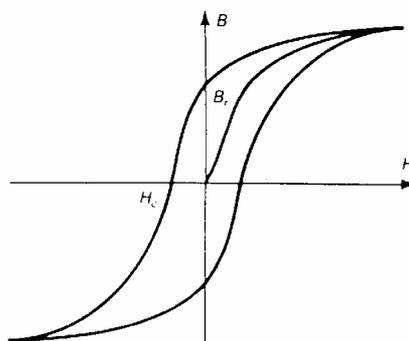


Fig.2.8. Representación esquemática de la curva de histéresis de un material magnéticamente blando.  $B$ : Campo magnético, (G);  $H$ : Intensidad magnética, (Oe);  $B_r$ : campo magnético residual, (G);  $H_c$ : Intensidad magnética coercitiva, (Oe)

En un proceso de magnetización, partimos de una muestra que se encuentra desmagnetizada, con  $B=0$  en ausencia de campo. La aplicación inicial del campo genera un ligero aumento en el campo magnético o inducción. Sin embargo un pequeño aumento del campo, genera un pronunciado aumento de la inducción con un mayor aumento de la intensidad del campo. Entonces, el campo inducido alcanza el valor de la saturación,  $B_s$ . En este momento los dominios, por medio de rotaciones, se orientan con respecto al campo  $H$ . Gran parte de esta inducción se mantiene tras la desaparición del campo; la inducción cae hasta un valor no nulo, llamado *inducción remanente*  $B_r$ , para un campo magnético  $H=0$ . Para eliminar esta inducción remanente, el campo debe ser invertido. Así  $B$  se reduce a cero cuando se alcanza un valor  $H_c$ , llamado *campo coercitivo*. Al continuar aumentando la magnitud del campo invertido, el material puede saturarse de nuevo ( $-B_s$ ) y aparece una inducción remanente cuando el campo es eliminado. Este camino reversible puede ser recorrido continuamente mientras el campo aumente y disminuya cíclicamente entre los extremos indicados.

El área encerrada por la curva de Histéresis está relacionada con el gasto de energía necesario para completar el ciclo. En relación a este coste energético (relacionado con la forma de la curva) se establece la dureza magnética de un material.

- **Materiales ferromagnéticos blandos**

Un material magnético blando es aquél que posee una gran facilidad para magnetizarse y desmagnetizarse. Este tipo de material tiene un ciclo de Histéresis estrecho, determinado por pequeñas intensidades magnéticas coercitivas ( $H_c$ ) y una permeabilidad magnética ( $\mu$ ) inicial alta (figura 2.9).

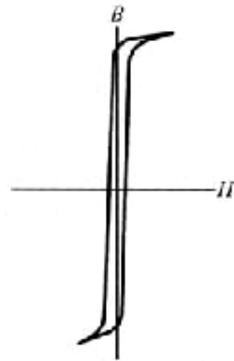


Fig. 2.9. Ciclo de Histéresis de un material ferromagnético blando

Un material con estas características alcanza la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño y con pérdidas de energía pequeñas.

Un material blando puede tener pérdidas de energía debidas a la histéresis y por acción de corrientes parásitas. En el primer caso, los valores de susceptibilidad y la coercitividad que determinan la curva de histéresis son sensibles a la estructura del material. Así, los defectos estructurales (partículas de una fase no magnética, poros en el material) disminuyen el movimiento de las paredes del dominio y aumentan por tanto la coercitividad.

Por otra parte, las pérdidas de energía debidas a corrientes parásitas o de Foucault se dan al inducirse corrientes eléctricas en el material magnético, por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo. Para evitar en lo posible estas pérdidas se debe incrementar la resistividad eléctrica del material.

- **Materiales ferromagnéticos duros**

Este grupo de materiales destacan entre el resto por tener una gran resistencia a la desmagnetización, por lo que son utilizados como imanes permanentes. Sus características son un campo remanente ( $B_r$ ), coercitividad ( $H_c$ ) y saturación magnética altos que hace que dan lugar a un ciclo de histéresis ancho y alto (figura 2.10).

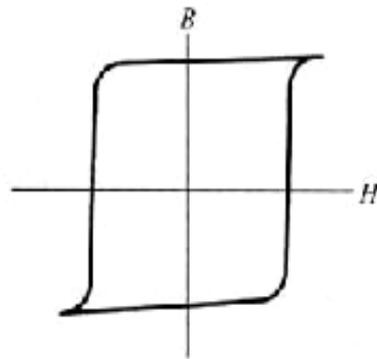


Fig. 2.10. Ciclo de Histéresis de un material ferromagnético duro.

Estos materiales se magnetizan mediante la aplicación de un campo magnético que consiga orientar los dominios magnéticos en la misma dirección que el campo. De esta forma, el material adquirirá energía del campo que será convertida en energía potencial. La curva de desmagnetización viene dada por la representación del ciclo de histéresis en el segundo cuadrante.

La figura 2.11 muestra parte de la curva de histéresis, además de la curva de desmagnetización desde el campo magnético residual,  $B_r$ , hasta la fuerza coercitiva,  $H_c$ , para un imán permanente.

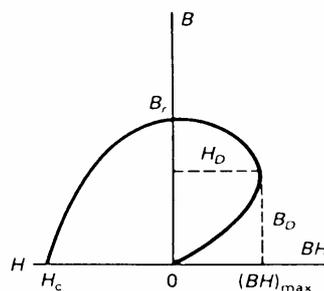


Fig. 2.11. Representación esquemática de la curva de desmagnetización de un imán permanente. B: Campo magnético, (G); H: Intensidad magnética, (Oe);  $B_r$ : campo magnético residual, (G);  $H_c$ : Intensidad magnética coercitiva, (Oe); BH: Producto energía, (GOe);  $B_d$ : campo residual de desmagnetización;  $H_d$ : Intensidad coercitiva de desmagnetización

Además de los parámetros  $B_r$  y  $H_c$ , el denominado *producto energía* ( $=B \cdot H$ ) es importante para los imanes permanentes. En la figura 2.11, el valor de ese producto-energía se representa en función del campo magnético; alcanza un máximo en un valor específico del campo magnético.

La energía potencial magnética de un material se mide como este producto energía que se representa como el área encerrada por el mayor rectángulo que puede ser inscrito en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis del material.[i]

## 1.4 Virtudes magnéticas de metales amorfizados

### 1.4.1 Materiales amorfos

En un sólido cristalino ideal, la representación de propiedades físicas puede simplificarse gracias a la simetría existente en la distribución atómica cristalina. En cambio, en un sólido amorfo los átomos siguen ordenamiento alguno. Así, la clave para diferenciar los conceptos de cristalino y amorfo es que en las sustancias amorfas no existen dos lugares atómicos equivalentes, mientras que las direcciones macroscópicas pueden ser equivalentes en toda la masa amorfa. [ii]

### 1.4.2 Materiales para imanes permanentes amorfos y aplicaciones

Para la mayoría de los metales es muy difícil, a veces imposible, obtener un estado amorfo, y la mayoría de los metales amorfos que se pueden formar son estables únicamente a baja temperatura. Esto es debido a que la posición de los átomos en el empaquetamiento irregular, característica del sólido amorfo, no es muy diferente de la estructura de empaquetamiento regular de un metal cristalino.

Consecuentemente, el incremento de energía necesario para transformar un metal amorfo en un metal cristalino es, en general, pequeño. Sin embargo, hay muchas aleaciones amorfas que son estables a temperatura ambiente, y algunas de ellas tienen interés específico para aplicaciones ferromagnéticas. Estas aleaciones

amorfas ferromagnéticas consisten en aleaciones de Fe, Ni o Co aleadas con C, B, P o Si.

Desde un punto de vista magnético, los materiales magnéticos amorfos tienen interés debido a que carecen de límites de grano en su estructura interna. Dado que los límites de grano representan un obstáculo para el movimiento de las paredes de estos dominios magnéticos, determinan por tanto, la magnetización remanente y el campo coercitivo del material. Consecuentemente, los materiales ferromagnéticos amorfos, tienden a tener una curva de histéresis muy ancha y un bajo producto-energía, lo que como ya sabemos, los hace muy buenos materiales magnéticos blandos.

Una de las principales aplicaciones de los materiales blandos la constituyen los motores eléctricos y los transformadores. Usando materiales blandos el motor o el transformador operan más eficientemente debido a que disminuye el desfase entre el campo magnético y la magnetización del material. Se ha estimado que reemplazando los núcleos del transformador por imanes amorfos, las pérdidas de energía se reducen en un 75%.

Otro criterio adicional para los transformadores es que la resistividad de los núcleos debe ser lo más alta posible para reducir las pérdidas debidas a las corrientes de Foucault. De nuevo, los materiales amorfos son ideales respecto a este criterio porque se caracterizan por altos valores de resistividad. Esta característica se debe a que en un material amorfo el desordenado estado de los iones implica que el *recorrido libre medio* de los electrones es muy pequeño, lo que lleva al alto valor de la resistividad. En efecto, el significado típico de recorrido libre medio en un metal amorfo corresponde aproximadamente al espaciado interatómico. Puesto que no tiene sentido tener un recorrido libre menos que el espacio interatómico, podemos decir que este hecho representa la resistividad máxima de un material que muestra conducción metálica. [iii]

## 2 Aleado mecánico

### 2.1 Introducción

El aleado mecánico (AM) se aplica a la producción de materiales magnéticos blandos para aplicaciones de corriente continua y a la producción de imanes permanentes. En la mayoría de estas aplicaciones las piezas son producidas por pulvimetalurgia porque esta técnica permite conseguir una forma final que precisará un mínimo de mecanizado y rectificado posterior, al tiempo que se consiguen las propiedades magnéticas deseadas, debido a la estructura amorfa o nanocrystalina que puede llegar a obtenerse en el material.[iv] .

Para conseguir estos estados amorfos del material, existen otras técnicas en la industria, entre las que cabe destacar el ‘melt spinning’ y el ‘rapid quenching’ entre otras [v], pero el aleado mecánico puede sintetizar aleaciones binarias de una manera más económica y con metodología convencional [vi].

Básicamente, el aleado mecánico consiste en la molienda de alta energía de sustancias pulverulentas. Durante el proceso se producen fenómenos competitivos de soldadura y rotura de los polvos que llevan, finalmente, a producir una aleación a escala atómica. Para controlar la tendencia a la soldadura se añade un agente controlador del proceso (ACP), generalmente una cera o lubricante [vii]. En el mismo proceso puede conseguirse una molienda reactiva con los gases de la vasija de molienda. Resulta importante diferenciar entre el proceso de molienda convencional, donde las partículas son simplemente mezcladas sin que se produzca variación del tamaño, forma y composición química de las mismas, y el proceso de aleado mecánico, caracterizado, como ya se ha indicado, por la fractura y soldadura de las partículas, y existiendo, por tanto, variación de las propiedades antes mencionadas.

La técnica de aleado mecánico permite obtener soluciones sólidas altamente supersaturadas [iv, viii], fases cristalinas metaestables y fases amorfas (características difíciles de lograr mediante metalurgia convencional de lingotes) [iv, v, ix, x], o incluso producir tamaños de cristalita nanométricos [iv, v, xi, xii]

con inusuales propiedades mecánicas y químicas [xiii, xiv]. En general, la amorfización se produce bien por una reacción controlada por difusión en la que se impide cinéticamente la formación de un estado cristalino estable, o por una descomposición del estado cristalino inducida por la presencia de defectos. En aquellos sistemas, en los que la presencia de un elevado número de defectos producidos durante el aleado mecánico no provoca la aparición de un estado amorfo, puede ocurrir que las dislocaciones se reordenen dando lugar a la formación de límites de grano de ángulo pequeño, con la aparición de una estructura nanocristalina con tamaño de grano en torno a los 5-20 nm.

Por su parte, las técnicas pulvimetalúrgicas (PM) de conformado pueden controlar de manera efectiva la microestructura y homogeneidad de composición, por lo que pueden obtenerse materiales con una estructura de granos finos y una composición relativamente homogénea [xv]. A partir de los polvos de estructura nanométrica producidos mediante AM se obtienen materiales de densidades relativas próximas al 100% [xvi], mediante procesos como compactación en frío [xvii, xviii] y sinterización [xix], prensado en caliente [xx, xxi, xxii, xvii, xxiii, xxiv] extrusión hidrostática en caliente [xxv], alta presión hidrostática a baja temperatura [xxvi], extrusión en caliente [xxiii], o la combinación de algunos de estos procesos.

## 2.2 El proceso de aleado mecánico

En el aleado mecánico, una carga conveniente de polvo y bolas (generalmente de acero endurecido) se coloca en el molino, que suele ser de uno de los siguientes tipos:

- a) Molino de bolas tipo Attritor, tal como el patentado por Szegvari, que puede producir volúmenes moderados de material, en tiempos moderados (del orden de horas). En este aparato, las bolas y la carga de polvo se colocan en un recipiente vertical estacionario y son agitadas por un rotor con brazos radiales.
- b) Molino vibratorio, tal como el SPEX, que puede producir pequeñas cantidades en tiempos relativamente pequeños (menos de 1 hora). En este aparato, la carga de bolas y de polvo se coloca en un pequeño vial que se agita a alta frecuencia en un ciclo complejo que implica movimiento en las tres direcciones del espacio.
- c) Molino convencional de bolas, que es un molino de bolas horizontal. En tales molinos, la carga de bolas y de polvos se sitúa en un tambor grande ( $> 1\text{m}$  de diámetro), que gira alrededor de su eje horizontal, justamente por debajo de su velocidad crítica, que haría que las bolas se quedaran en la pared interna del tambor. Los molinos de esta naturaleza se emplean para producir grandes volúmenes de polvo, pero los tiempos de procesado son grandes (del orden de días).

Durante la colisión de las bolas y partículas de polvo se produce una fuerte deformación plástica, que da lugar a la rotura de las capas de óxido que se encuentran en la superficie de las partículas. Como consecuencia de los siguientes impactos entre bolas y polvo se producirá la soldadura entre las nuevas superficies, con mayor facilidad cuando el aleado mecánico se realiza bajo una atmósfera inerte, ya que estas superficies no serán contaminadas.

A medida que la deformación plástica continua, la dureza de los polvos aumenta, haciendo que los procesos de fractura vuelvan a ser dominantes. Esta alternancia entre procesos de soldadura y fracturas da lugar a un refinamiento de la estructura interna de las partículas y a una variación en la composición química.

El proceso descrito de aleado mecánico puede producirse a temperatura ambiente como consecuencia de un aumento de la reactividad química debido al

refinamiento del tamaño de grano, que da lugar a un aumento de las superficies a reaccionar. Como consecuencia de la continua rotura y soldadura la cantidad de estas superficies permanece inalterada. Además, estos procesos dan lugar a la aparición de un gran número de defectos cristalinos, lo que facilita una significativa difusión a temperatura ambiente.

## 3 Sinterización por resistencia eléctrica

### 3.1 Introducción

La fabricación de imanes permanentes con técnicas pulvimetalúrgicas sugiere la aplicación de la sinterización por resistencia eléctrica para la consolidación de los polvos. Se ha establecido en las bases teóricas, que lo que se pretende es obtener un material con un estado lo más parecido a un estado amorfo, lo que implica buscar el tamaño de grano más pequeño posible.

Así, entre los distintos procesos de consolidación de polvos, se analizan el sinterizado convencional y la sinterización por resistencia eléctrica, como modalidad de prensado en caliente, *hot pressing*, siendo este último el que se va a utilizar para la obtención de los imanes permanentes por las razones que se comentarán a continuación.

Es sabido que el someter a los polvos a altas temperaturas, aparte de la sinterización de los mismos, conlleva un aumento inevitable del tamaño de grano del material. Mediante la sinterización por resistencia eléctrica, se somete el polvo a altas temperaturas, pero durante periodos de tiempo muy cortos, lo que provoca que el tamaño de grano aumente mucho menos, en comparación con el sinterizado convencional, que supondría la exposición del material a altas temperaturas, pero durante periodos de tiempo más largos.

Básicamente, esa es la motivación fundamental de porqué se va a aplicar esta técnica a la obtención de materiales con características magnéticas determinadas, aunque a este motivo se unen otras ventajas adicionales que son de carácter más general y que se muestran a continuación.

- A través del prensado en caliente se combinan el prensado y la sinterización en un solo paso, por lo que se elimina una etapa de procesado.
- Se minimizan los cambios dimensionales (*shrinkage*); el compacto prensado uniaxialmente en caliente tiene forzosamente las dimensiones deseadas

- Algunos tipos de polvo no logran consolidarse mediante el prensado en frío seguido de sinterización, pero sí con el prensado en caliente.
- Muchas propiedades físicas de los compactos mejoran con el procesado en caliente.

### 3.2 Prensado en caliente y sinterización por resistencia eléctrica

El uso directo de la electricidad como método de sinterización de polvos ha sido sugerido numerosas veces a la largo del siglo XX y aún continúa siendo un tema de extraordinario interés en la actualidad. Entre las numerosas modalidades concebidas, quizás la más simple sea la inicial, consistente en el paso de una corriente de alta intensidad a través de una masa de polvo conductora, que es simultáneamente sometida a compresión. La técnica es, por tanto, una modalidad de *prensado en caliente*, en la que el calor es generado por el propio polvo debido al efecto joule.

En general, el calentamiento del polvo puede realizarse *indirectamente* (con un horno adosado a la matriz, en el caso uniaxial, o mediante un fluido caliente), pero también en *modo directo*, bien por inducción o por simple disipación joule, (fig.2.12.) en que se basa la sinterización por resistencia eléctrica.

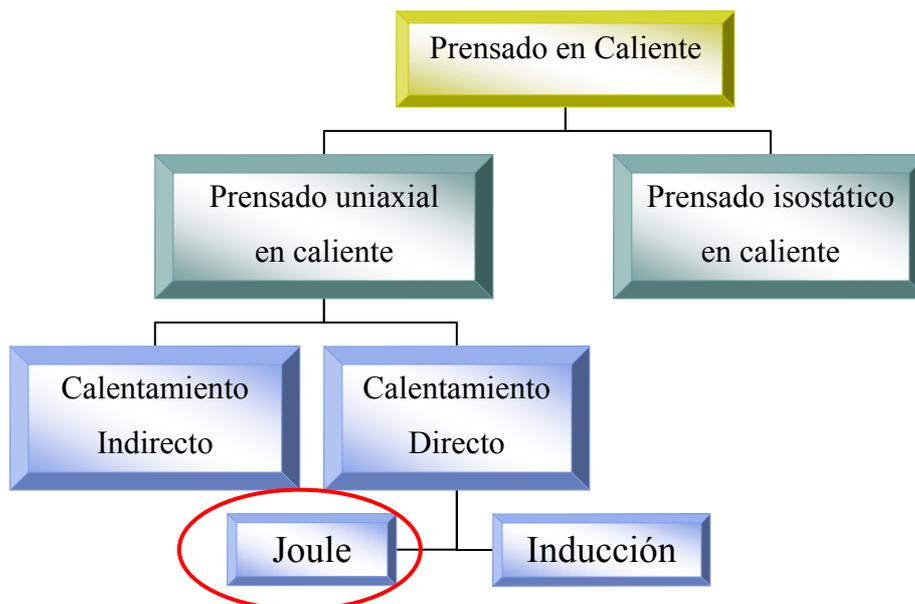


Figura 2.12. Diferentes modalidades del prensado en caliente como técnica pulvimetalúrgica.

La ventaja del calentamiento indirecto es que con él se reducen notoriamente los requerimientos que deben cumplir los materiales de los troqueles, obligados a mantener las adecuadas propiedades de resistencia mecánica a la temperatura de trabajo. Además, sin la necesidad de calentamiento de la matriz, cabe pensar que el consumo energético ha de reducirse significativamente.

Tanto el método de inducción, como la disipación joule, requieren que los polvos sean conductores y que las matrices contenedoras sean eléctricamente aislantes o, en su caso, estén aisladas del polvo. Ambos métodos disfrutan de la virtud de unos tiempos de procesado extraordinariamente cortos, y se enfrentan al importante inconveniente de la imposibilidad de conocer la distribución y evolución de la temperatura dentro del espécimen sinterizante. Puede añadirse además, en detrimento del método de calentamiento por inducción, que éste es fuertemente no uniforme, y que los equipos que necesitan suelen ser bastante costosos. El coste de los equipos para el calentamiento por efecto joule puede resultar más barato, porque pueden utilizarse máquinas de soldadura por resistencia, basadas en el mismo principio [xxvii].

## 4 Resúmenes de artículos

### 4.1 Introducción

A continuación se van a resumir los artículos que tras una búsqueda han sido elegidos como guía básica para la realización del Proyecto. A partir de ellos se han sacado una serie de conclusiones que han definido algunos aspectos del trabajo que, en principio, quedaban sin concretar.

En primer lugar, la elección de las aleaciones que vamos a utilizar, no sólo los materiales utilizados, sino también la composición atómica exacta de los compuestos, han sido elegidos tras el análisis de estos artículos en conjunción con las posibilidades de medios y materiales existentes en el laboratorio.

Por otro lado, ciertas características de la molienda también han sido determinadas a partir de estos artículos, sobre todo la necesidad de una atmósfera de argón y una orientación de los tiempos de molienda necesarios para cada tipo de aleación. Otras características dependen exclusivamente del propio molino y de sus propiedades.

De igual forma, la técnica de extracción de muestras intermedias en distintos intervalos de tiempo para el posterior análisis evolutivo del estado de la aleación se ha realizado a partir del estudio de estos artículos, ya que lo habitual es realizar la molienda hasta el final sin ningún tipo de parada intermedia.

Por último, hay que destacar que las técnicas de caracterización de las muestras utilizadas en este trabajo se han elegido entre las utilizadas en estos artículos y entre todos los medios que posee el laboratorio.

Por todo ello, se ha decidido incluir aquí los resúmenes de los artículos más significativos que se han encontrado para que se pueda contrastar y quede claro que parte del trabajo realizado, en lo que a amorfización y aleado mecánico se refiere, se ha basado en la labor investigadora de otras personas. De esta forma, todos los artículos poseen una estructura similar, con conceptos que se repiten, pero cada uno de ellos ha aportado detalles diversos al trabajo, que son los que se han remarcado en la síntesis de cada uno.

## 4.2 Artículos Fe-Si

### ii. **MAGNETIC PROPERTIES OF MECHANICALLY ALLOYED Fe-Si** (*Propiedades magnéticas de compuestos Fe-Si aleados mecánicamente*)

V.E MARTÓN, A. GARCIA-ESCORIAL, A. MARTÍN, F. CARMONA, F.CEBOLLADA, P.ADEVA, J.M. GONZÁLEZ.

Ref:IEEE Transactions on Magnetics, 26(5(Sept 1990), 2223-2225.

En este artículo se señala que durante los últimos años han existido muchos trabajos dedicados a la preparación de aleaciones de metales de transición a través del aleado mecánico. El interés de este estudio se centra en la amorfización de estos materiales que mediante la técnica de aleado mecánico. Además, la temperatura de cristalización de los materiales amorfizados a través del aleado mecánico es mayor que la de los obtenidos por otras técnicas como el ‘melt spun’, por lo que la estabilidad del estado amorfo es mayor.

En concreto, este trabajo se centra en el sistema Fe-Si que es el más extendido entre la familia de materiales magnéticos blandos. La composición del compuesto elegido fue seleccionada combinando dos factores fundamentales: la necesidad de un bajo contenido en silicio y la búsqueda en la gama de aleaciones conocidas de fácil amorfización.

Por ello se han preparado muestras de composición  $Fe_{75}Si_{25}$ , cuyo resultado tras 130 h de molienda se ha analizado con técnicas de XRD, DSC y medidas termomagnéticas.

La molienda se ha caracterizado por realizarse bajo una atmósfera de argón, con bolas de acero inoxidable y con una relación en masa de bolas: polvo de 12:1. Los tiempos de molienda han sido 0, 90 y 130 h, extrayendo muestras al finalizar cada uno de los tiempos para comparar y analizar la evolución de la molienda.

Una vez mostrados todos los resultados, la conclusión fundamental más interesante a la hora de usar este artículo como guía para el trabajo que se ha realizado, es que tras esa molienda, la amorfización, aunque no ha sido completa, ha sido parcial, lo que es suficiente para el objetivo marcado en nuestro trabajo.

**iii. PRODUCTION AND ANNEALING OF NANOCRYSTALLINE Fe-Si AND Fe-Si-Al ALLOY POWDERS (*Producción y recocido de polvos nanocristalinos aleados de Fe-Si y Fe-Si-Al*)**

B.ZUO, N.SARASWATI, T.SRITHARAN, H.H.HNG  
Ref: Materials Science and Engineering A 371 (2004), 210-216

En este artículo se destaca la mejora de las propiedades magnéticas, mayor permeabilidad y menor coercitividad, que muestran materiales magnéticos con estructuras nanocristalinas, cuando su tamaño de grano (o tamaño de cristalita) es del orden de 10 nm. Además de las conocidas técnicas como el ‘melt spinning’, aquí se destaca el aleado mecánico como técnica más conveniente para producir aleaciones en polvo a partir de los polvos elementales, por los motivos que se conocen y además, resalta que, independientemente de la técnica usada para obtener la aleación, es fundamental el control del tamaño de grano en tratamientos posteriores de exposición del material a altas temperaturas, siendo éste un punto crítico a tener en cuenta.

En este trabajo se estudia la producción de, entre otros, compuestos nanocristalinos de  $Fe_{90}Si_{10}$  y  $Fe_{75}Si_{25}$ , que son obtenidos por aleado mecánico y además se analiza su crecimiento de grano a través de tratamientos de recocido a alta temperatura que se da a los compuestos.

La molienda en este caso se caracteriza por realizarse en atmósfera de argón, con relación de polvo/ bolas de 1:5 y se realiza en un molino de bolas planetario Fritsch PM/5, del que se realizan las distintas extracciones de muestras en cada intervalo de tiempo determinado, precisando en cada extracción un llenado de argón. Los tiempos de molienda parten de 15 pasando por 25, 40, 60, 80 hasta 100 horas.

Mediante técnicas de XRD y representación de difractogramas, de observación mediante SEM y TEM, se llega a la conclusión de que tras 100 h de molienda, el tamaño de grano ha disminuido hasta tal punto, que las estructuras nanocristalinas deseadas se han obtenido, aunque no de una forma homogénea, sí de forma parcial, y más señalada en el compuesto  $Fe_{75}Si_{25}$ .

**iv. PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE Fe-Si ALLOYS AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES (*Preparación de aleaciones Fe-Si nanocristalinas y sus propiedades magnéticas*)**

TIEJUN ZHOU, JIANRONG ZHANG, JIANFENG XU, ZHONGQING YU, GANG GU, DUNHUI WANG, HE HUANG, YOUWEI DU, JONHUI WANG, YUMEI JIANG.

Ref: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 164 (1996), 219-224

En este artículo se muestra la preparación de aleaciones nanocristalinas de Fe-Si usando el aleado mecánico y el estudio de sus propiedades magnéticas. Estas aleaciones son bien conocidas como excelentes materiales magnéticos blandos.

En este caso se han estudiado cinco tipos de aleaciones con distinta composiciones:  $Fe_{93,5}Si_{6,5}$ ,  $Fe_{90}Si_{10}$ ,  $Fe_{86,5}Si_{13,5}$ ,  $Fe_{80}Si_{20}$ ,  $Fe_{75}Si_{25}$ , siendo todas molidas durante 40h. La molienda tiene como características fundamentales:

-relación polvo/ bolas de 1:10

-Molino Spex 8000

-Bolas de acero

Usando técnicas de Rayos X, SEM y TEM se han analizado y estudiado los resultados, obteniendo como conclusión principal que la estructura que se ha conseguido consiste principalmente en partículas con tamaño de grano que varía entre cientos de nm hasta algunos  $\mu m$ , y a su vez están compuestos por subgranos de tamaño microcristalino de alrededor de 15-20 nm y con una orientación aleatoria de unos respecto a otros, esto es, una estructura desordenada.

Respecto a las características magnéticas medidas el artículo indica que mediante un magnetómetro de vibración simple se han medido la saturación magnética y la fuerza coercitiva, teniendo como conclusión final que los valores de saturación son ligeramente menores que los correspondientes al mismo material en estado de monocristal y policristalino, mientras que los valores de la fuerza coercitiva son mucho mayores que los correspondientes a la misma aleación obtenida por otras técnicas de amorfización.

v. **AMORPHOUS PHASE FORMATION IN Fe-Si(6% wt) ALLOY BY MECHANICAL ALLOYING** (*Formación de fase amorfa en aleaciones Fe-Si(6% m) a través del aleado mecánico*)

A.F. FILHO, C. BOLFARINI, Y.XU, C.S. KIMINAMI.  
Ref: Scripta Mater, 42 (2000), 213-216

En este artículo se presenta al aleado mecánico como una posibilidad de producción de polvos aleados de forma homogénea y de materiales con fases metaestables que incluyen soluciones sólidas supersaturadas y fases amorfas. Además, la técnica se presenta como adecuada para obtener microestructuras nanocristalinas, que son especialmente interesantes para ser usadas como aleaciones que poseen propiedades magnéticas relevantes, sobre todo para la construcción de transformadores.

El estudio analiza la aleación de composición Fe Si con un 6% en peso de Si. El aleado mecánico se realiza en un molino SPEX 8000 con una relación bolas: polvo de 8:1, con bolas de acero inoxidable. Los tiempos de molienda en este caso han sido de 4, 12, 20, 30, 50, 75 y 100 horas y los productos han sido analizados con difracción de rayos X y con TEM.

Analizando la evolución de los difractogramas y de los resultados de TEM se obtiene como conclusión que a partir de las 50 h puede observarse cierta amorfización del compuesto, pero que se llega a ella través de dos etapas:

- Una primera etapa de aglomeración detectada por la desaparición del pico de Si en el difractograma.
- Una segunda etapa, ya en estado amorfo, donde el tamaño de grano disminuye continuamente con el aumento de los tiempos de molienda, resultando un tamaño de grano menor de 10 nm en que los límites de grano son probablemente fuente de la energía adicional necesaria para conseguir amorfización.

### 4.3 Artículos Fe-Ni

*i. MAGNETICS PROPIERTIES AND STRUCTURE OF NANOCRYSTALLINE Fe-AL AND Fe-Ni ALLOYS (Propiedades magnéticas y estructura nanocristalina de aleaciones Fe-Al y Fe-Ni)*

**E.JARTYCH, J.K. ZURAWICZ, D.OLESZAK, M.PEKALA**

**Ref: NanoStructured Materials, 12(1999), 927-930.**

En este artículo se muestra la posibilidad de obtener aleaciones nanocristalinas de Fe-Ni a través de un aleado mecánico de alta energía. Remarca el interés de estas sustancias nanocristalinas desatado por la mejora de sus propiedades magnéticas respecto a las que poseen las aleaciones microcristalinas; en concreto se habla de la saturación magnética, la coercitividad, temperatura de ordenación magnética entre otras.

Gracias a la difracción de Rayos- X, la técnica de espectrometría Mössbauer, DSC y a medidas magnéticas se analizan las propiedades de los polvos y luego se comparan.

En concreto, se analizan las aleaciones de composición  $Fe_{80}Ni_{20}$ ,  $Fe_{65}Ni_{35}$  y  $Fe_{50}Ni_{50}$  que son molidas durante tiempos hasta llegar a las 50h.

La molienda se realiza en un molino planetario, con una atmósfera de argón y en vacío, con bolas de acero inoxidable.

Como resultado fundamental se obtiene que, tras la molienda, en el compuesto  $Fe_{80}Ni_{20}$  se forma una solución sólida CCI y los otros tienen una estructura con fase de transición entre CCI y CCC. El tamaño de cristalita medio es de 10 nm y el nivel principal de contracción del parámetro de red es del 0.5%.

ii. **X-RAY DIFFRACTION AND MÖSSBAUER STUDIES OF NANOCRYSTALLINE Fe-Ni ALLOYS PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING** (*Estudios de difracción de rayos X y de Mössbauer en aleaciones nanocristalinas de Fe-Ni preparadas con aleado mecánico*)

A.DJEKOUN, F.BOUZABATA, A.OTMANI, J.M. GRENECHE  
Ref: Catalysis today 89 (2004) 319-323

En este artículo se atiende a la preparación de un compuesto Fe-Ni usando polvos metálicos cristalinos puros mediante un aleado mecánico de alta energía, con lo que se supone que se pueden conseguir estructuras de no equilibrio tales como estados amorfos, cuasicristalinos y fases nanocristalinas.

Con la ayuda de observaciones microestructurales de SEM, difracción de Rayos X y con espectroscopía Mössbauer se ha investigado el compuesto Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> tras su aleado mecánico.

La molienda se realiza en un molino planetario (Fritsch 'Pulverisette 7'), a temperatura ambiente, con atmósfera de argón, en vacío y con bolas de acero inoxidable. Los tiempos de molienda van desde 1, 2, 6, 12, 33 hasta 48 horas y tras la extracción de muestras al final de cada etapa se analiza la evolución de la aleación a lo largo de todo el ciclo de molienda.

Evidentemente, el aumento del tiempo de molienda disminuye el tamaño de grano e introduce tensión en la red cristalina, que se puede observar en las los picos del difractograma. Al final de las 48 horas, se observa que el níquel se ha disuelto por completo en la red de Fe y que el tamaño de cristalita ha disminuido considerablemente. El cambio de morfología de los polvos observado mediante SEM muestra el refinamiento de la estructura que se observa en las muestras finales de la molienda.

**iii. NANOCRYSTALLINE Fe-Ni SOLID SOLUTION PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING** *Solución sólida de Fe-Ni preparada a través del aleado mecánico*)

V.HAYS, R.MARCHAND, G.SAINDRENAN, E.GAFFET.

Ref: NanoStructured Materials, 7(4)(1996), 411-420.

En este artículo se estudia cómo se somete al compuesto  $Fe_{64}Ni_{36}$  a dos procesos de aleado mecánico, uno de alta energía (a 500 rpm) y otro de baja energía (a 150 rpm) y se analizan las diferencias entre ellos.

Mediante SEM, difractogramas de Rayos X y medida del tamaño de cristalita se comparan las diferentes características que se han encontrado.

La molienda se realiza con un molino planetario, con una relación polvo/ bolas de 1:5 y en atmósfera de argón para limitar la oxidación. El molino usado es del tipo 'G5' y para ambos aleados los tiempos intermitentes de molienda para extracción de muestras es de 1, 4 y 72 horas.

Como era de esperar, con la molienda a 150 rpm no se obtiene una estructura nanocristalina ya que la energía aportada al polvo no es suficiente. En cambio, en el aleado de alta energía, se observa un tamaño final de cristalita de 10 nm, lo que indica que la estructura es, al menos parcialmente, nanocristalina.

En el artículo se comparan estos resultados con los obtenidos por otros investigadores, que usando otros tipos de molinos, con diferentes características de molienda, obtienen resultados acordes con los aquí mostrados.

- i Fritz V. Lenel, *Magnetic Applications*, artículo.
- ii T. Kaneyoshi, *Introduction to amorphous magnets*, Cap 1
- iii Richard Turton, *The physics of solids; Amorphous Magnets*, (2000).
- iv Fritz V. Lenel, *Magnetic Applications, Powder Metallurgy: Principles and Applications*, (1980), 531-548
- v V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, *Nanocrystalline Fe-Ni solid solutions prepared by mechanical alloying*, *Nanostructured Materials*, Vol.7, N°4, 1996, 411-420
- vi Tiejun Zhou, Jiarong Zhang, Jianfeng Xu, Zhongqing Yu, Gang Gu, *Preparation of nanocrystalline Fe-Si alloys and their magnetic properties*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 164, (1996), 219-224
- vii Fan G.J., Gao W.N., Quan M.X. and Hu Z.Q., *Mater. Lett.*, 23 (1995), 33-37
- viii Araki H., Saji S., Okabe T., Minamino Y., Yamane T. and Miyamoto Y., *Mater. Trans. JIM*, 36 (3) (1995), 465-468
- ix Itsukaichi T., Masuyama K., Umemoto M., Okane I. and Cabañas-Moreno J.G., *J. Mater. Res.*, 8 (8) (1993), 1817-1828
- x Saji S., Araki H., Hashimoto K. and Murata E., *Mater. Trans. JIM*, 37 (5) (1996), 1061-1066
- xi Gouxian L., Qingchang M., Zhichao L. and Erde W., *Nanostruct. Mater.*, 5 (6) (1995), 673-678
- xii Ahn J.H., Chung H.S., Watanabe R. and Park Y.H., *Mater. Sci. Forum*, 88-90 (1992), 347-354.
- xiii Gouxian L., Zhichao L. and Erde W., *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995), 533-535
- xiv Guoxian L., Zhichao L. and Erde W., *Trans. NF Soc. (English Edition)*, 5 (4) (1995), 27-132.
- xv Xiang X., Baiyun H., Changming L. and Haibo, L., *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 185A (1994), 337-343
- xvi Gouxian L., Qingchang M., Zhichao L. and Erde W., *Nanostruct. Mater.*, 5 (6) (1995), 673-678
- xvii Itsukaichi T., Masuyama K., Umemoto M., Okane I. and Cabañas-Moreno J.G., *J. Mater. Res.*, 8 (8) (1993), 1817-1828
- xviii Lee K.M. and Moon I.H., *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 185A (1994), 165-170

- xix Xiang X., Baiyun H., Changming L. and Haibo, L., *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 185A (1994), 337-343
- xx Mirchandani, P.K. and Benn, R.C., *Proc. 2nd International SAMPE Metals Conf.* (1988), 188-201
- xxi Lee K.M. and Moon I.H., *Scr. Metall. Mater.*, 26 (1) (1992), 123-126
- xxii Gouxian L., Zhichao L. and Erde W., *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995), 533-535
- xxiii Lee K.M. and Moon I.H., *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 185A (1994), 165-170
- xxiv Srinivasan S., Chen S.R. and Schwarz R.B., *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 153A (1992), 691-695
- xxv Gouxian L., Zhichao L. and Erde W., *J. Mater. Sci.*, 31 (1996), 901-904
- xxvi Araki H., Saji S., Okabe T., Minamino Y., Yamane T. and Miyamoto Y., *Mater. Trans. JIM*, 36 (3) (1995), 465-468
- xxvii J.M. Montes, J. A. Rodríguez, J.M. Gallardo, E.J. Herrera, *Deformación Metálica* n° 266, (2002), 76-81