



Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es

## **TESIS DOCTORAL**

# ***Desarrollo y optimización del proceso de Moldeo por Inyección de Metales (MIM) de aleaciones magnéticas blandas base hierro***

**Autora:**

**Alicia Páez Pavón**

**Director/es:**

**Dra. Antonia Jiménez Morales**

**Dr. José Manuel Torralba Castelló**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**INSTITUTO DE MATERIALES ÁLVARO ALONSO BARBA**

Leganés, Diciembre de 2016



## **TESIS DOCTORAL**

### ***DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES (MIM) DE ALEACIONES MAGNÉTICAS BLANDAS BASE HIERRO***

Autora: Alicia Páez Pavón

Director/es: Dra. Antonia Jiménez Morales

Dr. José Manuel Torralba Castelló

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Dra. María Eugenia Rabanal Jiménez

Universidad Carlos III de Madrid

Vocal: Dr. Grzegorz Matula

Silesian University of Technology, Polonia

Secretario: Dra. Luz Fuentes Pacheco

PMG Polmetasa S.A.U.

Calificación:

Leganés, 16 de Diciembre de 2016



Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926). Dicha memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dra. Raquel de Oro Calderón  
Institute of Chemical Technologies and Analytics  
Technische Universität Wien  
Viena, Austria

Dr. Leandro Bolzoni  
Waikato Centre for Advanced Materials  
University of Waikato  
Hamilton, Nueva Zelanda



A mi madre

A mis hermanos

A Fede



## AGRADECIMIENTOS

Todo el tiempo dedicado a esta tesis doctoral ha sido un proceso de aprendizaje que me ha llevado, ante todo, a un crecimiento personal y a conocer a un conjunto de personas sin las cuales, todos estos años y esta tesis no sería lo mismo.

A mis directores, Toñi y José Manuel, muchas gracias por ser mis guías. Habéis sido una parte fundamental de este proceso. Por la libertad y la confianza que habéis depositado en mí para realizar este trabajo. Toñi, gracias por tus consejos, por tu dedicación y por tu paciencia. José Manuel, gracias por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo. Por darle la importancia justa a cada cosa. Por tu apoyo y por tu motivación.

Gracias al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química por darme la oportunidad de realizar esta tesis. Y gracias por la docencia, que al principio parecía una carga más, pero ha resultado ser una experiencia de crecimiento personal muy valiosa. Gracias a los técnicos, Juan Carlos, Luis y Cristina por vuestra ayuda. Gracias Mariu por compartir tus conocimientos MIM conmigo y por tu paciencia.

Gracias al Grupo de Tecnología de Polvos, y a todos los que lo formáis, por acogerme como una más desde el primer momento, por todo el apoyo, tanto académico como personal. Gracias a Maru, Elisa, Paula, Sofia y Elena. Mónica, gracias por tus valiosos consejos. A las anteriores generaciones, de las que he aprendido el buen hacer de las cosas, Leandro, Luz, Raquel, Eloy, Diógenes, Mohammad, Rocío, Rober, Nerea, Elena y Nacho. Gracias Javi por enseñarme los trucos del MIM y por tus consejos. Y a las nuevas generaciones, Arancha, Amaya, Miguel, Eric, Lidia, Julia, Rafa, Estela, Andrea, Eva, Juan y Sandra. Seguid con esas ganas de hacer bien las cosas. Susana, gracias por esas charlas distendidas y por tus buenos consejos. Gracias Andrea, por tu ayuda con los equipos y con las prácticas, y por nuestras entretenidas charlas “entre hornos”. Y gracias a las chicas de IMDEA, Andrea y Marta, también gtperas, que me habéis ayudado en muchas ocasiones.

Carol, ha sido un placer compartir estos años contigo. Por tu apoyo, por tu optimismo y por tu forma de saber llevar bien todas las situaciones. Por transmitirme tu fortaleza y tus ganas. Por tu motivación y por tus buenos consejos.

Bea, gracias por estar siempre ahí, por darme siempre un nuevo punto de vista. Has sido un gran apoyo todos estos años. ¡Ahora a por la tuya!

A las chicas de polímeros, Claire, Artemia y Janire. Por esos necesarios descansos y buenos ratos. Por ser tan cercanas. Gracias Amaia, por la compañía, por los momentos de café y por los buenos consejos. ¡Y que vivan los números 6!

Sin duda, la colaboración con otros centros de investigación ha aportado un gran valor a esta tesis doctoral. Gracias Efraín Careño-Morelli, de HESSO Valais-Wallis, por abrirme las puertas de vuestro laboratorio. Muchas gracias a Mikel y a Alexandra. Además de buenos compañeros, habéis sido buenos amigos. Gracias a vosotros las estancias han sido más que sólo trabajo. También quiero agradecer al profesor Joao Pedro Esteves de la Universidad de Oporto el brindarme la oportunidad de usar sus equipos. Gracias Vivian Andrade y Kuramesa Vanji por vuestra valiosa ayuda en el laboratorio. Y gracias a IMDEA Materiales, por abrirme las puertas de sus laboratorios. También quiero agradecer a Mark James Dougan, de AMES, a Lucas Pérez, del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid y al Instituto de Magnetismo Aplicado su inestimable ayuda, su apoyo técnico y conocimientos.

Gracias a mis amig@s. Mis mostoleñas Inés, Celeste, Roci, Aran y Esther. Por las risas, los viajes y los buenos momentos. Y por el apoyo en los malos. ¡Que “Quedadas” siga activo siempre! Ana, gracias por tu serenidad y por tu cariño, y por ser como una hermana más. Gracias a mis chicas cántabras. Aunque estáis lejos, siempre estáis ahí. Vero y Noe, por vuestro gran corazón y generosidad. Gracias David, has sido un gran apoyo durante estos años. ¡Por nuestras conversaciones de desahogo! Gracias Astrid, por compartir mi mismo punto de vista de las cosas. ¡Que nuestra colección de imanes siga creciendo!

Gracias a toda mi familia. Gracias a mi madre y a mis hermanos, Raquel, Félix, Cris y Pati. Sin vosotros, vuestro apoyo y consejos, no estaría donde estoy. Por abrirme el camino. Por cuidarme, cada uno a vuestra manera. ¡Y gracias cuñaos, David, Juandi y Aska, por tantos buenos ratos! Y a Martina, que hace que cualquier preocupación pase a un segundo plano. Gracias también a mi “otra familia”, los García-Galván-Sierra, por haberme acogido como una más del clan desde el primer día. Por ayudarme

con las mudanzas, con la preparación de celebraciones y mucho más. Por vuestra alegría y vuestra generosidad.

Gracias Fede, por ser mi gran apoyo. Por tu comprensión, por conocerme mejor que yo a mí misma. Por enseñarme el valor de una buena crítica. Por estar siempre ahí.

¡Muchas gracias a todos!



*Puedes llegar a cualquier parte,  
siempre que andes lo suficiente.*

Lewis Carroll



## PREFACIO

La presente tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto europeo MAGNETIDE “Improved magnets for energy generation through advanced tidal technology”, el cual ha sido financiado por el 7º Programa Marco de la Unión Europea (FP7-284578). El consorcio del proyecto estuvo formado por tres pymes y cuatro centros de investigación. Las pymes participantes fueron Atard, empresa con sede en Turquía, y situada en el ámbito de aplicaciones aeroespaciales y de defensa; ITB Precisietechnik B.V., con sede en Países Bajos, y centrada en el sector del Moldeo por Inyección de Metales; y Tidal Sails, empresa noruega orientada al desarrollo y comercialización de tecnologías renovables basadas en la utilización de corrientes marinas. Por otro lado, los centros de investigación intervinientes en el proyecto fueron TWI, con sede en Reino Unido, una empresa sin ánimo de lucro centrada en la investigación y desarrollo de carácter multidisciplinar; el Instituto Superior Técnico de Portugal, cuya contribución específica en el proyecto fue la caracterización no destructiva de los componentes pulvimetalúrgicos obtenidos; Istanbul Teknik Universitesi de Turquía, cuyas tareas principales fueron el modelado y validación del diseño del generador y la integración del sistema del rotor y del generador; y la Universidad Carlos III de Madrid, en la que se realizó la presente tesis doctoral, cuyo objetivo fue dirigir el desarrollo de materiales magnéticos blandos pulvimetalúrgicos por la vía MIM.

La concienciación con respecto al uso de las energías renovables es cada vez mayor. El aprovechamiento de la energía asociada a las mareas es una posible fuente de energía sostenible. Sin embargo, su utilización se ha visto dificultada por la falta de un generador específico diseñado para tal fin. En este contexto se sitúa el interés del proyecto europeo MAGNETIDE. El objetivo principal del proyecto es desarrollar materiales magnéticos pulvimetalúrgicos e integrarlos con un generador diseñado específicamente para sistemas de captación de energía de las mareas.

Esta tesis doctoral también se ha realizado con la colaboración de otras universidades y centros de investigación, a través de estancias predoctorales. A continuación se citan los centros con los que se ha colaborado y el trabajo realizado en cada uno de ellos.

- HES-SO Valais-Wallis, Institut Systèmes Industriels, Sion, Suiza (12 semanas). Caracterización de los materiales obtenidos en el

estudio preliminar. Optimización de los parámetros de inyección de los feedstocks de las aleaciones Fe-Si. Sinterización en atmósfera de hidrógeno de las aleaciones Fe-Si.

- Universidade do Porto, Instituto de Física dos Materiais, Porto, Portugal (5 semanas). Influencia de las condiciones de sinterización en las propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Si. Caracterización mediante magnetómetros.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Material de partida .....	9
1.1.2 Sistema ligante .....	10
1.1.3 Mezclado y caracterización del feedstock.....	12
1.1.4 Inyección y caracterización de las piezas en verde .....	13
1.1.5 Eliminación del sistema ligante .....	14
1.1.6 Sinterización .....	15
<b>1.2 ALEACIONES MAGNÉTICAS BLANDAS.....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Aspectos generales .....	16
1.2.2 Aleaciones magnéticas blandas base hierro .....	20
1.2.3 Aleaciones magnéticas blandas Fe-Si.....	26
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 MOTIVACIÓN .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2 OBJETIVOS .....</b>	<b>46</b>
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO</b>	
<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 MATERIALES DEL ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>53</b>
3.2.1 Polvo metálico .....	53
3.2.2 Sistema ligante .....	57
<b>3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL ESTUDIO</b>	
<b>PRELIMINAR .....</b>	<b>59</b>
3.3.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks.....	59
3.3.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde..	60
3.3.3 Eliminación del ligante mediante disolvente .....	62
3.3.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico ..	63

3.3.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales.....	64
<b>3.4 MATERIALES DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN .....</b>	<b>65</b>
3.4.1 Polvo metálico.....	65
3.4.2 Sistema ligante.....	68
<b>3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN .....</b>	<b>68</b>
3.5.1 Optimización de la carga de polvo en el feedstock.....	68
3.5.2 Mezclado y caracterización de los feedstocks .....	71
3.5.3 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde .	72
3.5.4 Eliminación del ligante mediante disolvente.....	74
3.5.5 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales .....	75
3.5.6 Sinterización y caracterización de las piezas obtenidas .....	77
3.5.7 Evaluación de las propiedades mecánicas .....	80
3.5.8 Evaluación de las propiedades magnéticas .....	82
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>85</b>
<b>CAPÍTULO 4. ESTUDIO PRELIMINAR.....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>92</b>
4.1.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks .....	92
4.1.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde .	95
4.1.3 Eliminación del sistema ligante mediante disolvente .....	98
4.1.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico .	98
4.1.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales.....	101
<b>4.2 CONCLUSIONES PARCIALES.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>106</b>
<b>CAPÍTULO 5. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO EN EL FEEDSTOCK.....</b>	<b>111</b>
<b>5.1 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO EN EL FEEDSTOCK .....</b>	<b>114</b>
5.1.1 Método de absorción de aceite .....	114
5.1.2 Medida del par de torsión .....	115
5.1.3 Medida de la densidad .....	117
5.1.4 Análisis mediante SEM .....	118
<b>5.2 MEZCLADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS FEEDSTOCKS CON CARGA ÓPTIMA .....</b>	<b>119</b>

5.2.1 Medida del par de torsión .....	120
5.2.2 Medida de la densidad.....	121
5.2.3 Análisis mediante SEM .....	122
5.2.4 Comportamiento reológico.....	122
<b>5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....</b>	<b>123</b>
5.3.1 Optimización de los parámetros de inyección .....	123
5.3.2 Evaluación de la homogeneidad mediante magnetización.....	128
<b>5.4 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>132</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>133</b>
<b>CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DEL LIGANTE.....</b>	<b>137</b>
<b>6.1 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE DISOLVENTE .....</b>	<b>139</b>
6.1.1 Parámetros de eliminación con disolvente .....	139
6.1.2 Caracterización de las piezas tras la eliminación con disolvente .....	140
<b>6.2 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO .....</b>	<b>141</b>
6.2.1 Parámetros de la eliminación térmica del sistema ligante .....	141
6.2.2 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales.....	142
<b>6.3 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>148</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>148</b>
<b>CAPÍTULO 7. OPTIMIZACIÓN DE LA SINTERIZACIÓN.....</b>	<b>153</b>
<b>7.1 SINTERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS OBTENIDAS.....</b>	<b>155</b>
7.1.1 Condiciones de sinterización y tratamiento térmico .....	155
7.1.2 Efecto de la atmósfera de sinterización .....	156
7.1.3 Efecto de la temperatura y del tiempo de sinterización .....	160
7.1.4 Comparación de propiedades mecánicas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado .....	170
<b>7.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS...</b>	<b>172</b>
7.2.1 Propiedades magnéticas con magnetómetros .....	172

7.2.2 Propiedades magnéticas en toroides .....	177
7.2.3 Comparación de propiedades magnéticas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado .....	185
<b>7.3 CONCLUSIONES PARCIALES.....</b>	<b>187</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>190</b>
<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>195</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>197</b>
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>200</b>
<b>CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>203</b>
<b>PUBLICACIONES EN REVISTAS Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS .....</b>	<b>207</b>

## RESUMEN

Las aleaciones magnéticas blandas base hierro se utilizan en una gran variedad de aplicaciones eléctricas y electrónicas, entre las que destacan los motores y los generadores. Su uso está muy extendido debido a su buena combinación de propiedades magnéticas y su relativo bajo coste. El avance de las tecnologías y la mayor concienciación con el medio ambiente han derivado en una búsqueda de mejoras en la eficiencia de estas aplicaciones. Esta búsqueda conlleva la optimización de las aleaciones magnéticas blandas base hierro.

A principios del siglo XX, el estudio sistemático de las aleaciones magnéticas blandas condujo al descubrimiento de sus buenas propiedades magnéticas, y comenzó su utilización en aplicaciones eléctricas y electrónicas. Desde entonces, el desarrollo de estos materiales continúa suscitando un gran interés, y abarca el diseño de propiedades específicas mediante la introducción de nuevos elementos de aleación y la utilización de métodos de procesamiento alternativos, entre otros.

En la presente Tesis Doctoral se propone el desarrollo y la optimización del proceso de Moldeo por Inyección de Metales (MIM) de aleaciones magnéticas blandas base hierro. Esta técnica permite la fabricación de componentes con morfologías complejas, sin la utilización de operaciones secundarias, que deterioran la respuesta magnética de estos materiales. Además, mediante MIM se pueden producir piezas de mayor densidad y menor contaminación que con respecto a las técnicas de procesado clásicas. Todo esto lleva a la obtención de componentes finales de propiedades mejoradas.

Este trabajo comienza con un estudio preliminar de las aleaciones base hierro Fe-49Ni, Fe-35Co y Fe-3.8Si. En dicho estudio se evalúa la viabilidad de MIM en la producción de componentes de estas aleaciones, a partir de polvo prealeado y con la utilización de parámetros convencionales. El estudio continúa con la optimización de todas las etapas del proceso MIM para la obtención de componentes magnéticos blandos de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si de propiedades mecánicas y magnéticas mejoradas.

La optimización del proceso MIM se inicia con la optimización de la carga de polvo en el feedstock a través de métodos basados en la reometría de

torque y en medidas de la densidad. La segunda etapa consiste en la selección de los parámetros de inyección que conduzcan a la obtención de piezas en verde libres de defectos. En la tercera etapa se seleccionan los parámetros más adecuados para la eliminación gradual y eficiente del sistema ligante. Por último, se evalúa el efecto de diferentes atmósferas y ciclos de sinterización en las propiedades mecánicas y magnéticas de las piezas finales. Dichas propiedades han sido comparadas con las que se obtienen a través de los métodos clásicos de procesado. Los resultados de este trabajo muestran que el proceso MIM es una alternativa eficaz en la producción de componentes magnéticos blandos de las aleaciones Fe-Si.

## ABSTRACT

Iron based soft magnetic alloys are commonly used in electrical and electronic devices, such as engines and generators. These alloys are widely used due to their good combination of magnetic properties and relatively low cost. The challenges of technology and the increasing environment awareness lead to search for applications with increased efficiency. As a consequence, there is a need to improve the properties of the iron based soft magnetic alloys.

In the early twentieth century, the systematic study of the iron based alloys led to discover their good magnetic properties. Then, its use in electrical and electronic applications began. Since then, the development of these alloys continues, and it covers the design of specific properties by introducing new alloying elements and the use of alternative processing methods, in order to obtain final parts with improved magnetic and mechanical properties.

The main propose of the present PhD Thesis is to obtain improved iron based soft magnetic alloys by Metal Injection Molding (MIM). This technique provides final parts with complex geometries, without using secondary operations, which deteriorates the magnetic performance of the materials. In addition, this technology allows the production of high density materials with low contamination. All this leads to final components with improved properties.

This research work starts with a preliminary study about the iron-based alloys Fe-49Ni, Fe-35Co and Fe-3.8Si. In this study, the viability of the MIM process is studied by using pre-alloyed powder and MIM conventional parameters. The study continues with the optimization of all MIM stages for the alloys Fe-6Si and Fe-3.8Si.

The first stage of the MIM process is the optimization of the powder loading in the feedstock. In the second stage, the injection parameters are selected in order to obtain defects-free green parts. Then, the thermal debinding parameters are designed with the aim of removing the binder effectively and gradually. Finally, the effect of different atmospheres and sintering cycles on the mechanical and magnetic properties is evaluated. The final properties were compared with those obtained by the conventional methods. The results show that the MIM process is an

effective alternative in the production of soft magnetic components of the Fe-Si alloys.

# Capítulo 1

## Introducción y antecedentes

<b>1.1 MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Material de partida .....	9
1.1.2 Sistema ligante .....	10
1.1.3 Mezclado y caracterización del feedstock.....	12
1.1.4 Inyección y caracterización de las piezas en verde .....	13
1.1.5 Eliminación del sistema ligante .....	14
1.1.6 Sinterización .....	15
<b>1.2 ALEACIONES MAGNÉTICAS BLANDAS.....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Aspectos generales .....	16
1.2.2 Aleaciones magnéticas blandas base hierro .....	20
1.2.3 Aleaciones magnéticas blandas Fe-Si.....	26
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>30</b>



## 1.1 MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES

El moldeo por inyección de metales (MIM) es una técnica de producción de piezas pequeñas, de forma compleja, cuyo material de partida es el metal en forma de polvo. La producción de componentes se lleva a cabo mediante la inyección de una mezcla del polvo junto con un polímero o combinación de polímeros (sistema ligante), que permiten el moldeo del material metálico. Después del proceso de moldeo por inyección, el sistema ligante se elimina de la pieza, y el material metálico se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura, denominado sinterización. Durante la sinterización, se promueven fenómenos de difusión entre las partículas de polvo, que dan lugar a la densificación del material. El resultado final es una pieza altamente contraída con respecto a la pieza moldeada, con propiedades mecánicas próximas a las teóricas en un material denso [1].

El origen del moldeo por inyección de metales data, aproximadamente, de 1930. Sin embargo, hasta 1990 no se comenzó a utilizar de forma rentable en el ámbito industrial. Entre las diversas técnicas pulvimetalúrgicas, el MIM es una metodología relativamente moderna, que continúa en expansión. El moldeo por inyección de metales ha experimentado un gran crecimiento desde los años 80. En el año 1986, el mercado alcanzó un tamaño de 10 millones de dólares, y fue creciendo hasta 40 millones en el año 1989. En el año 1994 se alcanzaron los 150 millones, y continuó su expansión hasta los 400 millones en 1997 [2]. En el año 2011, las ventas anuales globales de la industria MIM se situaron cerca de los 1000 millones de dólares. Actualmente, la industria MIM continúa en crecimiento aunque de forma menos acelerada, en torno al 14% por año [3, 4].

El moldeo por inyección de metales provee de componentes a una gran variedad de industrias. Algunos ejemplos de componentes obtenidos por MIM son: los brackets metálicos utilizados en ortodoncia; las correas y carcasas de relojería; los visores, los seguros y algunas partes de la estructura de armas de fuego y munición; algunos componentes quirúrgicos especiales; los actuadores de los airbags y los rotores de turbocompresores utilizados en automoción, etc. [2, 3, 5–7]. En la Figura 1.1 se pueden observar las principales áreas de aplicación del MIM, representadas mediante su presencia en el mercado.

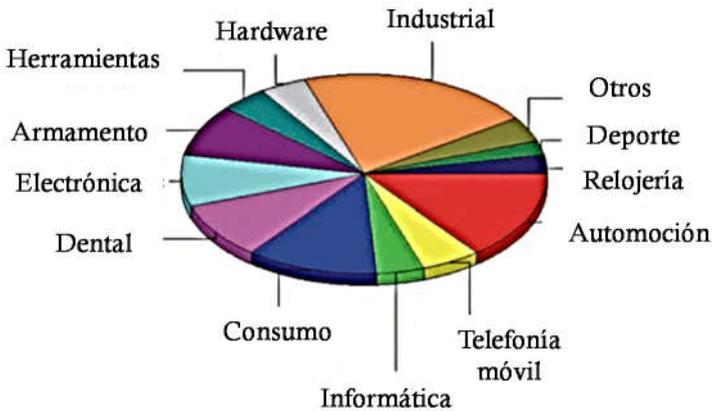


Figura 1.1. Áreas de aplicación del moldeo por inyección de metales [4]

El moldeo por inyección de metales proporciona una serie de ventajas con respecto a otras técnicas de producción de piezas metálicas. Dichas ventajas se enumeran a continuación:

- ✓ Flexibilidad de materiales. Mediante moldeo por inyección de metales se pueden obtener componentes de una gran variedad de materiales, que incluyen materiales especiales como las superaleaciones, los metales preciosos, los cermet, etc. También se pueden obtener piezas compuestas por dos materiales diferentes, mediante la técnica denominada “inyección a dos colores” [8, 9].
- ✓ Propiedades mejoradas. Las piezas producidas por esta técnica presentan altos grados de densificación, por lo que se obtienen propiedades mejoradas con respecto a otras técnicas pulvimetalúrgicas [1, 4].
- ✓ Complejidad de forma. Mediante MIM se pueden obtener todo tipo de geometrías, sin la necesidad de emplear operaciones de mecanizado. Esta tecnología permite obtener piezas con geometrías en 3D, con perforaciones, roscados, insignias, etc. [1, 4, 10].
- ✓ Excelente acabado superficial. Los acabados superficiales de las piezas obtenidas por esta tecnología son excelentes, por lo que no se precisan operaciones de acabado [11, 12].

- ✓ Tolerancias dimensionales estrechas. Las piezas obtenidas por MIM presentan estrechas tolerancias dimensionales, del orden de la micra [13].
- ✓ Bajos costes de producción. La producción de componentes mediante MIM es un proceso automatizable, y muy rentable en la producción de grandes lotes de piezas. Además, la eliminación de operaciones secundarias y operaciones de acabado supone un ahorro en los costes de producción [14].

Sin embargo, el moldeo por inyección de metales también presenta algunas limitaciones. Mediante MIM no se pueden producir componentes de gran tamaño. El máximo espesor de una pieza no debe superar los 10 mm. Por otra parte, el polvo de partida del proceso MIM presenta elevados costes [3].

El moldeo por inyección de metales en una metodología compleja, en la que cada una de las etapas del proceso ha de ser optimizada de forma específica para cada material. Como se muestra en la Figura 1.2, el proceso MIM consta de las siguientes etapas: selección del polvo de partida y del sistema ligante, mezclado, moldeo por inyección, eliminación del ligante y sinterización [1]. En los siguientes apartados se describen en detalle cada una de las etapas del proceso.

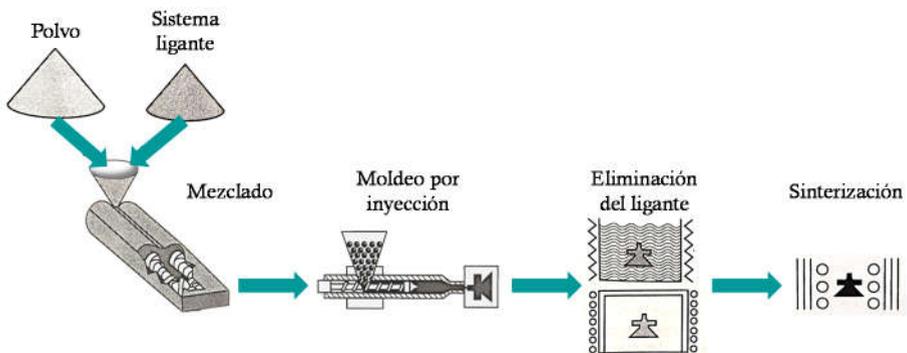


Figura 1.2. Etapas del proceso de moldeo por inyección de metales [1]

### 1.1.1 Material de partida

El moldeo por inyección de metales permite la fabricación de componentes de una amplia variedad de materiales. Los materiales más utilizados en esta

industria son los aceros inoxidables, los aceros de baja aleación, los aceros de herramientas, el cobre y sus aleaciones, el titanio y sus aleaciones, los materiales magnéticos blandos, los metales refractarios y los carburos cementados, entre otros. Para obtener dichos materiales en forma de polvo se utilizan técnicas de atomización en gas o agua, descomposición térmica, reducción de óxidos y la atomización por plasma [15]. El proceso de obtención del polvo determina sus características. Las características ideales de un polvo de partida para utilizar en un proceso MIM están determinadas por los siguientes parámetros:

- ✓ Tamaño de partícula. Las partículas de pequeño tamaño son más favorables para alcanzar altos grados de densificación. Generalmente, el tamaño medio de las partículas de polvo utilizadas en MIM está por debajo de  $22\ \mu\text{m}$  [10, 16].
- ✓ Distribución de tamaños de partícula. La distribución de tamaños de partícula del polvo ha de ser moderadamente amplia. En una distribución de tamaños de partícula teóricamente ideal para MIM, el parámetro  $D_{90}$  es inferior a  $22\ \mu\text{m}$  y el parámetro  $D_{10}$  inferior a  $2\ \mu\text{m}$ . Con estas características se consigue una buena densidad de empaquetamiento de las partículas y buena sinterabilidad. Para componentes micrométricos estos parámetros son inferiores [17, 18].
- ✓ Morfología. La forma de los polvos empleados en MIM suele ser esférica. Este tipo de morfología favorece las características de flujo del feedstock (mezcla de polímero y polvo metálico lista para inyectar) y proporciona una alta densidad de empaquetamiento de las partículas [16].

### 1.1.2 Sistema ligante

El sistema ligante está constituido por un polímero o una mezcla de polímeros y su función es aglutinar las partículas de polvo y actuar como medio para permitir su moldeo por inyección. Además, el ligante ha de proporcionar cierta resistencia a la pieza moldeada, denominada pieza en verde, para permitir su manipulación [3]. Según la naturaleza de los polímeros que los constituyen, los sistemas ligantes se pueden clasificar en cinco grupos: sistemas ligantes basados en polímeros termoplásticos, en

polímeros termoestables, en geles, sistemas ligantes basados en agua y sistemas ligantes inorgánicos [1]. Los sistemas ligantes más utilizados están basados en un polímero termoplástico y en una cera o aceite. El polímero termoplástico aporta resistencia y estabilidad dimensional a la pieza en verde, mientras que la función de la cera o aceite es disminuir la viscosidad de la mezcla, aumentar la fluidez y facilitar el moldeo [19, 20]. Además, también se utilizan diversos aditivos en función de las necesidades específicas de la mezcla. Algunos ejemplos son los dispersantes, que mejoran la interacción entre las partículas de polvo y el sistema ligante, mientras que los plastificantes se utilizan para mejorar las características de flujo de la mezcla. También se utilizan estabilizadores, que previenen la aglomeración de las partículas de polvo [3, 21, 22].

En la selección de un sistema ligante, se han de considerar los siguientes aspectos [23–25]:

- ✓ Interacción con el polvo: el sistema ligante ha de presentar un bajo ángulo de contacto (en su mojado con el sólido) y buena adhesión con el polvo. Ha de ser químicamente pasivo a las partículas de polvo y atraerlas por capilaridad.
- ✓ Características de flujo: el sistema ligante debe tener una viscosidad inferior a 10 Pa s a la temperatura de moldeo, y los cambios de viscosidad con respecto a la temperatura han de ser mínimos durante el moldeo. El sistema ligante ha de permanecer rígido tras el enfriamiento para mantener la forma de la pieza.
- ✓ Procesamiento: el sistema ligante ha de ser respetuoso con el medio ambiente. Además, ha de ser de fácil obtención y poseer un bajo coste.
- ✓ Eliminación: los residuos resultantes del proceso de eliminación del ligante no han de ser corrosivos ni tóxicos, y han de contener la menor cantidad posible de cenizas y partículas metálicas. La descomposición térmica debe ser superior a la temperatura de mezclado y moldeo.
- ✓ Otras características: los componentes del sistema ligante han de ser no higroscópicos, no deben contener elementos volátiles y no han de degradarse tras calentamientos cíclicos, para permitir su

reutilización. Además, deben poseer una larga vida útil, alta lubricidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica.

### 1.1.3 Mezclado y caracterización del feedstock

La mezcla del sistema ligante y los polvos metálicos se denomina feedstock. El proceso de mezclado de los componentes del feedstock se realiza en equipos específicos, como las mezcladoras de rotores y las extrusoras, a altos esfuerzos de cizalla y a temperaturas próximas a los puntos de fusión de los polímeros. Tras el proceso de mezclado se han de obtener feedstocks homogéneos, en los que el sistema ligante recubra todas las partículas de polvo de manera uniforme. Además, los feedstocks han de albergar la máxima carga de polvo posible, sin comprometer las características de flujo debido a una alta viscosidad. A esta carga se le denomina carga óptima. En los feedstocks con carga de polvo insuficiente se obtiene una buena fluidez, pero las piezas finales presentan bajos grados de densificación y problemas de estabilidad dimensional tras la eliminación del ligante y la sinterización. Por otra parte, si la carga de polvo en el feedstock es excesiva, la viscosidad del feedstock es alta y aparecen problemas de llenado del molde y heterogeneidades en las piezas inyectadas [26–28]. En la Figura 1.3 se muestran tres estados de un feedstock con respecto a la carga de polvo.

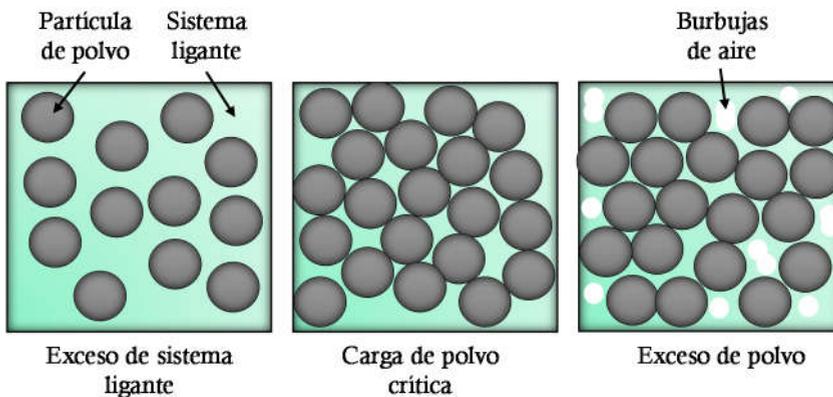


Figura 1.3. Estados del feedstock con respecto a la carga de polvo

La determinación de la carga óptima de polvo en el feedstock y la caracterización de la homogeneidad se llevan a cabo mediante diferentes técnicas basadas en la medida del par de torsión durante el mezclado

(también llamado torque), medidas de la densidad, medidas reológicas y análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) [27, 29–32].

#### 1.1.4 Inyección y caracterización de las piezas en verde

El proceso de moldeo por inyección del feedstock se realiza en un equipo de inyección de polímeros convencional. La principal diferencia de una inyectora utilizada en MIM con respecto a las utilizadas en el moldeo de plásticos es la presencia de elementos de refrigeración en el molde, para controlar el enfriamiento de las piezas. Además, se aplican recubrimientos, los cuales aportan un cierto refuerzo interior y evitan el desgaste que supone manejar un feedstock con carga de polvos metálicos (más abrasivo que un polímero sin cargar). En la Figura 1.4 se muestran las diferentes zonas de las que consta una inyectora utilizada en MIM. El feedstock, en forma de pellets, se alimenta por la tolva de la inyectora y recorre el interior del cilindro hasta llegar a la boquilla de inyección. A lo largo del recorrido por el cilindro, el feedstock se calienta progresivamente hasta alcanzar la temperatura de inyección en la zona de la boquilla. La boquilla está conectada con la parte fija del molde a través de los canales de alimentación. En el momento de la inyección, la zona móvil del molde se cierra y se alinea con la zona fija para crear la cavidad en la que se inyecta el feedstock. El feedstock se inyecta en determinadas condiciones de presión, tiempo y temperatura, para obtener piezas en verde con la geometría deseada, sin alteraciones dimensionales, rebabas, ni porosidad interna. En la optimización de la inyección de los feedstocks se han de seleccionar correctamente los siguientes parámetros: temperatura del feedstock, temperatura del molde, volumen de inyección, volumen de feedstock con el que se aplica presión a la pieza inyectada, presión de inyección, presión de mantenimiento, tiempo de enfriamiento y fuerza de extracción de la pieza [33, 34].

Durante la sinterización del material se produce una alta contracción de las piezas, que se suma a la contracción que se produce en la pieza inyectada una vez que se ha enfriado. Los moldes de MIM se diseñan con las geometrías de las piezas sobredimensionadas para compensar dicha contracción del material [35].

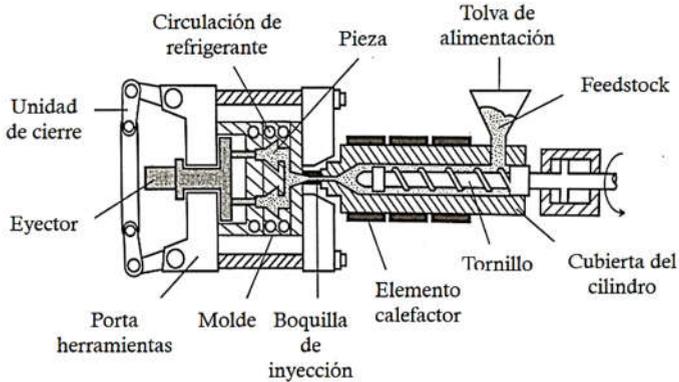


Figura 1.4. Sección transversal de una inyectora utilizada en MIM [1]

### 1.1.5 Eliminación del sistema ligante

Tras la etapa de moldeo por inyección, se elimina el sistema ligante de la pieza en verde. En este proceso se obtiene lo que se denomina pieza en marrón. La eliminación del ligante es una de las etapas más críticas de la tecnología MIM. Una eliminación incorrecta da lugar a residuos de carbono que degradan las propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, magnéticas, etc. de los materiales. Además, los parámetros de la eliminación deben diseñarse específicamente para cada pieza y material, con el fin de evitar la formación de grietas, burbujas u otros defectos que comprometan la estabilidad dimensional de las piezas [36–38].

Existen diferentes metodologías para eliminar el sistema ligante de las piezas en verde. Generalmente, la eliminación del ligante se realiza de manera gradual, en dos etapas. En la primera etapa, denominada eliminación primaria, parte del sistema ligante se elimina por disolución o evaporación. Tras esta primera etapa se forma una red de porosidad interconectada en el interior de la pieza, que favorece la salida del sistema ligante restante en la segunda etapa de la eliminación [39].

A continuación se describen los principales tipos de eliminación primaria:

- Eliminación con disolventes. En este tipo de eliminación se utiliza un disolvente para extraer una parte del sistema ligante. En los sistemas ligantes que contienen ceras o aceites, las piezas se sumergen en disolventes orgánicos durante el tiempo necesario

para disolver estos componentes. Los disolventes más utilizados son el hexano, los alcoholes y la acetona. En los sistemas ligantes basados en polietilenglicol (PEG), se utiliza el agua como medio disolvente [40–42].

- Eliminación supercrítica. Este tipo de eliminación se utiliza en los sistemas ligantes que contienen ceras. El proceso consiste en la disolución de la cera mediante el uso de dióxido de carbono líquido, a temperaturas comprendidas entre 50°C y 70°C. Es un proceso muy rápido, con la desventaja de que se necesitan cámaras especiales, que permitan trabajar con dióxido de carbono líquido [43, 44].
- Eliminación catalítica. Este tipo de eliminación se utiliza en presencia de sistemas ligantes basados en poliacetales, como el polióxido de metileno (POM). En este proceso, el POM es reducido a formaldehído en presencia de ácido nítrico. La eliminación catalítica es un proceso rápido y efectivo, pero está limitado a un solo tipo de ligante, y su utilización precisa de un equipamiento específico para el uso de gases corrosivos [45, 46].

En la segunda etapa de la eliminación del sistema ligante, la eliminación secundaria, el sistema ligante restante se elimina por degradación térmica. Para ello, las piezas se calientan lentamente hasta las temperaturas de degradación de los polímeros presentes. Tras esta etapa, las piezas quedan conformadas únicamente por las partículas de polvo unidas por débiles enlaces de difusión, por lo que presentan una alta fragilidad [47, 48].

### 1.1.6 Sinterización

El objetivo del proceso de sinterización es convertir las piezas en marrón en piezas metálicas compactas, sin alterar su geometría. Durante el proceso de sinterización, la pieza se densifica a través de la reducción de los espacios libres entre las partículas de polvo. La sinterización es un proceso activado térmicamente, en el que tienen lugar diferentes movimientos atómicos [49]. En la Figura 1.5 se muestra un esquema con los diferentes mecanismos de difusión presentes en el proceso. En la fase inicial de la sinterización, aparecen uniones entre las partículas de polvo, llamadas cuellos de sinterización. La formación de los cuellos está favorecida por los

mecanismos de difusión volumétrica y superficial. A medida que aumenta el tiempo, en la segunda fase, los cuellos crecen, el tamaño de los poros disminuye y aumenta la densificación del material. Para que se produzca la densificación del material, ha de existir transporte de masa desde el interior de las partículas hasta los cuellos. Los mecanismos de transporte de masa que favorecen la densificación son la difusión volumétrica, la difusión en borde de grano, y los flujos plástico y viscoso. Finalmente, en la etapa final de la sinterización, permanecen algunos poros aislados, de forma redondeada, y aumenta el tamaño de los granos [50, 51]. Tras el proceso de sinterización, se obtiene una pieza final altamente contraída con respecto a la pieza en verde, pero con las mismas proporciones geométricas.

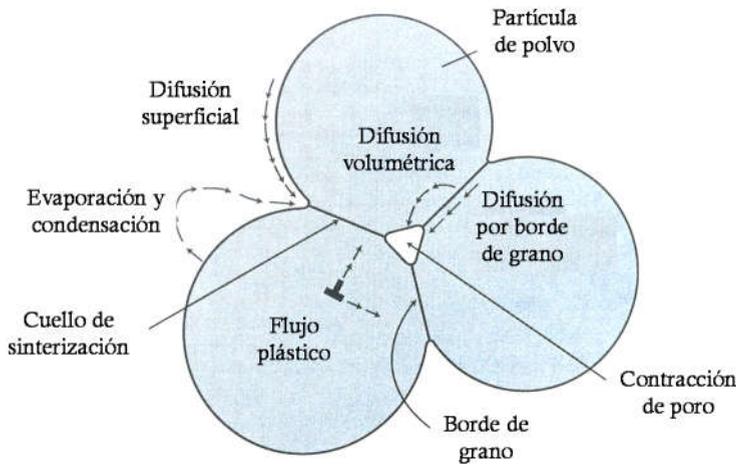


Figura 1.5. Mecanismos de transporte de masa durante el proceso de sinterización [51]

## 1.2 ALEACIONES MAGNÉTICAS BLANDAS

### 1.2.1 Aspectos generales

Al aplicar un campo magnético externo sobre un material ferromagnético se induce un campo magnético en el material. El campo magnético inducido se amplifica con respecto al aplicado según la Ecuación 1.1.

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde  $B$  es el campo inducido,  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio libre,  $H$  es el campo magnético externo y  $M$  es la magnetización o momento magnético por unidad de volumen del material. La permeabilidad de un material se define por el cociente de  $B/H$ . Este parámetro describe la medida en que el material varía su propio campo magnético en presencia de un campo externo. A medida que  $H$  aumenta,  $B$  también aumenta, hasta que alcanza un máximo, la inducción a saturación. A partir de este punto, a medida que  $H$  disminuye, la inducción no disminuye de la misma manera en que aumentó. Este fenómeno es lo que se conoce como histéresis. Al reducir el campo aplicado a cero, permanece un campo inducido en el material, que se denomina inducción residual. Para reducir la inducción hasta cero es necesario aplicar un campo magnético negativo. Este campo magnético negativo se denomina campo coercitivo, o coercitividad [52, 53].

Los materiales magnéticos blandos, o materiales magnéticos no permanentes, se caracterizan por presentar una alta magnetización espontánea en presencia de un campo magnético externo. A diferencia de los materiales magnéticos duros, o materiales magnéticos permanentes, que son capaces de generar un flujo magnético por sí mismos [54]. Los materiales magnéticos blandos se utilizan en aplicaciones en las que se requiere variar la respuesta magnética de manera controlada [55].

Los materiales magnéticos blandos están formados por regiones llamadas dominios magnéticos. Dichos dominios están separados por las paredes de dominio o muros de Bloch. En un mismo grano, pueden coexistir un gran número de dominios magnéticos, tal y como se muestra en la Figura 1.6 [56]. En estado desmagnetizado cada dominio magnético posee una orientación diferente, de manera que la magnetización neta en el material es cero. Bajo la acción de un campo magnético externo, los dominios magnéticos se alinean en la dirección del campo, como se muestra de forma esquemática en la Figura 1.7 [57]. La dirección de magnetización en un dominio dado está determinada por la estructura cristalina de material. En presencia de un campo aplicado, el primer fenómeno que se produce es el movimiento de las paredes de dominios en la dirección del campo. A medida que el campo externo crece, se produce la rotación de los dominios en la dirección del campo [58].

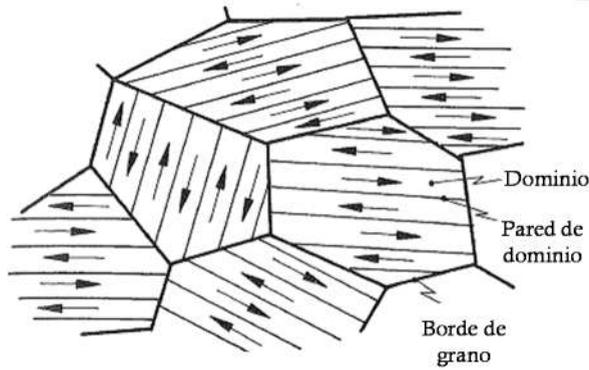


Figura 1.6. Dominios magnéticos en un policristal [56]

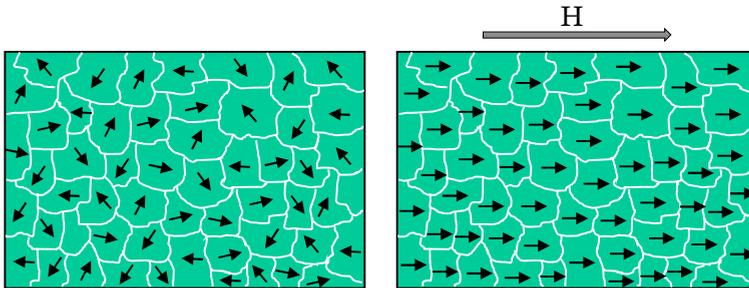


Figura 1.7. Movimiento esquemático de los dominios bajo la acción de un campo magnético externo. A la izquierda, el estado desmagnetizado, y a la derecha, movimiento de los dominios en la dirección de un campo externo

La selección de un material magnético para una determinada aplicación depende de los requerimientos específicos de dicha aplicación. Generalmente los metales se utilizan en aplicaciones estáticas o a bajas y medias frecuencias. En las aplicaciones del rango de las microondas y las radiofrecuencias se utilizan las ferritas. En la Figura 1.8 se puede observar la situación de diversas aleaciones magnéticas blandas con respecto a su magnetización a saturación y su permeabilidad [55].

A medida que aumenta la frecuencia de trabajo, aumentan las pérdidas energéticas. Las pérdidas energéticas en los materiales magnéticos blandos pueden ser de tres tipos: las pérdidas por histéresis, las pérdidas por corrientes de eddy y las pérdidas anómalas. Las primeras están relacionadas con la irreversibilidad del movimiento de los dominios magnéticos y son independientes de la frecuencia. Al contrario, las pérdidas

por corrientes de eddy y las pérdidas anómalas se incrementan al aumentar la frecuencia de operación. Este tipo de pérdidas están relacionadas con la disipación de la energía en forma de calor [59]. En la Figura 1.9 se han representado los tipos de pérdidas energéticas en un material magnético blando en función de la frecuencia de trabajo. En la Tabla 1.1 se recogen las principales aplicaciones de los materiales magnéticos blandos en función de sus frecuencias de trabajo más habituales.

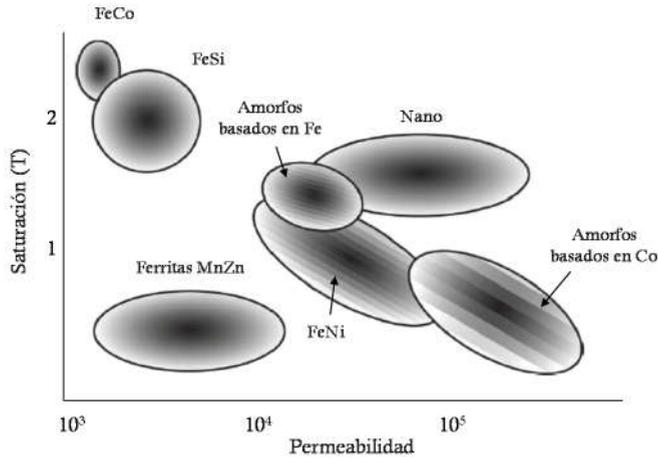


Figura 1.8. Situación de las aleaciones magnéticas blandas en función de su magnetización a saturación y su permeabilidad [55]

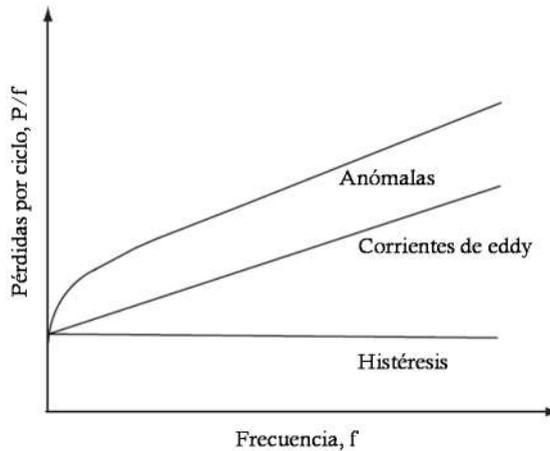


Figura 1.9. Tipos de pérdidas energéticas en un material magnético blando en función de la frecuencia de operación [59]

Tabla 1.1. Aplicaciones y rangos de frecuencia de los principales materiales magnéticos blandos utilizados en la industria

Materiales	Frecuencia	Aplicaciones
Fe puro, Fe-Co y Fe-Ni	Estática (<1Hz)	Electroimanes, relés
Fe puro, Fe-Si, Fe-Ni,	Baja frecuencia (1Hz-1kHz)	Transformadores, motores, generadores
Fe puro, Fe-Ni, Fe-Si-Al, ferritas Mn-Zn	Audio frecuencia (100 Hz- 100Khz)	Inductores, transformadores para fuentes de alimentación, transformadores de retorno de TV
Ferritas Mn-Zn, Ni-Zn	Radio frecuencia (0.1-1000MHz)	Inductores y varillas de antenas
YIG y Li	Microondas (>1 GHz)	Aislantes de microondas, variadores de fase y filtros

### 1.2.2 Aleaciones magnéticas blandas base hierro

Los materiales magnéticos blandos poseen un papel fundamental en una amplia variedad de aplicaciones industriales. Entre ellos, las aleaciones magnéticas blandas base hierro se utilizan frecuentemente dada su buena combinación de propiedades magnéticas y su relativo bajo coste. La adición de los diferentes elementos de aleación al hierro da lugar a comportamientos magnéticos completamente distintos, en las que unas propiedades magnéticas se ven favorecidas con respecto a otras. En la Figura 1.10 se muestra el efecto de los elementos de aleación en la inducción a saturación del hierro. Las aleaciones magnéticas blandas base hierro más empleadas en la industria son el hierro puro, el hierro-fósforo, el hierro-cobalto, el hierro-níquel, el hierro-aluminio, el acero inoxidable ferrítico y el hierro-silicio [52]. En la búsqueda de propiedades específicas también es frecuente encontrar aleaciones que combinan tres o más elementos de aleación de los citados anteriormente [60–62].

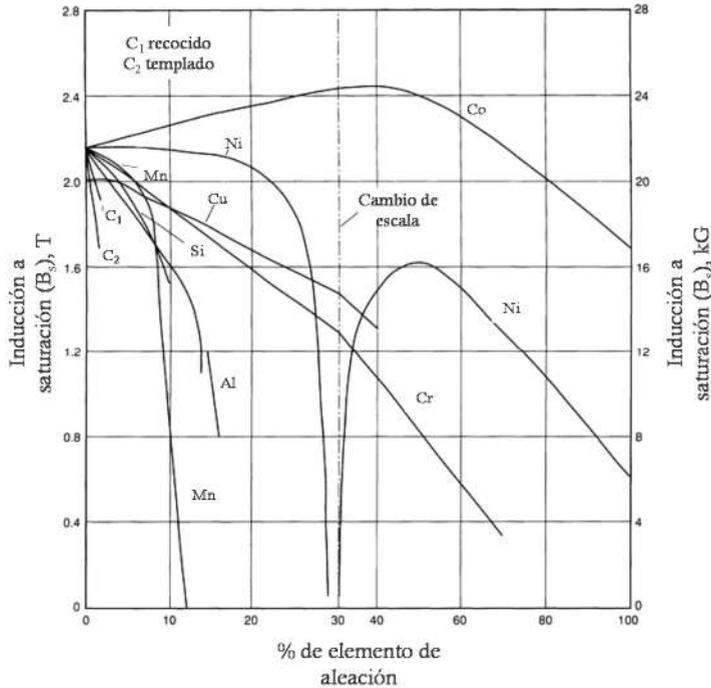


Figura 1.10. Efecto de los elementos de aleación en la inducción a saturación del hierro [63]

A continuación se describen algunas de las características más importantes de las aleaciones magnéticas blandas base hierro más utilizadas en la industria, y algunas de sus aplicaciones:

- **Hierro puro.** Presenta una alta magnetización a saturación, es muy abundante y posee un bajo impacto ambiental. Se utiliza frecuentemente en circuitos eléctricos en los que la excitación magnética está producida por materiales magnéticos permanentes, en aplicaciones de corriente alterna o en aplicaciones de baja frecuencia [64]. Para altos grados de densificación, el Fe puro puede presentar un campo coercitivo de 80 A/m y una permeabilidad máxima de 6000. Algunos ejemplos de aplicaciones en las que se utiliza hierro puro son los extremos de solenoides [52].
- **Hierro-fósforo.** La adición de fósforo al hierro reduce su campo coercitivo y aumenta su permeabilidad y su resistividad. Se utiliza en aplicaciones que requieren una respuesta magnética rápida. En

una aleación Fe-0.35P se pueden alcanzar 1.9 T de inducción y 40 A/m de campo coercitivo. Los cabezales de lectura-escritura de los discos duros se fabrican de estas aleaciones [65, 66].

- Hierro-cobalto. El cobalto es un elemento fuertemente ferromagnético. De las aleaciones magnéticas blandas, las aleaciones Fe-Co presentan las mayores temperaturas de Curie y los mayores flujos magnéticos, del orden de 2.5 T. Su principal desventaja es su alto coste. Estas aleaciones se utilizan en aplicaciones que requieren altos flujos magnéticos por unidad de volumen, como los motores de las turbinas de generación y los soportes de grabación [67–69]. Este material también se utiliza en la fabricación de los sensores tipo brújula incorporados en los “smartphones” [70, 71].
- Hierro-níquel. De los materiales magnéticos blandos base hierro, las aleaciones Fe-Ni presentan las mayores permeabilidades. La aleación Fe-80Ni puede presentar permeabilidades de hasta 95000, con campos coercitivos de 2 A/m. Esta combinación de propiedades promueven su utilización en aplicaciones de muy baja excitación en las que se requiere una respuesta rápida, como los cabezales de las impresoras y los relés [52, 72].
- Hierro-aluminio. El aluminio se utiliza generalmente junto con otros elementos de aleación. Su principal efecto es el aumento de la resistividad, lo que disminuye las pérdidas por corrientes de eddy [63, 73]. En el caso de las aleaciones Fe-Si-Al, la sustitución de átomos de Si por átomos de Al previene los fenómenos de orden-desorden característicos de la aleación Fe-Si, de forma que dicha aleación cristaliza en la estructura ordenada DO<sub>3</sub> [74].
- Acero inoxidable. Se utiliza en aplicaciones en las que se requieren propiedades magnéticas moderadas junto con una buena resistencia a la corrosión. En estos materiales, la magnetización a saturación es del orden de 1.5T, el campo coercitivo de 200 A/m y la permeabilidad de 2500. Los aceros inoxidables se utilizan en parte de los sensores de los sistemas ABS y en los inyectores de combustible de los automóviles [75–78].

- Hierro-silicio. El silicio se añade al hierro como elemento de aleación para aumentar su resistividad. Sin embargo, la adición de este elemento provoca la disminución de la inducción y aumenta la dureza y resistencia del material, lo que dificulta su procesado. Las aleaciones Fe-Si se utilizan generalmente en aplicaciones de corriente alterna, en frecuencias entre los cientos hasta los pocos miles de Hz. Estos materiales se emplean en interruptores de solenoide y relés, entre otros [79].

#### *I. Aleaciones magnéticas blandas base hierro pulvimetalúrgicas*

Las dos técnicas clásicas para la obtención de aleaciones magnéticas blandas base hierro de alta pureza son la fusión en vacío y el refinado por zonas. Los lingotes obtenidos tras dichas técnicas se someten a un proceso de forja, tras el que se obtiene el material en forma de barras o láminas. La obtención de componentes se realiza mediante operaciones de mecanizado [80].

El desarrollo de las tecnologías ha propiciado la búsqueda de técnicas de producción alternativas que mejoren las propiedades de los materiales magnéticos blandos. La mayor o creciente concienciación medioambiental también es responsable de este desarrollo. En países desarrollados, cerca del 30% del total de la energía producida se consume en la industria, de la cual, el 65% es consumida por máquinas eléctricas. Una mejora de un 1% en la eficiencia de este consumo supondría un ahorro de cientos de millones de euros y la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en cerca de 2.2 millones de toneladas de carbón equivalente. Por lo tanto, la mejora en la eficiencia de las máquinas eléctricas y la reducción de las pérdidas supone la mejora de aspectos económicos y medioambientales. Además, existen normativas medioambientales que instan a la mejora de la eficiencia de los dispositivos eléctricos y electrónicos. Por ejemplo, la normativa de regulación 640/2009 de la comisión europea insta ciertos requisitos de diseño ecológico para los dispositivos que utilizan energía y representan un volumen significativo de ventas [81]. Esto concierne específicamente a la mejora de la eficiencia de los motores eléctricos, generadores, transformadores, actuadores, etc. En todas estas aplicaciones los materiales magnéticos blandos base hierro poseen un papel fundamental [82–84].

A partir de los años 90 comenzaron a surgir métodos alternativos para la obtención de componentes de estas aleaciones, basados en la pulvimetalurgia, como la aleación mecánica o la compactación y sinterización [52, 69]. Los materiales magnéticos blandos pulvimetalúrgicos pueden clasificarse en dos categorías: de primera y de segunda generación. A continuación se citan algunas características de cada uno de estos grupos:

- ✓ Materiales magnéticos blandos de primera generación: esta categoría incluye las aleaciones magnéticas blandas obtenidas mediante procesos de sinterización. La compactación y sinterización es el proceso más común empleado en esta categoría. Para obtener materiales de altas densidades de flujo se precisan materiales de partida de alta pureza, el uso de altas presiones de compactación en caliente y la utilización de lubricantes. Típicamente los materiales se compactan a presiones de 600-800 MPa y se sinterizan a temperaturas comprendidas entre 1120°C y 1250°C. Mediante compactación y sinterización se obtienen materiales de densidades relativas del 92 al 94% [52, 85, 86].
- ✓ Materiales magnéticos blandos de segunda generación o a partir de núcleos de polvo: en este grupo se sitúan los materiales magnéticos blandos que se obtienen sin la utilización de procesos de sinterización. Generalmente el polvo de partida se obtiene a partir de procesos de aleación mecánica o solidificación rápida. Los núcleos de polvo están compuestos por partículas de 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente, las cuales están aisladas individualmente mediante una capa de recubrimiento inorgánico. El polvo recubierto se mezcla con lubricantes y ligantes y se compactan. Finalmente, los compactos se someten a un tratamiento térmico para densificar el material, a temperatura por debajo del punto de degradación del recubrimiento. La principal ventaja de los núcleos de polvo es la disminución de las pérdidas por corrientes de eddy. Sin embargo, estos materiales presentan bajas propiedades mecánicas, y menores inducciones y permeabilidades que los materiales de primera generación [52, 69, 85, 87-89].

En los últimos años se ha contemplado la utilización del moldeo por inyección de metales como técnica de producción alternativa de materiales

magnéticos blandos base hierro. El MIM es una técnica pulvimetalúrgica cuyas características de producción pueden permitir la obtención de piezas magnéticas blandas de propiedades mejoradas. A continuación se citan las ventajas de la utilización de MIM en la producción de aleaciones magnéticas blandas:

- ✓ Sin operaciones secundarias. Las operaciones secundarias deterioran la respuesta magnética de los materiales magnéticos blandos [90–92]. Mediante MIM se pueden obtener componentes en su geometría final, con altas tolerancias dimensionales, sin la necesidad de utilizar operaciones secundarias. Esto da lugar a propiedades mejoradas y supone un ahorro en los costes de producción.
- ✓ Excelentes acabados superficiales. Un buen acabado superficial es determinante para la minimización de las pérdidas en las aleaciones magnéticas blandas [93]. La tecnología MIM permite obtener componentes de excelentes acabados superficiales, lo que suprime la necesidad de operaciones de acabado.
- ✓ Sin limitación en el contenido de elementos de aleación. En el caso de las aleaciones Fe-Si y Fe-Co, al aumentar el contenido del elemento de aleación, los materiales se endurecen y se dificulta su procesado mediante técnicas que impliquen deformación. Mediante MIM se pueden obtener aleaciones de alto contenido en elementos de aleación [94].
- ✓ Altas densidades. El aumento de la densidad conlleva la mejora de la respuesta magnética de los materiales magnéticos blandos [56]. Mediante MIM se alcanzan productos finales de alta densidad, próximas 99% de densidad relativa con respecto a un producto forjado, lo que implica propiedades mejoradas con respecto a la compactación y sinterización [95, 96].
- ✓ Control de impurezas. La contaminación por elementos intersticiales deteriora las propiedades magnéticas de las aleaciones base hierro. Mediante los procesos de eliminación del ligante y sinterización se puede controlar el contenido en elementos

intersticiales y mejorar la respuesta magnética de estos materiales [56, 95].

El método de fabricación modifica las características microestructurales de los materiales. Esto conlleva importantes diferencias en sus propiedades magnéticas finales. Dependiendo de los requerimientos de la aplicación final ha de seleccionarse el método de obtención más adecuado [85, 97]. En la Tabla 1.2 se muestra el efecto de algunos de los parámetros de fabricación en las propiedades finales de las aleaciones magnéticas blandas base hierro.

Tabla 1.2. Efecto de los parámetros de procesamiento en las propiedades magnéticas de las aleaciones base hierro [85]

	Aumento tamaño partícula	Adición lubricante	Adición ligante	Aumento presión compactación	Tratamiento térmico
$\mu$	↑	↓	↓	↑	↑
B	↑	↓	↓	↑	↑
$H_c$	↑	-	-	↑	↓
$\rho_e$	↓	↑	↑	↓	↓

Donde  $\mu$  es la permeabilidad, B es la inducción,  $H_c$  el campo coercitivo y  $\rho_e$  la resistividad eléctrica del material. La flecha ascendente significa la mejora en las propiedades y la flecha descendente el empeoramiento.

### 1.2.3 Aleaciones magnéticas blandas Fe-Si

La mejora de las propiedades mecánicas del hierro al añadir silicio como elemento de aleación es un hecho conocido desde principios del siglo XIX. Sin embargo, hasta finales de dicho siglo no se realizaron investigaciones sistemáticas de las aleaciones Fe-Si. En el año 1889, en base a los estudios de las propiedades mecánicas de estos materiales, Hadfield caracterizó el comportamiento eléctrico de algunas aleaciones Fe-Si. Los resultados que obtuvo no fueron satisfactorios, debido a la menor susceptibilidad y mayor resistividad de estos materiales con respecto al hierro puro. Al continuar con dicha investigación, en el año 1900 se reportaron las primeras propiedades magnéticas de aleaciones Fe-Si y se descubrió con sorpresa que estas aleaciones poseían mayor permeabilidad y menores pérdidas que el Fe puro. Este descubrimiento propició por primera vez el uso de las aleaciones Fe-Si en aplicaciones eléctricas. Hoy en día, se producen más de

1 millón de toneladas de aleaciones de hierro-silicio para su utilización en aplicaciones eléctricas y electrónicas [80, 98].

I. El silicio como elemento de aleación en el hierro

La adición de silicio en el hierro aumenta su carácter magnético blando. A continuación se describen los principales efectos de la adición de silicio como elemento de aleación en el hierro:

- Disminución del campo coercitivo. Al aumentar el contenido en silicio, el campo coercitivo disminuye. Para bajos contenidos de silicio, se produce una disminución de la fuerza coercitiva de hasta el 50% con respecto a la del hierro puro [80].
- Aumento de la resistividad eléctrica. La adición de silicio al hierro aumenta drásticamente su resistividad eléctrica, lo que a su vez disminuye las pérdidas por corrientes de eddy. La adición del 3% en peso de silicio en el hierro provoca el aumento de la resistividad de  $0.13 \mu\Omega\cdot\text{m}$  hasta  $0.55 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , [56, 99].
- Mejora en la resistencia a corrosión. El aumento del contenido en silicio en el hierro mejora su resistencia frente a la oxidación [100–102].
- Aumento de la resistencia y disminución de la ductilidad. Al aumentar el contenido en silicio, el material aumenta su resistencia y disminuye su ductilidad. Para contenidos por encima del 4% en peso de silicio, la producción de componentes a través de procesos de forja es muy complicada [103–105]. El aumento de la resistencia está asociado al orden-desorden de las fases  $\text{DO}_3$  y  $\text{B}_2$  presentes en la microestructura. Las aleaciones de alto contenido en silicio se obtienen por métodos de “vapor deposition”, “direct powder rolling” y “spray forming” [106]. Además, es frecuente la realización de tratamientos térmicos para la mejora de la ductilidad de estos materiales [107–109].
- Disminución de la temperatura de Curie y de la magnetización a saturación. Al añadir un 3% en peso de silicio, la temperatura de Curie disminuye en  $26^\circ\text{C}$  mientras que la magnetización cae en 2 kG [110].

En la Figura 1.11 se muestra la variación de algunas propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Si con respecto al contenido en silicio.

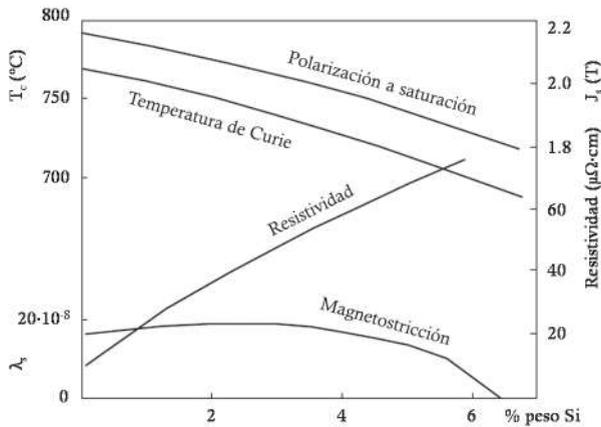


Figura 1.11. Variación de las propiedades del hierro en función del contenido en silicio [55]

## II. Clasificación de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si

Las características microestructurales de las aleaciones Fe-Si dependen de su método de obtención. Dependiendo del tamaño de grano y de su textura, estas aleaciones pueden ser de grano no orientado, de grano orientado y aleaciones micro y nanocristalinas. A continuación se citan algunas particularidades de las aleaciones Fe-Si en función de su tamaño de grano y textura:

- Aleaciones Fe-Si de grano no orientado. Estas aleaciones muestran un comportamiento magnético isotrópico. Para contenidos inferiores al 4% en peso de Si, estos materiales se obtienen generalmente por métodos de fundición. Para la obtención de propiedades magnéticas mejoradas se ha de limitar el contenido en elementos intersticiales y controlar el crecimiento de grano [111, 112].
- Aleaciones Fe-Si de grano orientado. Estas aleaciones muestran un comportamiento anisotrópico, en el que las propiedades magnéticas están mejoradas en una cierta dirección de magnetización. Estos materiales se laminan de forma en que se

obtiene una microestructura de grano orientado en la dirección cristalográfica  $\langle 001 \rangle$  (en el caso del Fe-3Si y la mayoría de las composiciones), que se corresponde con la dirección de magnetización más favorable. Esta microestructura resulta de procesos de laminado en caliente, laminado en frío y recocido, los cuales finalizan con un proceso de recristalización secundaria que conducen a la obtención de una única textura. Las aleaciones de grano orientado presentan una permeabilidad mejorada y menores pérdidas que las de grano no orientado [113–116]. Sin embargo, la inducción de estas aleaciones es menor, como se puede observar en la Figura 1.12, donde se representan las pérdidas energéticas y la inducción de una aleación Fe-Si de grano no orientado comparada con una de grano orientado [63]. Las aleaciones de grano orientado sólo pueden obtenerse para contenidos en silicio por debajo del 4%, debido al aumento en la resistencia y la disminución de la ductilidad, que dificultan su procesamiento por técnicas que impliquen deformación [117, 118].

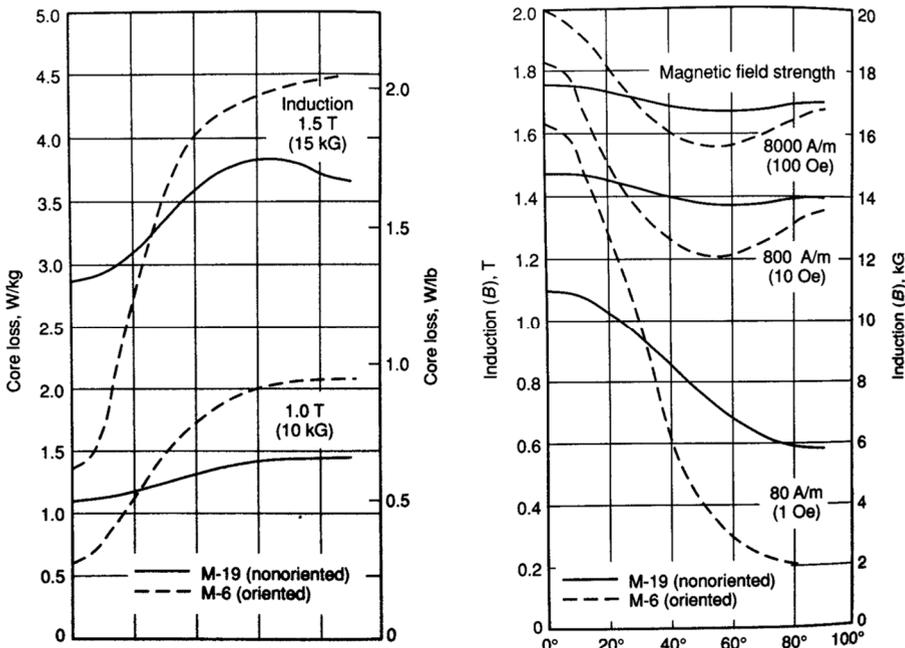


Figura 1.12. Pérdidas energéticas e inducción de una aleación Fe-Si de grano orientado y una aleación Fe-Si de grano no orientado, de contenido en silicio similar [63]

- Aleaciones Fe-Si micro y nanocristalinas. Este tipo de aleaciones se producen por técnicas de solidificación rápida, que permiten la obtención de materiales con tamaño de grano reducido. Mediante el control del tamaño de grano y el espesor de las láminas producidas se pueden alcanzar ciertas propiedades mejoradas con respecto a las aleaciones de grano orientado, como la reducción de las pérdidas por histéresis [57, 119, 120].

A pesar de que el uso de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si comenzó a principios del siglo XX, el desarrollo de estos materiales continúa en plena expansión. Prueba de ello son los numerosos estudios recientes que se centran en la búsqueda de la mejora de sus propiedades por la adición de nuevos elementos de aleación, por la modificación de su microestructura y mediante el uso de nuevas técnicas de procesado. Entre dichos estudios recientes, cabe mencionar la utilización de nuevas técnicas de procesamiento para mejorar la eficiencia de algunos dispositivos, como el desarrollo de inyectores de gasolina con mayor eficiencia energética mediante la tecnología MIM [121]; la aplicación de recubrimientos para limitar las pérdidas del material [122]; el desarrollo de nuevos métodos para la caracterización magnética [123, 124]; e incluso la mejora de los métodos clásicos de procesamiento de estas aleaciones [106, 125, 126].

## REFERENCIAS

1. R. M. German, *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton (New Jersey): Metal Powder Industries Federation, 1997.
2. V. M. Kryachek, "Injection Moulding (Review)," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 43, no. 7–8, pp. 336–348, 2004.
3. D. F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012.
4. R. M. German, *Metal Injection Molding: A Comprehensive MIM Design Guide*. Princeton, N.J.: MPIF, 2011.
5. R. M. German, "Materials for Microminiature Powder Injection Molded Medical and Dental Devices," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 46, no. 2, pp. 15–18, Apr. 2010.

6. J. T. Strauss, "Applications for Precious Metal Powders," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 45, no. 5, pp. 21–26, Oct. 2009.
7. V. Piotter, W. Bauer, T. Benzler, and A. Emde, "Injection molding of components for microsystems," *Microsyst. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 99–102, 2001.
8. P. Imgrund, A. Rota, F. Petzoldt, and A. Simchi, "Manufacturing of multi-functional micro parts by two-component metal injection moulding," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 33, no. 1–2, pp. 176–186, Oct. 2006.
9. J. L. Johnson and R. M. German, "Pim Materials," *Adv. Mater. Process.*, vol. 161, no. 4, p. 35, Apr. 2003.
10. B. A. Mathew and R. Mastromatteo, "Metal injection moulding for automotive applications," *Met. Powder Rep.*, vol. 57, no. 3, pp. 20–23, Mar. 2002.
11. L. Liu, N. H. Loh, B. Y. Tay, S. B. Tor, Y. Murakoshi, and R. Maeda, "Effects of thermal debinding on surface roughness in micro powder injection molding," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 3, pp. 809–812, Feb. 2007.
12. A. Islam, N. Giannakas, D. M. Marhöfer, G. Tosello, and H. N. Hansen, "The Shrinkage Behavior and Surface Topographical Investigation for Micro Metal Injection Molding," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, no. 1, pp. 1–5, May 2015.
13. K. M. Kulkarni, "Dimensional precision of MIM parts under production conditions," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 33, no. 4, pp. 29–41, 1997.
14. J. ter Maat, C. Cristea, and O. Cojocar, "Current Trends in the Application of Powder Injection Moulding," in *Researches in Powder Metallurgy*, vol. 672, I. Chicinas and L. Brandusan, Eds. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, pp. 12–16, 2011.
15. W. Schatt, E. P. M. Association, and K.-P. Wieters, *Powder metallurgy: processing and materials*. European Powder Metallurgy Association, 1997.

16. T. Hartwig, G. Veltl, F. Petzoldt, H. Kunze, R. Scholl, and B. Kieback, "Powders for metal injection molding," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1211–1216, Jan. 1998.
17. K. Okubo, S. Tanaka, and H. Ito, "The effects of metal particle size and distributions on dimensional accuracy for micro parts in micro metal injection molding," *Microsyst. Technol.*, vol. 16, no. 12, pp. 2037–2041, Sep. 2010.
18. M. E. Sotomayor, A. Várez, and B. Levenfeld, "Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection moulding feedstocks," *Powder Technol.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 30–36, Jun. 2010.
19. P. Setasuwon, A. Bunchavimonchet, and S. Danchaiwijit, "The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 196, no. 1–3, pp. 94–100, Jan. 2008.
20. M. T. Zaky, F. S. Soliman, and A. S. Farag, "Influence of paraffin wax characteristics on the formulation of wax-based binders and their debinding from green molded parts using two comparative techniques," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 18–19, pp. 5981–5989, Sep. 2009.
21. Y. Li, X. Liu, F. Luo, and J. Yue, "Effects of surfactant on properties of MIM feedstock," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2007.
22. D. Bleyan, B. Hausnerova, and P. Svoboda, "The development of powder injection moulding binders: A quantification of individual components' interactions," *Powder Technol.*, vol. 286, pp. 84–89, Dec. 2015.
23. A. C. Gonçalves, "Metallic powder injection molding using low pressure," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 193–198, Dec. 2001.
24. R. M. German, *Powder injection molding: design and applications: user's guide*. State College, PA: Innovative Materials Solutions, 2003.
25. A. Fayyaz, N. Muhamad, A. B. Sulong, H. S. Yunn, S. Y. M. Amin, and J. Rajabi, "Micro-powder injection molding of cemented

- tungsten carbide: feedstock preparation and properties,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, Part A, pp. 3605–3612, Apr. 2015.
26. X. Kong, T. Barriere, and J. C. Gelin, “Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 11, pp. 2173–2182, Nov. 2012.
  27. P. Suri, S. V. Atre, R. M. German, and J. P. de Souza, “Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 356, no. 1–2, pp. 337–344, Sep. 2003.
  28. Y. Li, L. Li, and K. A. Khalil, “Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 432–439, Mar. 2007.
  29. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, “Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics,” *Powder Metall.*, vol. 53, no. 1, pp. 34–40, Mar. 2010.
  30. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, “Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding,” *Mater. Lett.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 109–114, Nov. 2000.
  31. J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan, and P. Ramakrishnan, “Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 5, pp. 567–574, 1996.
  32. B. Hausnerova, T. Sedlacek, P. Filip, and P. Saha, “The effect of powder characteristics on pressure sensitivity of powder injection moulding compounds,” *Powder Technol.*, vol. 206, no. 3, pp. 209–213, Jan. 2011.
  33. G. Fu, N. H. Loh, S. B. Tor, Y. Murakoshi, and R. Maeda, “Effects of injection molding parameters on the production of microstructures by micropowder injection molding,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 20, no. 6, pp. 977–985, 2005.
  34. T. Barriere, B. Liu, and J. C. Gelin, “Determination of the optimal process parameters in metal injection molding from experiments and

- numerical modeling,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, pp. 636–644, Dec. 2003.
35. D. Annicchiarico and J. R. Alcock, “Review of Factors that Affect Shrinkage of Molded Part in Injection Molding,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 29, no. 6, pp. 662–682, Jun. 2014.
  36. R. K. Enneti, S. J. Park, R. M. German, and S. V. Atre, “Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 27, no. 2, pp. 103–118, Feb. 2012.
  37. M. R. Raza, F. Ahmad, M. A. Omar, R. M. German, and A. S. Muhsan, “Role of Debinding to Control Mechanical Properties of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 699, pp. 875–882, May 2013.
  38. W. J. Tseng and C.-K. Hsu, “Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings,” *Ceram. Int.*, vol. 25, no. 5, pp. 461–466, Jul. 1999.
  39. S. W. Kim, H.-W. Lee, H. Song, and B. H. Kim, “Pore structure evolution during solvent extraction and wicking,” *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 1, pp. 7–14, Jan. 1996.
  40. H.-K. Lin and K.-S. Hwang, “In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding,” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 12, pp. 4303–4309, Jul. 1998.
  41. E. J. Westcot, C. Binet Andrandall, and M. German, “In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components,” *Powder Metall.*, vol. 46, no. 1, pp. 61–67, Mar. 2003.
  42. W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang, and M.-H. Hon, “Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders,” *Ceram. Int.*, vol. 29, no. 7, pp. 745–756, 2003.
  43. T. Shimizu, A. Kitazima, M. Nose, S. Fuchizawa, and T. Sano, “Production of large size parts by MIM process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 199–202, Dec. 2001.
  44. S. W. Kim, H.-W. Lee, and H. Song, “Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking,” *Ceram. Int.*, vol. 25, no. 7, pp. 671–676, Sep. 1999.

45. M. Bloemacher and D. Weinand, "Catamold™—A new direction for powder injection molding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 918–922, Jan. 1997.
46. J. Gonzalez-Gutierrez, G. B. Stringari, Z. M. Megen, P. Oblak, B. S. von Bernstorff, and I. Emri, "Selection of appropriate polyoxymethylene based binder for feedstock material used in powder injection moulding," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 602, no. 1, p. 012001, 2015.
47. S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad, and J. A. Ghani, "Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 2819–2824, Mar. 2014.
48. Y. Shengjie, Y. C. Lam, S. C. M. Yu, and K. C. Tam, "Thermal debinding modeling of mass transport and deformation in powder-injection molding compact," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 33, no. 3, pp. 477–488.
49. S.-J. L. Kang, "1 - SINTERING PROCESSES," in *Sintering*, Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 3–8, 2005.
50. German/Messing, *Sintering Technology*. CRC Press, 1996.
51. R. M. German, *Powder metallurgy of iron and steel*. Wiley, 1998.
52. J. A. Bas, J. A. Calero, and M. J. Dougan, "Sintered soft magnetic materials. Properties and applications," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 254–255, pp. 391–398, Jan. 2003.
53. R. Grössinger, H. Sassik, D. Holzer, and N. Pillmayr, "Magnetic characterization of soft magnetic materials—experiments and analysis," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 254–255, pp. 7–13, Jan. 2003.
54. G. Bertotti, "Chapter 1 - Magnetic Hysteresis," in *Hysteresis in Magnetism*, San Diego: Academic Press, pp. 3–30, 1998.
55. S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*. CRC Press, 2011.
56. C. Lall, *Soft magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.

57. R. A. MacCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. London [etc.]: Academic Press, 1994.
58. F. Fiorillo and I. D. Mayergoyz, *Characterization and Measurement of Magnetic Materials*, 1 edition. Amsterdam; San Diego, CA: Academic Press, 2005.
59. J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
60. T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada, "A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity," *Nature*, vol. 392, no. 6678, pp. 796–798, Apr. 1998.
61. P. Foroughi and M. Moghadasi, "The Effect of Heat Treatment on the Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Ni-Si Powders," *Adv. Mater. Res.*, vol. 829, pp. 693–697, Nov. 2013.
62. R. Hasegawa, "Design and synthesis of magnetic structures," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 299, no. 3, pp. 199–204, 2001.
63. A. S. for Metals and J. R. Davis, *ASM handbook. 2. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM international, 2009.
64. S. Tajima, T. Hattori, M. Kondoh, H. Okajima, M. Sugiyama, and T. Kikko, "Magnetic Properties and Microstructure of High-Density Sintered Iron Formed by Warm Compaction Using Die Wall Lubrication," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 6, pp. 1402–1406, 2005.
65. R. Gautam, D. Prabhu, V. Chandrasekaran, R. Gopalan, and G. Sundararajan, "Effect of Si addition on AC and DC magnetic properties of (Fe-P)-Si alloy," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055921, May 2016.
66. S. K. Chaurasia, U. Prakash, P. S. Misra, and K. Chandra, "Development of P/M Fe-P soft magnetic materials," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 191–196, 2012.
67. J. m. MacLaren and W. h. Butler, "Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, p. 4833, Apr. 1999.

68. B. Y. Zong, N. N. Phuoc, Y. P. Wu, P. Ho, Y. Yang, and Z. W. Li, "Electrodeposited thin FeCo films with highly thermal stable properties in high frequency range obtained by annealing in a strong magnetic field," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 6, p. 065306, 2016.
69. H. Shokrollahi, "The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3374–3387, Oct. 2009.
70. K. Mohri and Y. Honkura, "Amorphous Wire and CMOS IC Based Magneto-Impedance Sensors—Origin, Topics, and Future," *Sens. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 267–270, Mar. 2007.
71. D. S. Lam, J. Devkota, N. T. Huong, H. Srikanth, and M. H. Phan, "Enhanced High-Frequency Magnetoresistance Responses of Melt-Extracted Co-Rich Soft Ferromagnetic Microwires," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 5, pp. 2395–2400, Jan. 2016.
72. A. H. Bahrami, H. Ghayour, and S. Sharafi, "Evolution of microstructural and magnetic properties of mechanically alloyed Fe<sub>80</sub> xNi<sub>20</sub>Six nanostructured powders," *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 7–14, Nov. 2013.
73. E. C. Buc, S. K. Putatunda, and R. Naik, "Soft Magnetic Properties of Fe-5 wt%Al Alloy," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 23, no. 3, pp. 289–294, Mar. 2008.
74. V. Cardoso Schwindt, M. Sandoval, J. S. Ardenghi, P. Bechthold, E. A. González, and P. V. Jasen, "Electronic structure and magnetism on FeSiAl alloy: A DFT study," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 389, pp. 73–76, Sep. 2015.
75. B. Mondal, S. Chabri, G. Sardar, N. Bhowmik, A. Sinha, and P. P. Chattopadhyay, "Magnetic and mechanical properties of Cu (75 wt%) – 316L grade stainless steels synthesized by ball milling and annealing," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 381, pp. 14–20, May 2015.
76. P. Oxley, J. Goodell, and R. Molt, "Magnetic properties of stainless steels at room and cryogenic temperatures," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 14, pp. 2107–2114, Jul. 2009.
77. D. A. De Antonio, "Soft Magnetic Ferritic Stainless Steels," *Adv. Mater. Process.*, vol. 161, no. 10, p. 29-32, Oct. 2003.

78. S. S. M. Tavares, D. Fruchart, S. Miraglia, and D. Laborie, "Magnetic properties of an AISI 420 martensitic stainless steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 312, no. 1–2, pp. 307–314, Nov. 2000.
79. W. J. Yuan, J. G. Li, Q. Shen, and L. M. Zhang, "A study on magnetic properties of high Si steel obtained through powder rolling processing," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 76–80, Jan. 2008.
80. C.-W. Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Courier Corporation, 2013.
81. Official Journal of the European Union, "COMMISSION REGULATION (EC) No 640/2009 of 22 July 2009 implementing Directive 2005/32/EC of the European Parliament and of the Council with regard to ecodesign requirements for electric motors." 22-Jul-2009.
82. T. P. P. Phway and A. J. Moses, "Magnetostriction trend of non-oriented 6.5% Si-Fe," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 20, pp. e611–e613, Oct. 2008.
83. Z. Wu, X. Fan, J. Wang, G. Li, Z. Gan, and Z. Zhang, "Core loss reduction in Fe–6.5 wt.%Si/SiO<sub>2</sub> core–shell composites by ball milling coating and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 21–28, Dec. 2014.
84. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, Feb. 2011.
85. H. Shokrollahi and K. Janghorban, "Soft magnetic composite materials (SMCs)," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1–3, pp. 1–12, Jul. 2007.
86. K. Narasimhan, F. Hanejko, and M. L. Marucci, "Soft magnetic material for AC applications," *Hoeganaes Corp.* 2007.
87. K. Narasimhan, F. Hanejko, and M. L. Marucci, "PM soft magnetics knock on the door of commerciality," *Met. Powder Rep.*, vol. 62, no. 11, pp. 23–25, Dec. 2007.

88. H. Shokrollahi and K. Janghorban, “The effect of compaction parameters and particle size on magnetic properties of iron-based alloys used in soft magnetic composites,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 134, no. 1, pp. 41–43, Sep. 2006.
89. T. Schäfter, J. Burghaus, W. Pieper, F. Petzoldt, and M. Busse, “New concept of Si-Fe based sintered soft magnetic composite,” *Powder Metall.*, vol. 58, no. 2, pp. 106–111, May 2015.
90. A. Saleem, N. Alatawneh, R. R. Chromik, and D. A. Lowther, “Effect of Shear Cutting on Microstructure and Magnetic Properties of Non-Oriented Electrical Steel,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 5, pp. 1–4, May 2016.
91. A. Schoppa, J. Schneider, and J.-O. Roth, “Influence of the cutting process on the magnetic properties of non-oriented electrical steels,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 100–102, Jun. 2000.
92. A. Schoppa, J. Schneider, and C.-D. Wuppermann, “Influence of the manufacturing process on the magnetic properties of non-oriented electrical steels,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 74–78, Jun. 2000.
93. B. Weidenfeller and W. Riehemann, “Effects of surface treatments on the hysteresis losses of GO iron silicon steel,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 292, pp. 210–214, Apr. 2005.
94. A. Silva, J. A. Lozano, R. Machado, J. A. Escobar, and P. A. P. Wendhausen, “Study of soft magnetic iron cobalt based alloys processed by powder injection molding,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 14, pp. e393–e396, Jul. 2008.
95. F. G. Hanejko, H. G. Rutz, and C. G. Oliver, “Effects of processing and materials on soft magnetic performance of powder metallurgy parts,” *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, vol. 6, pp. 375–403, 1992.
96. H. G. Rutz, F. G. Hanejko, G. W. Ellis, and N. J. Riverton, “The manufacture of electromagnetic components by the powder metallurgy process,” *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, vol. 1, p. 1, 1997.
97. R. Hasegawa, “Design and fabrication of new soft magnetic materials,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 329, no. 1–3, pp. 1–7, Nov. 2003.

98. W. Zulehner, "Historical overview of silicon crystal pulling development," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 73, no. 1–3, pp. 7–15, Apr. 2000.
99. M. Yousefi and S. Sharafi, "The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying," *Mater. Des.*, vol. 37, pp. 325–333, May 2012.
100. Z. Dan *et al.*, "Effect of Si addition on the corrosion properties of amorphous Fe-based soft magnetic alloys," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 402, pp. 36–43, Oct. 2014.
101. S. Chen and L. Rong, "Effect of silicon on the microstructure and mechanical properties of reduced activation ferritic/martensitic steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, pp. 13–19, Apr. 2015.
102. X. LIU, Y. HE, G. CAO, T. JIA, T. WU, and Z. LIU, "Effect of Si Content and Temperature on Oxidation Resistance of Fe-Si Alloys," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 22, no. 3, pp. 238–244, Mar. 2015.
103. M. Youseffi, C. S. Wright, and F. M. Jeyacheya, "Effects of silicon addition and process conditions upon  $\alpha$ -phase sintering, sinter hardening, and mechanical properties of Fe-1.5Mo powder," *Powder Metall.*, vol. 45, no. 1, pp. 53–62, Feb. 2002.
104. H. Haiji, K. Okada, T. Hiratani, M. Abe, and M. Ninomiya, "Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 160, pp. 109–114, Jul. 1996.
105. Y. Li and X. Chen, "Microstructure and mechanical properties of austempered high silicon cast steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 308, no. 1–2, pp. 277–282, Jun. 2001.
106. J. Xie, H. Pan, H. Fu, and Z. Zhang, "High Efficiency Warm-cold Rolling Technology of Fe-6.5wt%Si Alloy Sheets," *Procedia Eng.*, vol. 81, pp. 149–154, Jan. 2014.
107. J. S. Shin *et al.*, "Ordering–disordering phenomena and microhardness characteristics of B2 phase in Fe–(5–6.5%)Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, no. 1–2, pp. 282–290, Oct. 2005.
108. C. C. Lima, M. C. A. da Silva, M. D. C. Sobral, R. E. Coelho, and C. Bolfarini, "Effects of order–disorder reactions on rapidly quenched

- Fe-6.5%Si alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, Supplement 1, pp. S314–S316, Feb. 2014.
109. R. K. Roy, A. K. Panda, M. Ghosh, A. Mitra, and R. N. Ghosh, “Effect of annealing treatment on soft magnetic properties of Fe-6.5 wt% Si wide ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 18, pp. 2865–2870, Sep. 2009.
  110. Robert C. O’Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley, 2000.
  111. O. Hamrit, O. de la Barrière, M. LoBue, and F. Mazaleytrat, “Anisotropy of Losses in Non-Oriented Iron Silicon Sheets: Influence on Electrical Machine Applications,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 2, pp. 1–7, Feb. 2016.
  112. Manescu, G. Paltanea, and H. Gavrilă, “Non-Oriented Silicon Iron Alloys - State of the Art and Challenges,” *Rev. Roum. Sci. Tech.-Ser. Electrotech. Energ.*, vol. 59, no. 4, pp. 371–380, Dec. 2014.
  113. H. Hougardy, M. Wildau, O. Claus, S. Fortunati, S. Matera, “Study of the mechanisms controlling the recrystallisation texture and microstructure in silicon-iron”, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1998.
  114. M. Z. Salih *et al.*, “The effect of magnetic annealing on crystallographic texture and magnetic properties of Fe-2.6% Si,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 381, pp. 350–359, May 2015.
  115. F. Fang *et al.*, “Inhibitor induced secondary recrystallization in thin-gauge grain oriented silicon steel with high permeability,” *Mater. Des.*, vol. 105, pp. 398–403, Sep. 2016.
  116. X. Lu *et al.*, “Microstructure, texture and precipitate of grain-oriented 4.5 wt% Si steel by strip casting,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 404, pp. 230–237, Apr. 2016.
  117. Z. Xia, Y. Kang, and Q. Wang, “Developments in the production of grain-oriented electrical steel,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 23, pp. 3229–3233, Dec. 2008.
  118. J.-T. Park and J. A. Szpunar, “Effect of initial grain size on texture evolution and magnetic properties in nonoriented electrical steels,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 13, pp. 1928–1932, Jul. 2009.

119. N. E. Fenineche, M. Cherigui, H. Aourag, and C. Coddet, "Structure and magnetic properties study of iron-based thermally sprayed alloys," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 11, pp. 1797–1801, Apr. 2004.
120. M. Cherigui, N. E. Fenineche, and C. Coddet, "Structural study of iron-based microstructured and nanostructured powders sprayed by HVOF thermal spraying," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 192, no. 1, pp. 19–26, Mar. 2005.
121. Q. Cheng, Z. Zhang, H. Guo, and N. Xie, "Improved processing and performance of GDI injector based on metal injection molding technology," *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.*, vol. 44, no. 1, pp. 99–114, Jan. 2014.
122. V. Goel, P. Anderson, J. Hall, F. Robinson, and S. Bohm, "CrAlN coating to enhance the power loss and magnetostriction in grain oriented electrical steel," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055924, May 2016.
123. Y. Li, L. Cao, C. Zhang, Q. Yang, and E. Li, "Rotational Core Loss of Silicon Steel Laminations Based on Three-Dimensional Magnetic Properties Measurement," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 26, no. 4, pp. 1–5, Jun. 2016.
124. C. W. Harrison and P. I. Anderson, "Characterization of Grain-Oriented Electrical Steels Under High DC Biased Conditions," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 5, pp. 1–4, May 2016.
125. M. C. Guimarães, F. L. Alcântara, R. U. C. Moreira, N. E. F. Lima, and J. G. Ank, "Improvement of Magnetic Properties of a Reversible Hot Rolled Grain-Oriented Electrical Steel," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 5, pp. 1–4, May 2016.
126. H. Fu, Z. Zhang, Y. Jiang, and J. Xie, "Improvement of magnetic properties of an Fe–6.5 wt.% Si alloy by directional solidification," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 9, pp. 1416–1419, May 2011.

# Capítulo 2

## Motivación y objetivos

2.1 MOTIVACIÓN .....	45
2.2 OBJETIVOS .....	46



## 2.1 MOTIVACIÓN

Los materiales magnéticos se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones eléctricas y electrónicas. La tecnología asociada a dichas industrias está en constante desarrollo. De la misma manera en que avanza la tecnología, los materiales han de adaptarse a los nuevos requerimientos de las aplicaciones emergentes.

Tanto el desarrollo de nuevos materiales magnéticos blandos, como la optimización de las aleaciones magnéticas blandas ya existentes, han cobrado un gran interés en la última década. La optimización y el desarrollo de estas aleaciones abarcan el estudio de nuevas composiciones para diseñar materiales con propiedades específicas. También se investiga la mejora de propiedades de los materiales magnéticos convencionales a través de la utilización de técnicas de producción alternativas.

Los estudios bibliográficos recientes se centran en la adición de nuevos elementos de aleación para la modificación de propiedades, y en la aplicación de novedosos recubrimientos cerámicos y poliméricos para reducir las pérdidas. También se encuentran estudios recientes relacionados con la producción mediante técnicas de solidificación rápida, aleación mecánica, sinterización por descarga de plasma “spark plasma sintering”, pulverización catódica y solidificación direccional, entre otras. En este contexto, el moldeo por inyección de metales (MIM) ha suscitado un gran interés en los últimos años para la obtención de materiales magnéticos blandos base hierro de propiedades mejoradas. Entre las posibles técnicas pulvimetalúrgicas, el moldeo por inyección de metales permite alcanzar altas densificaciones, y el control de impurezas del material es relativamente sencillo, mediante el uso de atmósferas adecuadas en la eliminación de ligante y la sinterización. Además, el MIM presenta otras ventajas con respecto a otras técnicas de conformado: las piezas finales carecen de presiones internas, por lo que no son necesarios tratamientos térmicos para aliviar el estado tensional de los materiales; permite la obtención de piezas finales de geometrías 3D complejas y de pequeño tamaño, sin necesidad de operaciones de mecanizado, que frecuentemente deterioran la respuesta magnética de los materiales; las piezas finales presentan excelentes acabados superficiales, que es uno de los factores principales en el control de las pérdidas por histéresis del material.

Entre las aleaciones magnéticas blandas base hierro, las aleaciones Fe-Si se utilizan con frecuencia, dada su combinación de alta permeabilidad, alta magnetización a saturación y bajo coste. Del total de la producción de materiales magnéticos, blandos y duros, las aleaciones Fe-Si suponen un 40% de la producción total. Estas aleaciones se utilizan en motores eléctricos, generadores, transformadores, relés, etc. Las propiedades de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si con contenidos en silicio por debajo del 3.5% en peso han sido caracterizadas en numerosos estudios. Generalmente estas aleaciones se obtienen por forja o por compactación seguida de sinterización (P/S). Las aleaciones con alto contenido en silicio presentan resistividad y campo coercitivo mejorados, por lo que son interesantes para aplicaciones de corriente alterna. Sin embargo, al aumentar el contenido en silicio por encima del 3.5%, se incrementa la dureza y resistencia del material, y se dificulta su procesamiento por técnicas que impliquen deformación. El moldeo por inyección de metales permite la producción de aleaciones Fe-Si sin restricción en el contenido en silicio.

La información bibliográfica acerca de los parámetros de obtención de aleaciones base hierro por la vía MIM es escasa. Por ese motivo, en esta tesis doctoral se pretende determinar los parámetros de obtención óptimos para la producción de componentes magnéticos blandos base hierro por la vía MIM, de propiedades mecánicas y magnéticas mejoradas.

## 2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el **desarrollo y optimización del proceso de moldeo por inyección de metales (MIM) para la obtención de componentes magnéticos blandos base hierro, con propiedades mecánicas y magnéticas mejoradas.**

Para la consecución del objetivo principal, se han establecido los siguientes objetivos parciales:

- Realización de un estudio preliminar del proceso MIM para la obtención de componentes magnéticos blandos de tres aleaciones base hierro, concretamente Fe-49Ni, Fe-35Co y Fe-3.8Si. Con este

estudio se pretende determinar la viabilidad del procesamiento de estas aleaciones magnéticas blandas base hierro mediante moldeo por inyección de metales, a partir de polvo prealeado comercial, un sistema ligante de elaboración propia y con la utilización de parámetros MIM convencionales.

- **Optimización de la carga de polvo en el feedstock y de los parámetros de inyección.** El objetivo de este apartado es la producción de piezas con la máxima carga de polvo admisible por el sistema ligante, y la obtención de piezas en verde sin defectos. La máxima carga de polvo admisible por el sistema ligante se determina por métodos de evaluación del proceso de mezclado, evaluación reológica y medidas de la densidad de los feedstocks. La optimización de los parámetros de inyección se realiza modificando los parámetros del proceso de forma gradual, y controlando la calidad de las piezas en verde obtenidas en cada ciclo de inyección.
- **Optimización de la eliminación del ligante.** Tras la etapa de optimización de la carga de polvo y la optimización de los parámetros de inyección, se diseña el ciclo de eliminación del sistema ligante, para dar lugar a piezas en marrón sin defectos. En esta etapa se seleccionan los parámetros más adecuados para la eliminación con disolventes. También se seleccionan los parámetros óptimos de la eliminación térmica y se estudia la influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación térmica del sistema ligante en las propiedades finales del material.
- **Optimización de la sinterización.** En la última etapa del proceso MIM, se optimizan los parámetros del proceso de sinterización. Para ello se evalúan las propiedades mecánicas y magnéticas de las aleaciones sinterizadas en diferentes atmósferas y en diferentes ciclos térmicos. Finalmente, se correlacionan los diferentes parámetros de sinterización con los resultados obtenidos.



# Capítulo 3

## Materiales y procedimiento experimental

<b>3.1 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 MATERIALES DEL ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>53</b>
3.2.1 Polvo metálico .....	53
3.2.2 Sistema ligante .....	57
<b>3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>59</b>
3.3.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks .....	59
3.3.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde..	60
3.3.3 Eliminación del ligante mediante disolvente .....	62
3.3.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico ..	63
3.3.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales .....	64
<b>3.4 MATERIALES DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN .....</b>	<b>65</b>
3.4.1 Polvo metálico .....	65
3.4.2 Sistema ligante .....	68
<b>3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN .....</b>	<b>68</b>
3.5.1 Optimización de la carga de polvo en el feedstock .....	68
3.5.2 Mezclado y caracterización de los feedstocks .....	71
3.5.3 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde..	72
3.5.4 Eliminación del ligante mediante disolvente .....	74
3.5.5 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales.....	75
3.5.6 Sinterización y caracterización de las piezas obtenidas.....	77
3.5.7 Evaluación de las propiedades mecánicas .....	80
3.5.8 Evaluación de las propiedades magnéticas.....	82
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>85</b>



### 3.1 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como se muestra en el esquema de la Figura 3.1, el procedimiento experimental de esta Tesis Doctoral consta de dos fases. La primera fase se ha denominado “Estudio preliminar” y se corresponde con el estudio de la viabilidad del proceso de Moldeo por Inyección de Metales (MIM) para la obtención de los materiales magnéticos blandos Fe-49Ni, Fe-35Co y Fe-3.8Si. En esta etapa se realizó una evaluación del proceso MIM completo como técnica de producción de las aleaciones mencionadas, a partir de polvo prealeado y parámetros MIM convencionales. El estudio abarcó las fases de mezcla e inyección de los feedstocks, eliminación del ligante y sinterización, todas ellas con parámetros elegidos en base a experiencias previas y estudios bibliográficos [1–3]. Tras la caracterización de las piezas sinterizadas, se seleccionó la aleación Fe-3.8Si como la más adecuada para el proceso, ya que presentó el comportamiento magnético más apropiado para las aplicaciones potenciales esperadas.

La segunda fase del procedimiento experimental se ha denominado “Optimización del proceso” y consistió en el desarrollo y la optimización completa del proceso MIM para aleaciones Fe-Si, en concreto, para los materiales Fe-3.8Si y Fe-6Si. En esta etapa se determinó la carga de polvo óptima en el sistema ligante y se optimizó el proceso completo de moldeo por inyección. La eliminación del sistema ligante se llevó a cabo mediante un disolvente y mediante tratamiento térmico. Se determinaron los parámetros óptimos del proceso de eliminación térmica y se estudió la influencia de la velocidad de calentamiento de esta etapa en las propiedades finales. También se llevó a cabo un estudio de la influencia de las condiciones de sinterización en las propiedades finales de las aleaciones. Finalmente se caracterizaron las propiedades mecánicas y magnéticas de los materiales sinterizados y se correlacionaron con los diferentes parámetros de la eliminación del ligante y de la sinterización.

En el esquema de la Figura 3.1 se pueden observar las diferentes etapas de las que consta cada fase del trabajo, y las diferentes técnicas de caracterización así como las propiedades estudiadas en cada una de ellas.

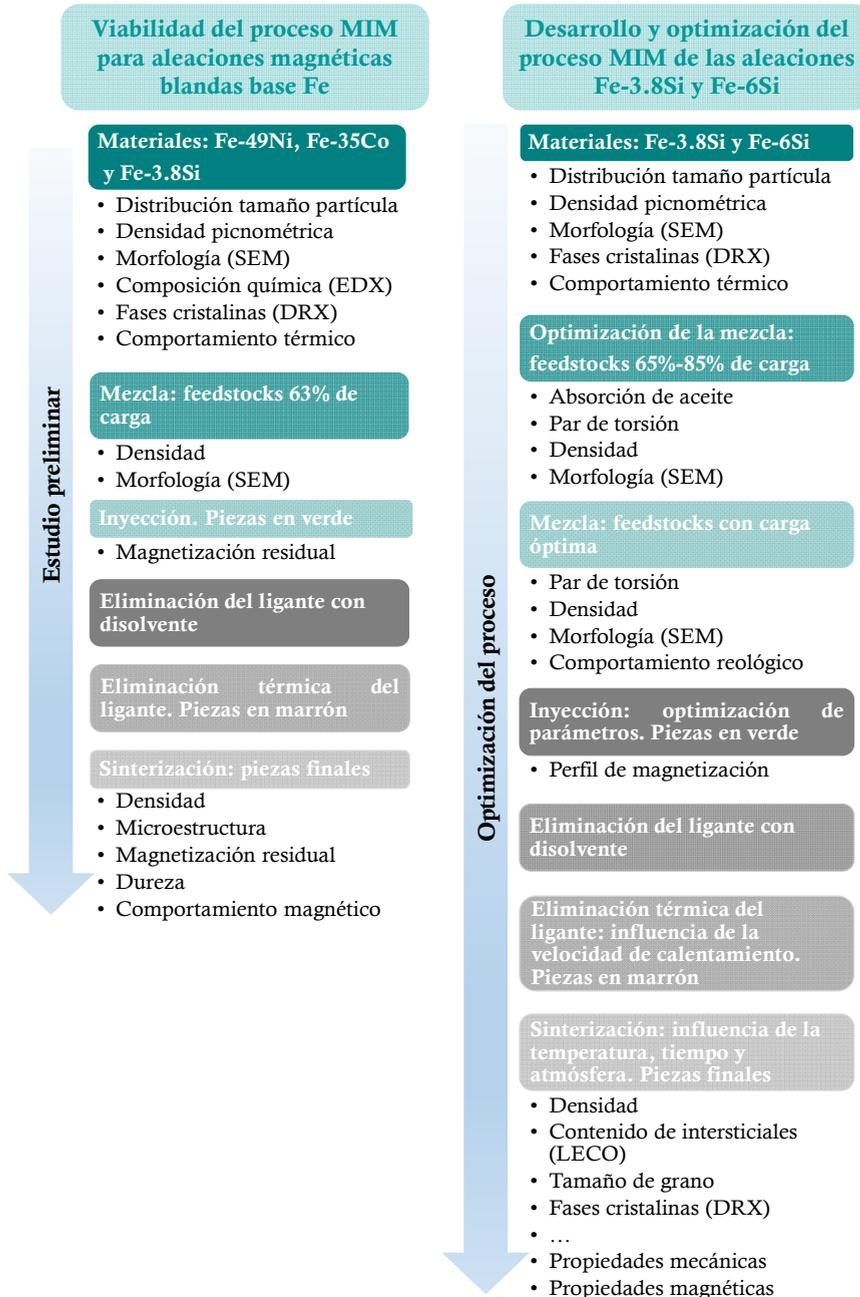


Figura 3.1. Esquema general del proceso experimental. A la izquierda, el procedimiento del estudio preliminar para las tres aleaciones base hierro; a la derecha, el procedimiento de la optimización del proceso MIM para las aleaciones Fe-Si

## 3.2 MATERIALES DEL ESTUDIO PRELIMINAR

### 3.2.1 Polvo metálico

El objetivo del estudio preliminar es evaluar la viabilidad del proceso de Moldeo por Inyección de Metales (MIM) para la producción de componentes magnéticos blandos base hierro, partiendo de aleaciones en forma de polvo prealeado y utilizando un sistema ligante no comercial. El material de partida es polvo prealeado atomizado en gas (argón) de las aleaciones Fe-49Ni, Fe-35Co y Fe-3.8Si, donde el número indica el porcentaje en peso del elemento de aleación. Las aleaciones fueron suministradas por la empresa Sandvick Osprey Ltd. (Reino Unido). En la Tabla 3.1 se puede observar la composición química de las aleaciones, suministrada por el fabricante.

Tabla 3.1. Composición química de las aleaciones, suministrada por el fabricante

Material	Elementos de aleación (% en peso)
Fe-49Ni	48-50 Ni, 1 Si máx., 1 Mn máx., 0.1 C máx., Bal. Fe
Fe-35Co	34-36 Co, 0.2 Si máx., 1 Mn máx., 0.2 C máx., Bal. Fe
Fe-3.8Si	3.8-4.0 Si, 0.010 Al, 0.020 máx C., 0.006 N, 0.006 P, Bal. Fe

Para caracterizar los materiales de partida, se obtuvo la distribución de tamaños de partícula mediante difracción láser en medio húmedo, según la norma ISO 13320:2009 [4]. El análisis se realizó en un equipo Malvern Instruments Ltd., modelo Mastersizer 2000, en el que se utilizó agua como medio dispersante y una agitación constante de 2000 r.p.m. La densidad de los polvos de partida se midió mediante un picnómetro de helio Micrometrics, modelo Accupyc 1330 (Tabla 3.2). En la izquierda de la Figura 3.2 se muestran los gráficos de los resultados del análisis de tamaño de partícula.

Tabla 3.2. Parámetros de la distribución de tamaños de partícula ( $\mu\text{m}$ ) y densidades picnométricas de las aleaciones ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Aleación	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	$\rho$
Fe-49Ni	4.8	11.5	36.6	8.2
Fe-35Co	5.9	12.9	27.6	8.2
Fe-3.8Si	7.3	14.2	26.0	7.6

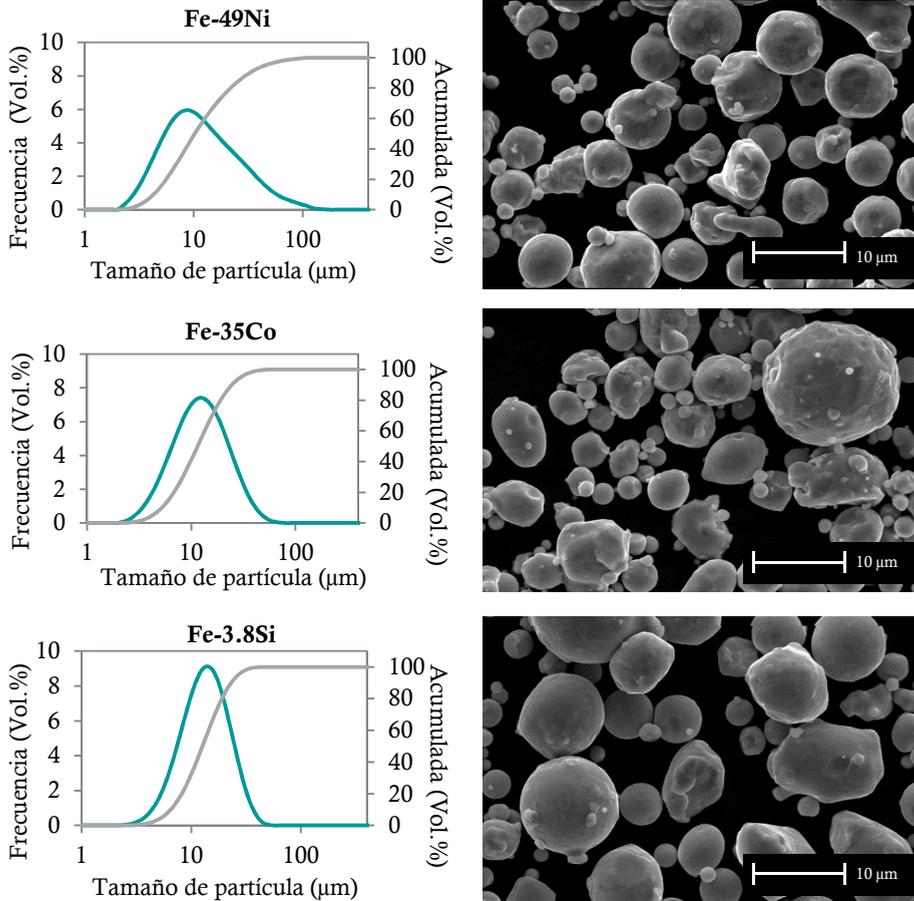


Figura 3.2. Curvas de la distribución de tamaños de partícula (izda.) e imágenes SEM de la morfología de los polvos (dcha.)

En la derecha de la Figura 3.2 se puede observar la morfología prácticamente esférica de las aleaciones. Las imágenes se obtuvieron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se analizó la composición de forma semicuantitativa de cada una de las aleaciones. Para la adquisición de las imágenes se utilizó un microscopio modelo Philips XL-30, con filamento de wolframio, equipado con una sonda EDX DX-4, que permite realizar el análisis semicuantitativo de la composición química de los materiales. El potencial utilizado para el análisis fue de 20 kV. En la izquierda de la Figura 3.3 se pueden observar las imágenes de SEM

correspondientes al análisis EDX, en las que se ha marcado el punto sobre el cual se analizó la composición. En la derecha se muestran los resultados de los análisis correspondientes a la composición de cada material. Como se puede observar en los gráficos, en todos los casos los resultados composicionales estuvieron acorde con la información facilitada por el fabricante.

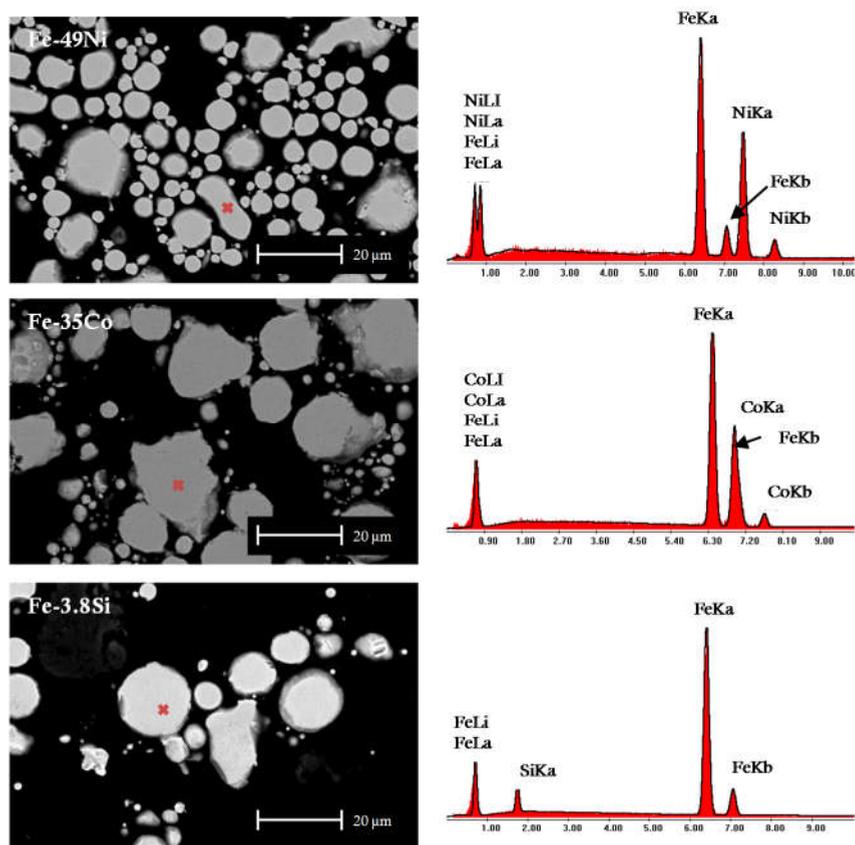


Figura 3.3. Resultados del análisis EDX de las aleaciones. A la izda., imágenes de SEM en las que se indica la zona de análisis; a la dcha., resultados del análisis de la composición química

La caracterización de las fases cristalinas presentes en el polvo de partida se realizó mediante difracción de Rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro modelo Philips X'Pert con radiación correspondiente a la línea  $K\alpha$  del cobre. Las condiciones de trabajo fueron de 40 mA y 40 kV. Se obtuvieron difractogramas para ángulos comprendidos entre  $30^\circ$  y  $90^\circ$ ,

con un paso de  $0.015^\circ$ . La identificación de picos de difracción se realizó con el software HighScore. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.4. Para la aleación Fe-49Ni, la fase presente en el polvo de partida es austenita, mientras que para el polvo de las aleaciones de Fe-35Co y Fe-3.8Si, la fase presente es ferrita.

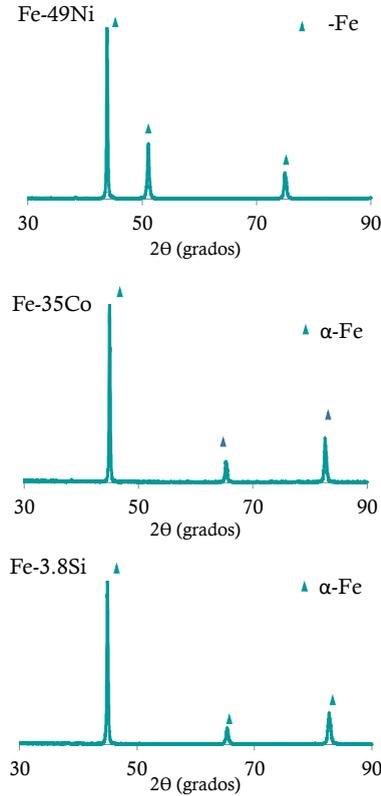


Figura 3.4. Difractogramas de los polvos de partida

Con el fin de caracterizar el comportamiento de las aleaciones a alta temperatura, se llevó a cabo un análisis térmico diferencial (DTA). Mediante este análisis se registran las variaciones de flujo de calor de la muestra al variar la temperatura y se pueden identificar, entre otros fenómenos, las transformaciones de fase. Las medidas se realizaron en un equipo Bonsai Advanced Technologies, modelo SETSYS Evolution, con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta  $1500^\circ\text{C}$ , en atmósfera de argón. En los resultados del análisis de la Figura 3.5 se puede observar un único pico para cada aleación. El pico corresponde con la temperatura

de fusión de las aleaciones Fe-49Ni y Fe-3.8Si, a 1444°C y 1497°C respectivamente. En la aleación Fe-35Co el pico corresponde a la transición magnética de la aleación, a 983°C.

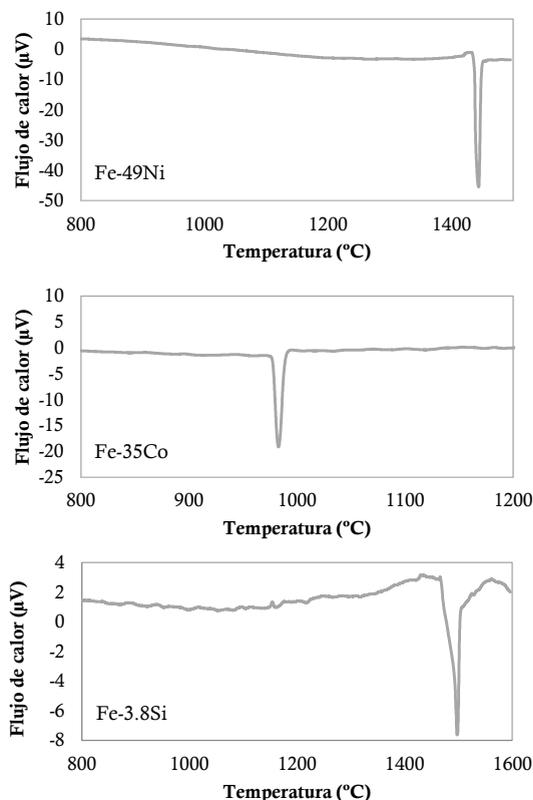


Figura 3.5. Curvas del análisis térmico diferencial (DTA) de los polvos de las aleaciones de partida

### 3.2.2 Sistema ligante

El sistema ligante ejerce un papel fundamental en el proceso de moldeo por inyección de metales. Su función es actuar como medio para la etapa de moldeo y retener la forma de la pieza. Para favorecer la eliminación progresiva del sistema ligante y evitar la aparición de distorsiones en los componentes finales, en esta tesis doctoral se ha utilizado un sistema ligante multicomponente, no comercial, basado en una cera y en un polímero termoplástico [5]. A continuación se nombran los componentes

del sistema ligante utilizado y sus particularidades como parte del feedstock:

- ✓ Cera parafina: presenta un bajo punto de fusión debido a su bajo peso molecular, por lo que aporta fluidez al feedstock y facilita las etapas de mezclado y de inyección [6]. Se extrae de la pieza en verde en la primera etapa de eliminación del sistema ligante.
- ✓ Polipropileno: de los tres componentes del sistema ligante, es el polímero con mayor peso molecular. Gracias a su carácter termoplástico, su finalidad en el feedstock es la de retener la forma tras la etapa de inyección y proporcionar resistencia a las piezas en verde [7]. Este polímero es el último componente que se elimina de las piezas en verde.
- ✓ Ácido esteárico: se ha utilizado como aditivo, por su capacidad como surfactante. Es un polímero de muy bajo peso molecular que disminuye la fricción entre las partículas de polvo y mejora la interacción con los demás componentes del sistema ligante. Por todo lo anterior, favorece la dispersión del polvo en el sistema ligante y facilita el proceso de mezclado e inyección. La utilización de este tipo de aditivos permite producir feedstocks con alta carga de polvo [8].

En la Tabla 3.3 se muestran algunas características de los componentes del sistema ligante y su densidad, medida mediante picnómetro de helio. La caracterización térmica se llevó a cabo mediante termogravimetría. Mediante esta técnica se registra la pérdida de masa con respecto a la temperatura, por lo que se puede determinar a qué temperatura comienza la degradación de los componentes. Este análisis se realizó en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer, modelo STA600. El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno, a 10°C/min de velocidad de calentamiento, hasta 600°C de temperatura máxima. Como se puede observar en el gráfico de la Figura 3.6, la degradación del ácido esteárico y la cera parafina comienza alrededor de 200°C, mientras que la degradación del polipropileno tiene lugar por encima de 350°C.

Tabla 3.3. Densidad y temperatura de fusión de los componentes del sistema ligante y suministrador

Componente	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temp. de Fusión (°C)	Suministrador
Polipropileno	0.92	173	Repsol
Cera parafina	0.97	58	Panreac
Ácido esteárico	1.01	66-69	Acros Organics

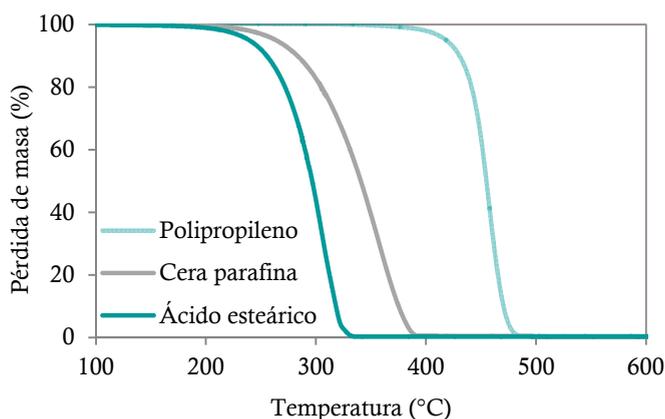


Figura 3.6. Curvas de termogravimetría de los componentes del sistema ligante

### 3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL ESTUDIO PRELIMINAR

#### 3.3.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks

La producción de los feedstocks se llevó a cabo en una mezcladora de rotores, modelo Haake PolyLab QC, la cual está dotada de una cámara de 69 cm<sup>3</sup> de volumen. Este equipo registra el torque o par de torsión de los rotores durante el proceso de mezclado. Los valores del torque indican la resistencia que ha de ejercer el equipo para mezclar los componentes dentro de la cámara.

Para satisfacer las condiciones de seguridad del equipo, el proceso de mezclado se realizó con un llenado de la cámara del 70%, de manera que se obtuvieron lotes de feedstocks de 48.3 cm<sup>3</sup> tras cada mezclado. La

producción de los feedstocks se realizó a 170°C, con una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m., durante 30 minutos. Para facilitar el mezclado de los componentes, en primer lugar se introdujo en la cámara el polipropileno, hasta su fusión parcial. Posteriormente se añadió la cera parafina y finalmente el polvo metálico junto con el ácido esteárico. El proceso de mezclado concluye cuando el valor de torque es constante, momento en el que se asume que la mezcla es homogénea [9]. En el estudio preliminar se produjeron feedstocks con un 63% en volumen de carga de polvo. Esta carga se eligió en base a los escasos estudios bibliográficos encontrados [1–3]. Tras el proceso de mezclado, los feedstocks fueron granulados en un molino Retsch SM100, para facilitar su manipulación.

Para evaluar el proceso de mezclado, se midió la densidad de los feedstocks mediante picnómetro de helio y se comparó con su densidad teórica, calculada mediante la regla de las mezclas, según la Ecuación 3.1.

$$\rho_{\text{feedstock}} = f_{\text{polvo}} \cdot \rho_{\text{polvo}} + f_{\text{ligante}} \cdot \rho_{\text{ligante}} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde “ $\rho$ ” se refiere a las densidades del feedstock, polvo y sistema ligante, respectivamente, y “ $f$ ” se corresponde con las fracciones en volumen de polvo y sistema ligante en el feedstock.

Finalmente, los feedstocks preparados se observaron mediante SEM para comprobar que el sistema ligante cubría correctamente las partículas de polvo. La obtención de las imágenes se llevó a cabo en un microscopio Philips XL-30, con filamento de wolframio. Previamente a la observación por SEM, las muestras fueron recubiertas con una fina película de oro para mejorar su conductividad.

### 3.3.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde

#### I. Inyección a baja presión

En la primera fase del estudio preliminar, la inyección de las piezas en verde se realizó en una inyectora de baja presión modelo A.B. Machinery Bimba AB-400. El feedstock se inyectó a 165°C, a una presión de inyección máxima de 1000 kPa, con una temperatura del molde de 45°C. Tras esta etapa se obtuvieron piezas en verde rectangulares, de dimensiones 59.5 x 8 x 4 mm.

## II. Inyección a alta presión

En la segunda fase del estudio preliminar, con el fin de mejorar la obtención de piezas en verde, la inyección se realizó en una inyectora de alta presión moldeo Arburg Allrounder 220S, con presión de inyección máxima de 2340 bar. La inyección se realizó a 160°C de temperatura del feedstock, con el molde a 30°C y a una presión de inyección de 1250 bar. En esta etapa se obtuvieron piezas en verde rectangulares, de dimensiones 62.8 x 12 x 0.3 mm. En la Tabla 3.4 se muestra un resumen de los feedstocks obtenidos y sus condiciones de producción e inyección.

Tabla 3.4. Resumen de los feedstocks obtenidos y sus condiciones de producción e inyección

Material	Carga polvo (vol.%)	Sistema ligante (vol.%)	Mezcla	Inyección
Fe-49Ni	63%	48% Polipropileno 48% Cera parafina 4% Ácido esteárico	40 rpm 30 min 170°C	Baja presión Alta presión
Fe-35Co				
Fe-3.8Si				

## III. Caracterización de las piezas en verde

Tras la etapa de moldeo por inyección se realizó una inspección visual de las piezas en verde para observar la posible aparición de defectos superficiales. Además, se realizó una inspección no destructiva mediante magnetización residual para comprobar la posible presencia de defectos internos. Previamente a la inspección, las piezas se magnetizaron a 1100 gauss (0.11 Tesla) durante 3 minutos. Una vez magnetizadas, se midió el campo magnético residual a lo largo de su longitud. Para ello se utilizó un sensor de Efecto Hall, con una sensibilidad de  $25.00 \pm 0.02$  mV/Gauss. El campo magnético se midió en la dirección vertical. Para la realización de las medidas, las muestras se situaron a 2 mm de distancia del sensor, el cual se desplazó a lo largo de la longitud de las piezas a velocidad constante, de forma automatizada, de extremo a extremo, y se tomaron datos cada 100  $\mu$ m. Se puede afirmar que las piezas están libres de defectos internos si la magnetización residual presenta un comportamiento lineal a lo largo de las muestras. De manera contraria, se observarán discontinuidades en la magnetización en la presencia de defectos internos [10].

### 3.3.3 Eliminación del ligante mediante disolvente

La eliminación progresiva de los componentes del sistema ligante previene la aparición de defectos en las piezas. La eliminación con disolventes es la primera etapa de eliminación del sistema ligante. En esta etapa se extrae la cera parafina y el ácido esteárico de las piezas en verde. La extracción de estos dos componentes crea una red de porosidad en el interior de la pieza que favorece la eliminación del resto del sistema ligante en la siguiente etapa [11].

#### *I. Parámetros de eliminación con disolventes y caracterización de las piezas*

La extracción de la cera parafina y del ácido esteárico de las piezas en verde se realizó a 60°C durante 8 horas en hexano. Para eliminar correctamente estos componentes, las piezas se sumergieron en hexano una vez alcanzada la temperatura predeterminada. Posteriormente, las piezas se secaron a 65°C en aire. Este ensayo se realizó en un horno tipo mufla.

Tras la etapa de eliminación con disolvente se determinó la eficiencia de la eliminación mediante el cálculo de la pérdida de masa de las piezas, %masa<sub>eliminada</sub>. Este parámetro se comparó con la pérdida de masa teórica prevista. El cálculo de la masa que se puede extraer mediante el disolvente, m<sub>soluble</sub>, se calcula mediante la Ecuación 3.2. El porcentaje de masa eliminada tras la inmersión en el disolvente se determina según la Ecuación 3.3.

$$m_{soluble} = m_{inicial} \cdot (\%m_{cera\ parafina} + \%m_{ácido\ esteárico}) \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

$$\%masa_{eliminada} = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{soluble}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Donde m<sub>inicial</sub> es la masa de la pieza antes de la inmersión en el disolvente, %m<sub>cera parafina</sub> y %m<sub>ácido esteárico</sub> se corresponden con la fracción en masa de cera parafina y ácido esteárico presentes en la pieza en verde, respectivamente, y m<sub>final</sub> se corresponde con la masa medida tras la eliminación del ligante soluble y el secado de la pieza.

### 3.3.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico

#### I. Determinación de los parámetros de eliminación térmica

La etapa de eliminación térmica es la más crítica del proceso MIM. En esta fase se elimina todo el sistema ligante remanente y las piezas quedan conformadas únicamente por el polvo. Tras la eliminación, las piezas retienen la forma por débiles fuerzas de fricción entre las partículas, por lo que son extremadamente frágiles. Para evitar la deformación de las piezas, la aparición de burbujas o agrietamientos durante el proceso de eliminación térmica, es necesario optimizar los parámetros que intervienen en el proceso. Estos parámetros son la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento [12]. Para determinar la temperatura necesaria para la degradación del feedstock, se realizó un análisis térmico simultáneo (STA). Mediante este análisis se obtuvo la curva termogravimétrica del feedstock, en la que se representa la pérdida de masa con respecto a la temperatura. También se obtuvo la curva de calorimetría diferencial de barrido, curva en la que se registran las variaciones del flujo de calor con respecto a la temperatura. Con ambas curvas se pueden determinar los intervalos de fusión y degradación del feedstock. El análisis se realizó un equipo Pekin-Elmer modelo STA6000, en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 600°C.

#### II. Parámetros del ciclo de eliminación térmica

Una vez determinados los intervalos de degradación térmica del feedstock se diseñó el ciclo de eliminación térmica. Se establecieron dos mesetas de mantenimiento de la temperatura, a 250°C y 500°C. Estas temperaturas son ligeramente superiores a los puntos de degradación de cada uno de los constituyentes del sistema ligante, para asegurar su completa eliminación, incluso de posibles restos remanentes del sistema ligante eliminable mediante disolventes. Se utilizaron dos rampas de calentamiento de 1°C/min hasta alcanzar la temperatura de ambas mesetas. La duración de las mesetas fue de 15 y 30 minutos, respectivamente. Este ciclo de eliminación térmica se llevó a cabo en un horno de debinding Goceram, modelo GD-DV-50, en atmósfera de nitrógeno.

Las piezas obtenidas tras la etapa de eliminación térmica se denominan “piezas en marrón”. Tras la eliminación térmica del sistema ligante se

realizó una inspección visual de las piezas en marrón para comprobar la posible aparición de defectos superficiales.

### 3.3.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales

#### I. Condiciones de sinterización

En el estudio preliminar, las piezas en marrón se sinterizaron de acuerdo a los datos obtenidos en el análisis térmico diferencial y en base a los datos de la bibliografía [1–3]. En la Tabla 3.5 se muestran los ciclos de sinterización utilizados para cada material. La sinterización de las probetas se realizó en un horno de vacío de tipo tubular.

Tabla 3.5. Condiciones de sinterización utilizadas en el estudio preliminar

Material	Atmósfera	Ciclo	Velocidad de calentamiento
Fe-49Ni	Vacío	1360°C-6h	5°C/min
Fe-35Co		1330°C-3h	
Fe-3.8Si		1350°C-2h	

#### II. Caracterización de las piezas sinterizadas

Las piezas sinterizadas se caracterizaron mediante medidas de densidad, metalografía, medidas de magnetización residual, dureza y evaluación del comportamiento magnético. A continuación se detalla el procedimiento de cada uno de los métodos de caracterización empleados:

- ✓ Densidad: La densidad de las piezas sinterizadas se midió mediante un picnómetro de helio y el valor obtenido se comparó con la densidad picnométrica del polvo de partida.
- ✓ Evaluación microestructural: La evaluación de la microestructura de las piezas sinterizadas se realizó mediante un microscopio óptico. Previa a su observación, las piezas fueron preparadas metalográficamente de manera convencional hasta alcanzar un pulido de 0.3  $\mu\text{m}$ . Para revelar la microestructura, se realizó un ataque químico con Nital al 10% para la aleación de Fe-Ni y Fe-Co, y Nital al 2% para el Fe-Si [13]. Para la observación

metalográfica se empleó un microscopio óptico equipado con una cámara de alta resolución modelo Olympus GX71.

- ✓ Magnetización residual: Se realizó una inspección no destructiva de las piezas sinterizadas mediante magnetización residual para comprobar la posible presencia de defectos internos. Previamente a la inspección, las piezas se magnetizaron a 1100 Gauss durante 3 minutos. Una vez magnetizadas, se midió el campo magnético residual a lo largo de su longitud. Las medidas se realizaron mediante la utilización de un sensor efecto Hall, con una sensibilidad de  $25.5 \pm 0.5$  mV/Gauss. El campo magnético se midió en la dirección vertical. Para la realización de las medidas, las muestras se situaron a 2 mm de distancia del sensor, el cual se desplazó a lo largo de la longitud de las piezas a velocidad constante, de forma automatizada. La toma de medidas se realizó cada 100  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Dureza: La dureza de los materiales se midió mediante un durómetro universal modelo Wilson Wolpert 930. Se utilizó la escala de medida Rockwell B, para lo que se empleó un indentador de bola de acero de diámetro 1/16". La carga aplicada fue de 100 Kgf durante 5 segundos. Las medidas se realizaron según las indicaciones de la norma MPIF Standard 43 [14].
- ✓ Comportamiento magnético: Para la evaluación del comportamiento magnético de las muestras se utilizó un magnetómetro tipo SQUID, (del inglés "Superconducting Quantum Interference Device"), modelo EverCool Quantum Design. Las medidas se realizaron para un campo externo de -2500 a 2500 Oe.

### 3.4 MATERIALES DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN

#### 3.4.1 Polvo metálico

Tras el estudio preliminar se determinó que la aleación de Fe-3.8Si cumplía los requisitos del proceso de Moldeo por Inyección de Metales. Por lo tanto, se continuó el proceso de optimización con esta aleación.

La producción de componentes magnéticos blandos o no permanentes de las aleaciones Fe-Si se realiza generalmente mediante técnicas de forjado o mediante pulvimetalurgia convencional (prensado y sinterizado). En estas técnicas, el contenido de silicio en la aleación está limitado al 3% en peso. Por encima de este porcentaje, se produce un endurecimiento del material, lo que dificulta su procesado [15, 16]. Con el fin de desarrollar el proceso de moldeo por inyección de metales de materiales Fe-Si con contenidos en silicio superiores a los que se pueden emplear en técnicas convencionales, se continuó la optimización del proceso MIM de la aleación Fe-3.8Si y se incorporó al estudio la aleación Fe-6Si, donde el número indica el porcentaje en peso de silicio en la aleación.

La aleación Fe-6Si se obtuvo en forma de polvo prealeado atomizado en gas (argón), y fue suministrada por la empresa Sandvick Osprey Ltd. (Reino Unido). En la Tabla 3.6 se puede observar la composición química de la aleación incorporada al estudio, suministrada por el fabricante.

Tabla 3.6. Composición química de la aleación Fe-6Si suministrada por el fabricante

% en peso	Si	Al	C	N	P	Fe
Fe-6Si	5.0-7.0	0.010	0.020 máx.	0.006	0.006	Bal.

La caracterización de la aleación Fe-6Si se realizó con las mismas técnicas y equipos empleados en la caracterización de los materiales del estudio preliminar (apartado 3.2.1 Polvo Metálico). Las curvas de la distribución de tamaños de partícula y morfología esférica de la aleación se muestran en la Figura 3.7. En Tabla 3.7 se pueden observar los parámetros principales de la distribución de tamaños de partícula, y la densidad picnométrica de los polvos. El comportamiento de la aleación a alta temperatura se caracterizó mediante un análisis térmico diferencial (DTA). En la curva de la Figura 3.8 se puede observar que la temperatura de fusión de la aleación es de 1460°C. La identificación de fases cristalinas se realizó mediante difracción de Rayos X. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.9, en el que se puede observar que la única fase presente en el polvo de partida es ferrita.

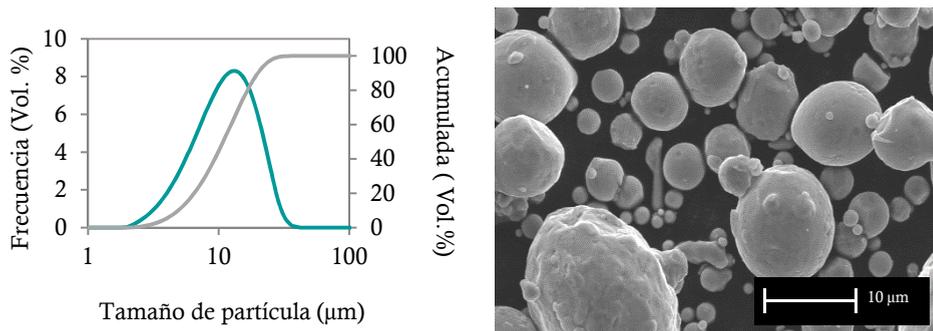


Figura 3.7. Curvas de distribución de tamaños de partícula (izda.) e imagen SEM de la morfología (dcha.) del polvo de la aleación Fe-6Si

Tabla 3.7. Parámetros de la distribución de tamaños de partícula (μm) y densidad picnométrica (g/cm<sup>3</sup>) de la aleación Fe-6Si

Aleación	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	ρ
Fe-6Si	5.5	12.1	22.4	7.55

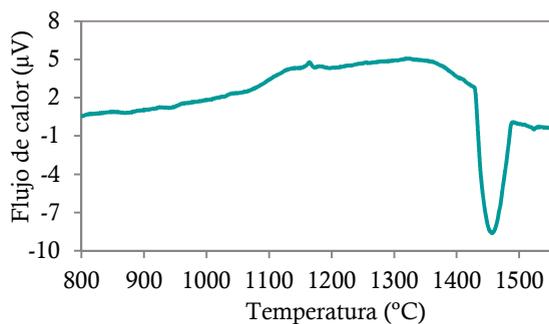


Figura 3.8. Curva del análisis térmico diferencial de la aleación Fe-6Si

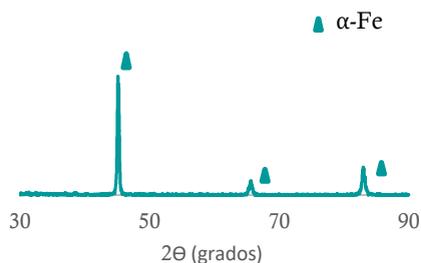


Figura 3.9. Difractograma de los polvos de la aleación Fe-6Si

### 3.4.2 Sistema ligante

El sistema ligante utilizado en la optimización del proceso fue el mismo que el utilizado en el estudio preliminar (apartado 3.2.2 Sistema Ligante).

## 3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN

### 3.5.1 Optimización de la carga de polvo en el feedstock

La optimización del contenido de carga de polvo en el feedstock es una etapa fundamental del proceso MIM. Los feedstocks con alta carga de polvo dan lugar a componentes finales con altos grado de densificación y buena tolerancia dimensional. Sin embargo, valores excesivos de carga de polvo pueden limitar la fluidez del feedstock y dificultar la etapa de inyección. Por otro lado, si la carga de polvo en el feedstock es insuficiente, pueden aparecer heterogeneidades y distorsión en las piezas tras la eliminación del sistema ligante, y las piezas sinterizadas pueden tener bajas densidades [17, 18]. La determinación de la carga óptima de polvo en el feedstock se llevó a cabo mediante diferentes métodos basados en la medida del par de torsión durante el proceso de mezclado y en medidas de la densidad. A continuación se describen las diferentes técnicas utilizadas para la determinación de la carga crítica de polvo en el feedstock.

#### *I. Método de absorción de aceite*

Es un método clásico de cálculo de la carga crítica en volumen de ligante (CBVC), basado en la reometría de torque. Consiste en medir la variación del torque durante el mezclado en función de un volumen conocido de polvo al que se añade un líquido, en este caso aceite de linaza, de forma controlada. Al añadir cada fracción de volumen de aceite, el par de torsión de mezclado aumenta rápidamente y a medida que la mezcla se homogeneiza, el valor del torque disminuye lentamente hasta alcanzar un valor estable. El aumento inicial del torque se debe a que parte del líquido queda inmovilizado entre las partículas de polvo, de forma que se crean zonas de aglomerados. A medida que se forma una capa de líquido alrededor de las partículas, se van rellenando los espacios vacíos entre los aglomerados. La energía necesaria para romper los aglomerados aumenta

y en este momento se registra una subida en el valor del torque. Por medio de la fuerza de torsión ejercida por los rotores, los aglomerados se rompen de manera progresiva, hasta llegar a una situación de equilibrio en la que se registra un valor estable del par de torsión. Al alcanzar el contenido máximo de líquido admisible en la mezcla, correspondiente al CBVC, se registra el valor de torque máximo. Pasado el punto de CBVC, al añadir más líquido sólo aumenta la distancia entre partículas, lo que produce una caída generalizada del valor de toque [19].

El ensayo se realizó en una mezcladora de rotores, modelo Haake PolyLab QC, a temperatura ambiente, con una velocidad de giro de los rotores de 50 r.p.m. En la cámara de la mezcladora se añadieron 50 ml de volumen aparente de polvo y 5 ml de aceite de linaza. Paulatinamente, cada 5 minutos se fueron añadiendo 5 ml de aceite en la cámara. El torque se monitorizó durante todo el proceso y se dio por concluido el ensayo en el momento en el que se registró una caída pronunciada del par de torsión. En ese punto se calculó el volumen de aceite añadido, que corresponde con la carga crítica en volumen de sistema ligante. Consecuentemente se calculó la carga crítica de volumen de polvo (CCVP) con la Ecuación 3.4.

$$CCVP = \frac{V_{polvo}}{V_{polvo} + V_{aceite}} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Donde  $V_{polvo}$  y  $V_{aceite}$  se corresponden con el volumen de polvo inicial y el volumen total de aceite añadido durante el ensayo, respectivamente.

## II. Medida del par de torsión

El valor de torque o par de torsión durante el proceso de mezclado del feedstock es un indicativo de la viscosidad y de la homogeneidad de la mezcla. Cuando el torque alcanza un valor constante, se puede considerar que la mezcla es homogénea. Además, valores altos del par de torsión son indicativos de alta viscosidad, mientras que un valor de torque bajo indica una buena fluidez del feedstock. Por otro lado, una variabilidad alta en el valor de torque puede indicar que la carga de polvo en el feedstock es excesiva y no se alcanza un buen grado de homogeneidad [9]. Como se ha descrito en el apartado anterior, al alcanzar el contenido máximo de polvo admisible en el sistema ligante, se produce un incremento brusco del torque.

Para calcular la carga crítica mediante medidas de par de torsión durante el mezclado, se prepararon mezclas con diferente proporción entre el polvo y el sistema ligante, variando el contenido de polvo entre un 65% y un 85% en volumen. Se monitorizó el valor de torque en función del tiempo de mezclado para cada uno de los feedstocks. El proceso de mezclado se llevó a cabo a 160°C, a una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m. Se estableció como valor de carga crítica el correspondiente al porcentaje en volumen de polvo en el que se produjo un aumento brusco del par de torsión con respecto a otros porcentajes.

### *III. Medida de la densidad*

Este método está basado en la teoría de Bessey and Lammiman. El método consiste en la preparación de feedstocks con diferente contenido en polvo y en la medida de la densidad de los mismos. La densidad de los feedstocks debe aumentar de manera lineal al incrementar la carga de polvo. Esta teoría mantiene que hay un momento en el que se produce un cambio abrupto en la densidad y se aleja del comportamiento lineal esperado. Generalmente se observa una caída en la densidad producida por la aparición de burbujas de aire y la falta de homogeneidad en el feedstock. Estas burbujas de aire son el resultado de la incapacidad del ligante de aglutinar todas las partículas de polvo. Dicho punto corresponde con el contenido crítico de polvo en el sistema ligante [20].

Otro método de evaluar la carga crítica de los feedstocks consiste en medir la variabilidad en las medidas de densidad de los feedstocks. Si la diferencia entre las medidas de densidad de un mismo feedstock es significativa, por encima de 0.02 g/cm<sup>3</sup>, hay evidencias de falta de homogeneidad, lo que puede indicar una carga de polvo excesiva, entre otros factores. Para evaluar la homogeneidad de los feedstocks se tomaron cinco medidas de densidad de diferentes porciones de cada feedstock preparado, y se evaluó la diferencia entre dichas medidas. Las medidas se realizaron con un picnómetro de helio. Además, la densidad media de cada feedstock se comparó con la densidad teórica, calculada mediante la regla de las mezclas, con la Ecuación 3.1 (apartado 3.3.2 Mezclado y caracterización de los feedstocks).

#### IV. Análisis mediante SEM

Los feedstocks producidos se analizaron mediante SEM y se verificó el porcentaje de volumen de carga de polvo en el cual el sistema ligante fue limitante para recubrir completamente las partículas de polvo.

#### 3.5.2 Mezclado y caracterización de los feedstocks

Una vez determinado el contenido crítico de carga de polvo en los feedstocks, se estableció como carga óptima de polvo un valor del 3% inferior al de la carga crítica [20]. La producción de los feedstocks se llevó a cabo en la misma mezcladora de rotores que se utilizó para la determinación de la carga crítica, a 160°C, a una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m, durante 30 minutos.

La evaluación de la homogeneidad de los feedstocks con carga óptima se llevó a cabo a través de diferentes métodos, que se enumeran a continuación.

##### I. Evaluación del par de torsión

Para comprobar la homogeneidad de los feedstocks preparados se evaluó la estabilidad del torque durante el proceso de mezclado y se comprobó el valor del torque al final del proceso.

##### II. Medida de la densidad

Para cada uno de los feedstocks producidos se tomaron medidas de densidad de diferentes porciones mediante picnómetro de helio y se evaluó la diferencia entre dichas medidas. La densidad media se comparó con el valor de la densidad teórica de cada feedstock, según la Ecuación 3.1 (pág. 60).

##### III. Análisis mediante SEM

Los feedstocks preparados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido para comprobar que las partículas de polvo estuvieran correctamente embebidas en el sistema ligante.

#### IV. Comportamiento reológico

Para simular el comportamiento del feedstock durante la etapa de inyección se caracterizó el comportamiento reológico mediante un reómetro capilar, modelo Haake RheoCap S20. Mediante estos ensayos se obtuvo la variación de viscosidad de los feedstocks en función de la velocidad de cizalla. Los ensayos se realizaron a la misma temperatura que la inyección, 170°C.

### 3.5.3 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde

En la etapa de moldeo por inyección se obtuvieron probetas con forma de hueso para ensayos de tracción y probetas con forma de toroide para la medida de las propiedades magnéticas, ambas geometrías de dimensiones normalizadas. La dificultad del proceso de inyección está relacionada con la geometría de las piezas. La optimización de los parámetros de inyección es menos crítica para las piezas de geometría lineal que para las piezas de geometría circular. Estas últimas requieren de más canales de inyección, lo que conlleva más dificultades en el proceso de llenado del molde, y se producen mayor número de “zonas de soldadura” del feedstock en la pieza. La optimización de los parámetros de inyección y la obtención de las piezas en verde se realizaron mediante una inyectora de alta presión modelo Arburg Allrounder 221K.

#### I. Optimización de los parámetros de inyección

En el proceso de inyección tienen influencia un gran número de parámetros. La optimización de todos los parámetros es esencial para obtener un producto homogéneo, con la forma correcta de la pieza y libre de defectos. Los parámetros a optimizar en este proceso son: el volumen de inyección, el volumen de conmutación, la temperatura del feedstock, la temperatura del molde, la presión de inyección, la presión de mantenimiento, el tiempo de enfriamiento y la fuerza de los eyectores. Es preciso optimizar cada uno de estos parámetros para cada tipo de pieza a inyectar y para cada tipo de feedstock [21, 22]. A continuación se describe el procedimiento de optimización de cada uno de los parámetros mencionados.

- ✓ Temperatura del feedstock: la cámara de la inyectora está equipada con seis zonas de control de la temperatura a lo largo del cilindro.

Se incrementó la temperatura de las diferentes zonas de manera gradual para favorecer la alimentación del feedstock en la máquina y prevenir su degradación. En la última zona del cilindro, correspondiente a la boquilla de inyección, se seleccionó una temperatura superior a la temperatura de mezclado, para favorecer la fluidez del feedstock durante el llenado del molde.

- ✓ Temperatura del molde: la temperatura del molde ha de ser lo más baja posible para disminuir el tiempo de extracción de las piezas. Sin embargo, ha de ser suficientemente alta para prevenir defectos como el llenado incompleto, rechupes, etc., que se producen por un enfriamiento excesivamente rápido. Para optimizar la temperatura del molde, se hicieron las primeras pruebas de inyección con el molde a temperatura ambiente. La temperatura se fue incrementando paulatinamente hasta conseguir el llenado parcial del molde.
- ✓ Volumen y presión de inyección: el volumen teórico necesario para rellenar el molde es específico de cada pieza. Para optimizar el llenado del molde se realizaron pruebas de inyección con un volumen ligeramente inferior al volumen teórico y se incrementó progresivamente hasta conseguir la primera pieza en verde completa. En cada inyección el equipo registra la presión necesaria para la inyección de cada pieza, por lo que fue necesario aumentar paulatinamente la presión máxima admisible (o presión de inyección) para llenar completamente el molde. Una vez obtenidas las primeras piezas completas, se optimizaron el volumen de conmutación y la presión de mantenimiento.
- ✓ Volumen de conmutación y presión de mantenimiento: estos dos parámetros están relacionados. El volumen de conmutación es la cantidad de feedstock que queda atrapada entre el pistón de inyección y la boquilla. Se utiliza para ejercer la presión de mantenimiento sobre el producto inyectado en el interior del molde y compensar la contracción de la pieza debida al enfriamiento. Es esencial aumentar o disminuir estos dos parámetros durante las pruebas de inyección hasta obtener piezas sin distorsiones.

- ✓ Tiempo de enfriamiento y fuerza de los eyectores: la pieza necesita varios segundos previos a su extracción del molde para que el feedstock solidifique y se endurezca, y las piezas no se deformen con la fuerza que ejercen los eyectores para extraerlas. Para optimizar estos parámetros se comenzó con la mínima fuerza admisible de los eyectores y con tiempo de enfriamiento cero, y ambos parámetros se incrementaron paulatinamente hasta obtener las piezas sin defectos.

Una vez que se optimizaron todos los parámetros y se obtuvieron las primeras piezas completas sin defectos visibles, se procedió a inyectar piezas aumentando el volumen de inyección para evitar posibles poros internos. Tras cada inyección, las piezas se pesaron y midieron y se aumentó el volumen de conmutación progresivamente hasta el volumen en el cual ya no se produjo más aumento en la masa de las piezas en verde y las dimensiones eran constantes. En este momento finalizó el proceso de optimización de los parámetros de inyección, y se procedió a la inyección de piezas en masa.

## *II. Evaluación de la homogeneidad mediante magnetización*

Una vez obtenidas las piezas en verde se realizó una inspección no destructiva mediante magnetización, para comprobar la ausencia de defectos internos en las piezas. En este apartado, las medidas se realizaron mediante la utilización de dos sensores de Efecto Hall, de movimiento automatizado, que permitieron obtener mapas de magnetización en dos y tres dimensiones. La sensibilidad de los sensores utilizados fue de  $25.00 \pm 0.02$  mV/Gauss. La magnetización de las piezas se llevó a cabo mediante una tabla de magnetización formada por un conjunto de imanes, cuya máxima magnetización fue de 450 Gauss. Para la toma de medidas, se situó la pieza sobre la tabla de magnetización, se registró el perfil magnético inducido en la pieza, y se comprobó la homogeneidad del mismo. Las medidas se realizaron por las dos caras de las piezas.

### **3.5.4 Eliminación del ligante mediante disolvente**

Al igual que en el estudio preliminar, la eliminación del sistema ligante se realizó en dos etapas. En primer lugar se realizó la eliminación mediante

disolventes. Posteriormente se realizó la eliminación térmica. A continuación se detallan los parámetros empleados en cada etapa.

#### *I. Parámetros de eliminación con disolvente*

La extracción de la cera parafina y del ácido esteárico de las piezas en verde se realizó a 58°C durante 8 horas en heptano. Para eliminar correctamente estos componentes, las piezas se sumergieron en heptano una vez alcanzada la temperatura correcta. La eliminación se llevó a cabo en un reactor calefactado mediante agua y con agitación constante.

#### *II. Caracterización de las piezas tras la eliminación con disolvente*

Tras la etapa de eliminación con disolvente se midió la pérdida de masa de cada una de las piezas y se comparó con la pérdida de masa teórica prevista, según la Ecuación 3.2 y la Ecuación 3.3 (apartado 3.3.4 Eliminación del ligante mediante disolvente). Además, se observó el área transversal de las probetas para comprobar si se habían creado los canales de porosidad que favorecerán la salida del polipropileno durante la segunda etapa de eliminación. Esta observación se hizo mediante SEM, con las muestras previamente recubiertas con oro.

### **3.5.5 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales**

Las temperaturas de degradación del ciclo de eliminación térmica se determinaron en el estudio preliminar (apartado 3.3.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico).

Con el fin de determinar la influencia de la velocidad de calentamiento del ciclo de eliminación térmica en las propiedades finales, se realizaron dos ciclos de eliminación diferentes. Las gráficas de los ciclos se pueden observar en la Figura 3.10. Se establecieron dos mesetas de mantenimiento de la temperatura, a 250°C y 500°C, para ambos ciclos de eliminación. En el ciclo denominado “ciclo de eliminación térmica rápido” se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta la primera meseta y 2°C/min hasta la segunda meseta. Las mesetas fueron de 15 y 30 minutos, respectivamente. En el ciclo denominado “ciclo de eliminación térmica lento” se utilizaron dos rampas de calentamiento de 1°C/min para el calentamiento hasta ambas mesetas. Las mesetas fueron de 15 y 30

minutos, respectivamente. Los ciclos de eliminación térmica del ligante se realizaron en un horno de tipo tubular, en atmósfera de nitrógeno. Este estudio se realizó sobre piezas en verde de dimensiones 62.8 x 12 x 0.3 mm.

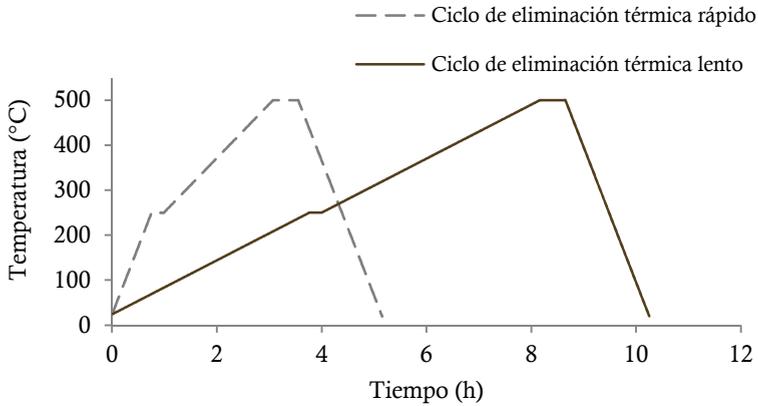


Figura 3.10. Ciclos de eliminación térmica del sistema ligante del proceso de optimización

A continuación las piezas se sinterizaron en vacío a 1350°C durante dos horas. Las piezas así obtenidas se caracterizaron a través de: composición en oxígeno y carbono mediante LECO, densidad, microestructura mediante SEM, observación metalográfica, cálculo del tamaño de grano, magnetización residual, resistividad y medidas de dureza. La caracterización se realizó de manera análoga y con los mismos equipos empleados para la caracterización de las piezas sinterizadas (apartado 3.5.6 Sinterización y caracterización de las piezas sinterizadas). Los resultados obtenidos permitieron determinar la velocidad de calentamiento durante la eliminación del ligante más apropiada para optimizar las propiedades mecánicas y magnéticas de las aleaciones.

Una vez determinado el ciclo de eliminación térmica más favorable, las piezas en verde con forma de toroide y con forma de probeta de tracción fueron sometidas al ciclo de eliminación térmica lento. Las mesetas de mantenimiento de temperatura se ampliaron a 90 y 180 minutos, respectivamente, debido al mayor espesor de las mismas. Se disminuyó la temperatura de la segunda meseta a 450°C con el objetivo de compensar el aumento del tiempo en esta etapa.

### 3.5.6 Sinterización y caracterización de las piezas obtenidas

#### I. Condiciones de sinterización y tratamientos térmicos

Las condiciones de sinterización de las aleaciones de este estudio difieren según la fuente bibliográfica consultada [23, 24], incluso difieren entre los principales fabricantes de estas aleaciones. Las condiciones más comunes abarcan temperaturas desde 1280°C hasta 1380°C, durante intervalos de 1 a 3 horas de sinterización. Para determinar la influencia de los parámetros de sinterización en las propiedades finales de las aleaciones hierro-silicio se han empleado diferentes ciclos térmicos y atmósferas, que incluyen las condiciones recogidas en la bibliografía y las recomendadas por los fabricantes de las aleaciones. Se emplearon 4 atmósferas de sinterización de carácter reductor o inerte y 4 ciclos térmicos diferentes. Con la combinación de estos parámetros y con la medida de propiedades tras cada ciclo, se establecieron las condiciones de sinterización más adecuadas para cada material. En la Tabla 3.8 se especifican los diferentes ciclos de sinterización y atmósferas utilizadas.

Tabla 3.8. Condiciones de sinterización utilizadas

Atmósfera	Hidrógeno	Nitrógeno-5% Hidrógeno	Vacío	Argón
Ciclos térmicos	1300°C-2 h 1350°C-2 h 1350°C-4 h 1400°C-2 h	1300°C-2 h 1350°C-2 h 1400°C-2 h	1350°C-2 h	1350°C-2 h

La sinterización de probetas en las atmósferas de nitrógeno-hidrógeno, vacío y argón se realizó en hornos de tipo tubular, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. La sinterización en la atmósfera de hidrógeno se llevó a cabo en un horno MIM Nabertherm VHT8-16MO. Este horno permite realizar el ciclo de sinterización tras el ciclo de eliminación térmica del ligante, sin necesidad de trasladar las probetas a otro horno. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min. La velocidad de enfriamiento fue de 5°C/min hasta 700°C, a partir de los cuales se produjo un enfriamiento rápido de la cámara del horno.

Tras la caracterización completa de las piezas sinterizadas, algunas fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno puro, con

el fin de evaluar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades magnéticas de las aleaciones. El tratamiento se realizó a 800°C durante 2 horas en un horno de tipo tubular.

## II. Medida de la densidad

La densidad de las piezas sinterizadas se midió mediante el método de inmersión, basado en el principio de Arquímedes, según la norma MPIF 42:1985 [25]. La densidad,  $\rho_{\text{arquímedes}}$ , se calculó mediante la Ecuación 3.5.

$$\rho_{\text{arquímedes}} = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}} - m_{\text{húmedo}}} \cdot \rho_{\text{líquido}} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde  $m_{\text{seco}}$  se corresponde con la masa de la pieza en seco,  $m_{\text{húmedo}}$  representa la masa de la pieza sumergida en el líquido, y  $\rho_{\text{líquido}}$  se corresponde con la densidad del líquido, en este caso isopropanol, cuya densidad a 25°C es de 0.786 g/cm<sup>3</sup>.

## III. Evaluación del contenido de elementos intersticiales

El contenido de oxígeno en las piezas sinterizadas se midió en un equipo LECO modelo TC-500. Las muestras se introdujeron en crisoles de grafito para ser fundidas y analizar la composición química de los gases resultantes. El contenido en carbono se analizó en un equipo LECO CS-200. Para este análisis las muestras se introdujeron en crisoles de alúmina a las que se añadió un agente acelerador (Lecocel II), para promover la combustión de la muestra.

## IV. Microestructura

La evaluación de la microestructura de las piezas sinterizadas se realizó mediante un microscopio óptico. Previa a su observación, las piezas fueron preparadas metalográficamente de manera convencional hasta alcanzar un pulido de 0.3  $\mu\text{m}$ . Para revelar la microestructura, se realizó un ataque químico con Nital al 2% para la aleación Fe-3.8Si, y una disolución al 5% de ácido nítrico y ácido fluorhídrico en agua destilada, para el Fe-6Si [13]. La observación metalográfica se realizó con un microscopio óptico equipado con una cámara de alta resolución modelo Olympus GX71.

#### V. Análisis del tamaño de grano

El tamaño de grano medio resultante de las diferentes condiciones de sinterización se analizó mediante el método estándar ASTM E112, basado en el método de la intercepción de líneas [26]. Se utilizó MATLAB implementado con la función Linecut como software de análisis. Se analizaron tres micrografías con al menos setenta granos por imagen y diez líneas para el método de cálculo, para cada material.

#### VI. Fases cristalinas

El análisis de las fases cristalinas presentes en la microestructura de las piezas sinterizadas se realizó mediante difracción de Rayos X. Con este análisis también se analizó la posible formación de óxidos tras la sinterización en las diferentes atmósferas. Se utilizó un difractómetro modelo Philips X'Pert con radiación correspondiente a la línea  $K\alpha$  del cobre. Las condiciones de trabajo fueron de 40 mA y 40 kV. Se obtuvieron difractogramas para ángulos comprendidos entre  $20^\circ$  y  $110^\circ$ , con un paso de  $0.04^\circ$ . La identificación de picos de difracción se realizó con el software HighScore.

#### VII. Orientación cristalográfica

Mediante difracción de electrones retrodispersados, EBSD (“Electron backscattering diffraction”) se ha caracterizado la posible orientación cristalográfica preferente, o textura, de los materiales sinterizados. Las muestras fueron preparadas metalográficamente de manera convencional hasta alcanzar un pulido de  $0.3\ \mu\text{m}$ . Finalmente se realizó un pulido en una solución de sílice coloidal de  $0.04\ \mu\text{m}$ . La caracterización se realizó en microscopio modelo Helios NanoLab 600i, el cual está equipado con un detector EBSD Oxford Instruments. La obtención de los patrones se realizó a un voltaje de 15 kV, con un paso de  $2\ \mu\text{m}$ .

#### VIII. Variación dimensional

La variación dimensional de las piezas sinterizadas con respecto a las piezas en verde, D, se ha calculado según la norma ISO 4492:1985 [27], utilizando la Ecuación 3.6.

$$D = \frac{d_s - d_v}{d_v} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde  $d_s$  y  $d_v$  se refieren a la densidad de la pieza sinterizada y de la pieza en verde, respectivamente.

### 3.5.7 Evaluación de las propiedades mecánicas

Una vez obtenidas las probetas sinterizadas en las diferentes condiciones, se evaluó su comportamiento mecánico mediante diferentes ensayos. De esta manera se puede determinar la influencia de las condiciones de sinterización en las propiedades mecánicas en las aleaciones.

#### I. Dureza

Para medir la dureza de los materiales sinterizados se utilizó un durómetro universal Wilson Wolpert 930. Se utilizó la escala de medida Rockwell B, para lo que se empleó un indentador de bola de acero de diámetro 1/16". La carga aplicada fue de 100 Kgf durante 5 segundos. Las medidas se realizaron según las indicaciones de la norma MPIF Standard 43 [14].

#### II. Resistencia a tracción mediante ensayos normalizados

Se llevaron a cabo ensayos de tracción normalizada siguiendo las indicaciones de la norma ISO 10002-1: 2001 y MPIF Standard 50 [28, 29]. Las medidas se realizaron en una máquina de ensayos universal con control electromecánico, modelo Microtest EM2/200/FR, equipada con un módulo de adquisición de datos SCM 3000. Se utilizó un transductor de fuerza modelo TSC-1, de 20 kN. La velocidad de desplazamiento de mordazas fue de 1 mm/min. Tras el ensayo, se obtuvieron las principales propiedades derivadas de un ensayo de tracción:

- ✓ Tensión ingenieril: se calcula como el cociente de la fuerza de tracción y el área transversal inicial,  $\sigma = F/A_0$ .
- ✓ Deformación nominal: se obtiene como el resultado de dividir el incremento de longitud entre la longitud inicial,  $\varepsilon = l/l_0$ .
- ✓ Límite elástico: corresponde con la tensión del material para un valor de deformación plástica del 0.2%.

- ✓ Deformación a rotura: se calcula como el incremento total de la longitud de la pieza, desde el inicio del ensayo hasta la rotura, dividido entre la longitud inicial,  $\%A = \left[ \frac{l_{rotura} - l_0}{l_0} \right] \cdot 100$
- ✓ Resistencia a tracción y tensión de rotura: es el valor máximo de la tensión de tracción registrado durante todo el ensayo y la tensión en el momento de la rotura de la pieza, respectivamente.

Tras los ensayos de tracción normalizados se observó la superficie de fractura mediante SEM.

### III. Resistencia a tracción con micro máquina

En algunos dispositivos electromagnéticos las dimensiones del material son muy pequeñas. Por este motivo, se realizó un estudio del comportamiento a fractura en mini probetas. Se realizaron en una micromáquina de tracción.

Para la realización de estos ensayos se obtuvieron probetas mecanizadas a partir de probetas sinterizadas de mayor tamaño. El mecanizado se realizó mediante electroerosión por corte con hilo. Las dimensiones de las microprobetas se muestran en la Figura 3.11.

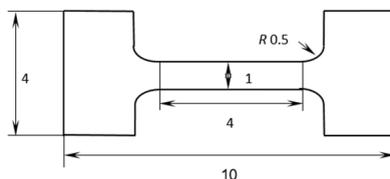


Figura 3.11. Esquema de las dimensiones (en mm) de las microprobetas mecanizadas mediante electroerosión por corte con hilo

Estos ensayos se realizaron en una micromáquina de ensayos mecánicos Kammarath and Weiss, provista de un transductor de fuerza de 1 kN. La velocidad de desplazamiento de las mordazas fue de 1  $\mu\text{m/s}$  o 5  $\mu\text{m/s}$ , dependiendo del material. Para la obtención de imágenes se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) moldeo Zeiss EVO MA15, a un voltaje de 30 kV.

### 3.5.8 Evaluación de las propiedades magnéticas

Tras el proceso MIM completo de las aleaciones Fe-Si, se midieron diferentes propiedades magnéticas con el fin de validar este método de producción alternativo. Además, se evaluaron las propiedades magnéticas de los materiales en función de los diferentes parámetros de sinterización.

Ciertas propiedades magnéticas son dependientes de las condiciones de medida, como la frecuencia, el campo magnético externo aplicado, etc., y también de la forma de la pieza. Por ello, estas propiedades han de medirse en toroides de dimensiones normalizadas, y en valores concretos de frecuencia y campo aplicado para obtener valores comparables con la bibliografía. Algunas de las propiedades sensibles a las condiciones de medida son la permeabilidad, el campo coercitivo y la magnetización residual. Estas propiedades se han caracterizado mediante toroides normalizados. Sin embargo, otras propiedades dependen únicamente del material y no son sensibles a parámetros externos. Estas propiedades pueden medirse en pequeñas porciones de material mediante magnetómetros. Las propiedades no sensibles a parámetros externos son la magnetización a saturación, la resistividad y el comportamiento frente a la temperatura [30].

#### *I. Propiedades magnéticas con magnetómetros*

Los magnetómetros permiten medir propiedades magnéticas no sensibles a factores de forma, tamaño de grano del material, deformaciones, etc. Estos equipos permiten aplicar campos magnéticos externos difícilmente alcanzables mediante los montajes de laboratorio convencionales. Se utilizaron magnetómetros para caracterizar la magnetización a saturación y la magnetización en función de la temperatura.

- ✓ Magnetización a saturación: este parámetro se determinó mediante un magnetómetro tipo SQUID, (“Superconducting Quantum Interference Device”), modelo EverCool Quantum Design. Las medidas se realizaron para un campo externo de -4000 kA/m a 4000 kA/m.
- ✓ Magnetización en función de la temperatura: la caracterización de la respuesta magnética de los materiales en función de la temperatura se realizó en un magnetómetro tipo VSM (“Vibrating

Sample Magnetometer”), modelo Oxford K204. El campo aplicado fue de  $\pm 1$  Teslas, con una velocidad de barrido de 0.1 Teslas/min. La respuesta magnética del material se midió a las temperaturas de 300, 500, 700 y 800 K.

## II. Propiedades magnéticas en toroides

Para la medida de ciertas propiedades magnéticas se han utilizado toroides de dimensiones normalizadas, según la norma ASTM A811-15 [31]. Los toroides se recubrieron de aislante y se bobinaron con hilo de cobre. Se realizaron dos bobinados, un bobinado primario y un bobinado secundario. El primero constó de 27 vueltas y se conectó al circuito primario del equipo de medida. El segundo bobinado constó de 14 vueltas y se conectó al circuito secundario.

Las curvas de primera imanación e imanación normal se midieron mediante un permeámetro modelo AMH-200K-S. Para las medidas en frecuencias se utilizó un montaje de laboratorio, de funcionamiento similar al permeámetro, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.12. La primera zona del montaje de laboratorio está formado por un generador de señales y un amplificador, conectados al toroide mediante el bobinado de cobre. Estos dispositivos generan una señal sinusoidal de entrada al circuito y permiten controlar lo que se denomina campo magnético aplicado o campo externo,  $H$ , el cual se calcula mediante la Ecuación 3.7.

$$H = \frac{I \cdot n}{l} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Donde  $I$  es la corriente aplicada en el circuito de entrada,  $n$  es el número de vueltas del bobinado primario de cobre en el toroide y  $l$  es la longitud del circuito en el toroide, que se puede calcular mediante la fórmula de la longitud de una circunferencia,  $l = 2\pi R$ , donde  $R$  es el radio del toroide.

Como se muestra en el esquema de la Figura 3.12, en la zona central del montaje se coloca el toroide bobinado, que está conectado mediante el circuito secundario con el integrador y el osciloscopio. El integrador convierte la señal para que el osciloscopio pueda interpretarla y traducirla a voltaje de salida. Mediante software de cálculo se obtienen los gráficos de los ciclos de histéresis. Además, se colocaron resistencias e inductancias para satisfacer las condiciones de seguridad eléctricas del montaje.

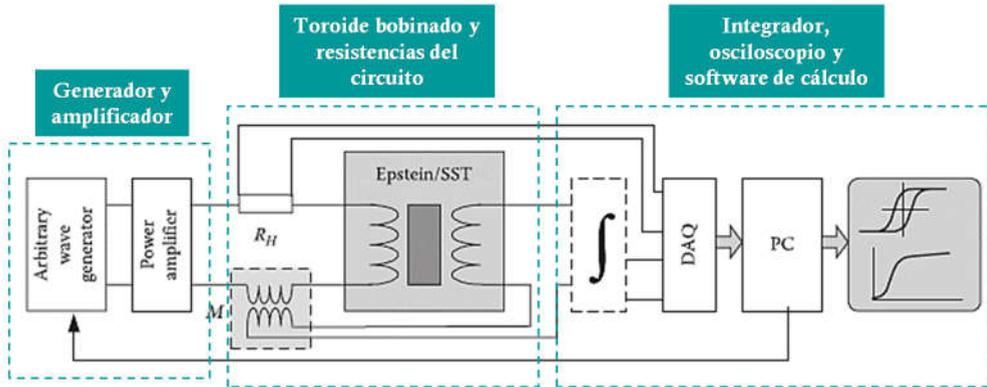


Figura 3.12. Esquema del circuito del montaje de laboratorio utilizado para la medida de propiedades magnéticas en toroides

La obtención de cada una de las propiedades magnéticas en toroides requiere unas condiciones específicas de medida. Todas las medidas se realizaron según normativa para la caracterización de propiedades magnéticas [10]. A continuación se describen los métodos empleados para la medición de cada una de las propiedades.

- ✓ Campo coercitivo: Las medidas del campo coercitivo se llevaron a cabo mediante un coercímetro, modelo Foerster Koerzimat.
- ✓ Permeabilidad máxima e imanación residual mediante la curva de primera imanación: Mediante las curvas de primera imanación, con el material desmagnetizado, se obtuvieron la permeabilidad y la imanación residual,  $\mu$  y  $B_r$ , respectivamente. Las medidas se realizaron a 0.01 Hz de frecuencia, con un campo magnético externo de 0 a 3000 A/m.
- ✓ Imanación máxima y permeabilidad mediante la curva de imanación normal: Tras las curvas de primera imanación, con el material magnetizado, se realizaron numerosos ciclos de histéresis para obtener las curvas de imanación normal. Con estas curvas se determinó el valor de la permeabilidad y de la imanación máxima, la cual depende del campo externo aplicado. La imanación máxima se midió a 2000 A/m.
- ✓ Propiedades magnéticas en función de la frecuencia: se realizó un estudio de la variación de la permeabilidad en función de diferentes

frecuencias. Las medias se realizaron para un campo externo de 1000 A/m, y se varió la frecuencia entre 0 y 1000 Hz.

### III. Resistividad eléctrica

Se caracterizó la resistividad eléctrica de las aleaciones en función de los dos ciclos de eliminación térmica del ligante. Las medidas se llevaron a cabo con un potenciómetro DC modelo Keysight B2911A.

## REFERENCIAS

1. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, R. Zhang, and X. Qu, "Microstructure and magnetic properties of Fe-50%Ni alloy fabricated by powder injection molding," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 329, pp. 24–29, Mar. 2013.
2. A. Silva, J. A. Lozano, R. Machado, J. A. Escobar, and P. A. P. Wendhausen, "Study of soft magnetic iron cobalt based alloys processed by powder injection molding," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 14, pp. e393–e396, Jul. 2008.
3. D. Y. Choi, S. Husein, and Y. G. Ko, "Influence of glass particles incorporation on the microstructure and magnetic properties of Fe-6.5wt% Si alloy subjected to metal injection molding technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, Supplement 1, pp. S305–S309, Feb. 2014.
4. "ISO 13320:2009 - Particle size analysis - Laser diffraction methods." 2009.
5. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, and J. M. Torralba, "Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels," *Powder Metall.*, vol. 48, no. 2, pp. 134–138, Jun. 2005.
6. M. T. Zaky, F. S. Soliman, and A. S. Farag, "Influence of paraffin wax characteristics on the formulation of wax-based binders and their debinding from green molded parts using two comparative techniques," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 18–19, pp. 5981–5989, Sep. 2009.

7. M.-S. Huang and H.-C. Hsu, "Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 15–16, pp. 5527–5535, Aug. 2009.
8. Y. Li, X. Liu, F. Luo, and J. Yue, "Effects of surfactant on properties of MIM feedstock," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2007.
9. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding," *Mater. Lett.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 109–114, Nov. 2000.
10. S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*. CRC Press, 2011.
11. R. M. German, *Metal Injection Molding: A Comprehensive MIM Design Guide*. Princeton, N.J.: MPIF, 2011.
12. D. F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012.
13. G. F. V. Voort, *Metallography, Principles and Practice*. ASM International, 1984.
14. "MPIF Standard 43: Determination of Apparent Hardness of Powder Metallurgy Products." 2005.
15. R. A. MacCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. London [etc.]: Academic Press, 1994.
16. Robert C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley, 2000.
17. Y. Li, L. Li, and K. A. Khalil, "Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 432–439, Mar. 2007.
18. X. Kong, T. Barriere, and J. C. Gelin, "Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 11, pp. 2173–2182, Nov. 2012.

19. J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan, and P. Ramakrishnan, "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 5, pp. 567–574, 1996.
20. R. German, A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton, N.J., U.S.A: Metal Powder Industry, 1997.
21. T. A. Osswald, *Injection molding handbook*. Munich: Hanser, 2002.
22. A. B. Strong, *Plastics: materials and processing*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1996.
23. C. Lall, *Soft magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.
24. G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger, H. Wibbeler, and W. Schatt, "Sintering behavior, mechanical and magnetic properties of sintered Fe-Si materials," *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, vol. 20, pp. 287–300, 1984.
25. "MPIF Standard 42: Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powder Products." 1985.
26. "ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," 2013.
27. "ISO 4492:1985 - Metallic powders, excluding powders for hardmetals. Determination of dimensional changes associated with compacting and sintering." 1985.
28. "ISO 10002-1:2001 - Tensile testing of metallic materials." 2001.
29. "MPIF Standard 50: Preparing and Evaluating Metal Injection Molded Debound and Sintered Tension Test Specimens." 1992.
30. F. E. Luborsky, J. D. Livingston, and G. Y. Chin, *Physical Metallurgy*. Oxford: North-Holland, 1996.

31. “ASTM A811-15: Standard Specification for Soft Magnetic Iron Parts Fabricated by Powder Metallurgy Techniques,” 2015.

# Capítulo 4

## Estudio preliminar

<b>4.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>92</b>
4.1.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks .....	92
4.1.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde..	95
4.1.3 Eliminación del sistema ligante mediante disolvente .....	98
4.1.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico ..	98
4.1.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales .....	101
<b>4.2 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>105</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>106</b>



La selección de un material magnético blando, o no permanente, para una determinada aplicación, depende de los requerimientos electromagnéticos de dicha aplicación. Pero también son importantes otras características como las propiedades mecánicas o la resistencia a corrosión, entre otros. En cuanto a las propiedades magnéticas, aplicaciones tales como motores y generadores precisan de materiales con alta permeabilidad, alta magnetización a saturación y bajas pérdidas. En el caso de relés e interruptores es necesario un material con alta permeabilidad, baja remanencia y bajo campo coercitivo, mientras que para cabezales de grabación magnética es fundamental materiales con alta magnetización a saturación, baja remanencia y baja magnetostricción [1, 2].

Las propiedades de los materiales magnéticos blandos obtenidas por métodos convencionales de forja son ampliamente conocidas. Sin embargo, existe poca bibliografía acerca de las propiedades de estos materiales obtenidos por otras técnicas. En los últimos años ha crecido el interés por la fabricación de componentes magnéticos no permanentes por tecnologías alternativas que, por ejemplo, eliminen o disminuyan la utilización de operaciones secundarias, las cuales pueden ser perjudiciales para las propiedades magnéticas [3, 4]. También mediante la modificación de ciertas características de los materiales de partida, como los tamaños de partícula o su morfología, o mediante la disminución del contenido de contaminantes, se pueden modificar ciertas propiedades y adaptarlas a los requerimientos de las aplicaciones finales [5, 6]. La compactación en caliente, la molienda, la sinterización mediante descarga de plasma –“spark plasma sintering”- (SPS) y el moldeo por inyección de metales son ejemplos de técnicas alternativas para la producción de componentes magnéticos blandos que se están estudiando en los últimos años [7–10].

Existe poca información acerca del moldeo por inyección de metales como técnica de obtención de componentes magnéticos blandos. La bibliografía acerca de la producción de los mismos es escasa y es frecuente encontrar cierta falta de uniformidad en cuanto a los parámetros de obtención óptimos.

En este capítulo se ha realizado una primera aproximación del proceso MIM de tres aleaciones magnéticas blandas base hierro. Para ello se ha utilizado polvo prealeado comercial de características similares para las tres aleaciones. Además, se ha utilizado un sistema ligante no comercial y se

han empleado las mismas condiciones de producción en las diferentes etapas del proceso MIM. Tras la caracterización de los materiales sinterizados, se ha determinado la aleación que presenta mayor viabilidad para su producción por vía la MIM, en cuanto a la obtención de componentes de mayor densidad, mayor dureza y mejor respuesta magnética.

## 4.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO PRELIMINAR

### 4.1.1 Mezclado y caracterización de los feedstocks

La producción de feedstocks es una etapa fundamental del proceso de moldeo por inyección de metales. La elaboración de feedstocks homogéneos y con alta carga de polvo es la base de la obtención de piezas finales de alta densificación, de buenas tolerancias dimensionales y libres de defectos. En este estudio preliminar se produjeron feedstocks con un 63% en volumen de carga de polvo. Esta carga se eligió en base a estudios bibliográficos [11, 12].

Los valores del par de torsión (o torque) durante el mezclado pueden revelar diversas características de los feedstocks. Cuanto más alto es el par de torsión, mayor es la fuerza que han de ejercer los rotores para mezclar los componentes, lo que indica mayor viscosidad de la mezcla [13, 14]. En la Figura 4.1 se muestra la evolución del par de torsión durante el proceso de mezclado para los feedstocks de las aleaciones Fe-49Ni, Fe-35Co y Fe-3.8Si. En los tres casos se observa un incremento del torque al inicio del mezclado, producido por la introducción de los componentes del sistema ligante en la cámara de la mezcladora. Tras la fusión de dichos componentes, el valor de torque desciende. A partir del tercer minuto de mezclado aproximadamente, a medida que se añade el polvo metálico en la cámara, el par de torsión aumenta paulatinamente hasta alcanzar un valor máximo. A partir de ese momento, y a medida que todos los componentes del feedstock se mezclan, el torque desciende progresivamente hasta alcanzar un valor estable. En la figura se observa la estabilidad del torque a partir de 16 minutos de tiempo de mezclado para todos los feedstocks. A partir de ese momento se puede considerar que la mezcla es homogénea [15, 16].

El feedstock de la aleación de Fe-Co presentó el valor de torque más alto tras el proceso de mezclado, mientras que la aleación de Fe-Ni presentó el valor más bajo. Las leves diferencias en el comportamiento de los feedstocks durante la etapa de mezclado pueden deberse a la distinta distribución de tamaños de partícula de cada uno de los polvos de partida. Las partículas de menor tamaño poseen mayor superficie específica, lo que da lugar a una interacción mayor entre partículas de polvo y al aumento de la fricción entre las mismas. Este fenómeno, junto con los aglomerados observados mediante SEM (Figura 4.2) del polvo de la aleación de Fe-Co, dan lugar a valores del par de torsión más altos durante la elaboración del feedstock. Por otra parte, el menor valor de torque de la aleación de Fe-Ni puede explicarse dada su distribución de tamaños de partícula más ancha, que proporciona un empaquetamiento entre partículas mayor y una reorganización mejor de las mismas durante la producción del feedstock [17–19].

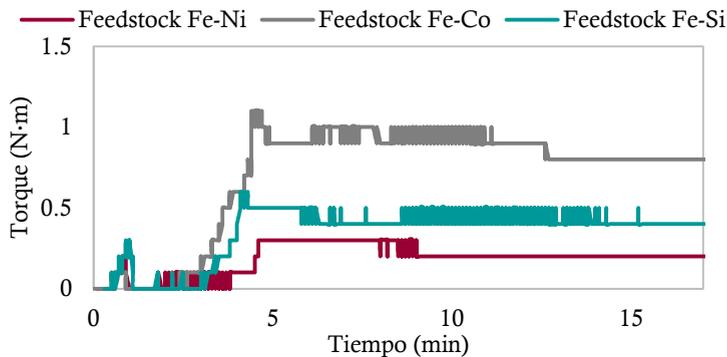


Figura 4.1. Par de torsión frente al tiempo de mezclado de los feedstocks de las aleaciones Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si, con un 63% de carga en volumen de polvo

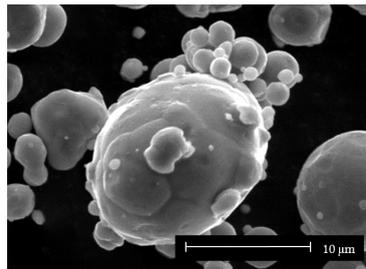


Figura 4.2. Imagen SEM de aglomerados del polvo de la aleación de Fe-Co

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de la densidad relativa de los feedstocks calculada como la densidad experimental con respecto a la densidad teórica obtenida por la regla de las mezclas. Los altos valores de densidad relativa obtenidos, por encima del 95%, son indicadores de un proceso de mezclado correcto. En el feedstock de Fe-Co la densidad relativa es ligeramente inferior que los otros dos feedstocks. Las diferencias entre la densidad teórica y la experimental podrían indicar falta de homogeneidad o cierta pérdida de polvo durante el proceso de mezclado. Con el fin de comprobar de manera visual la homogeneidad de los feedstocks se tomaron imágenes de SEM. Las imágenes de la Figura 4.3 muestran las partículas de polvo embebidas en el sistema ligante. Se puede observar que el sistema ligante cubre todas las partículas de polvo, e interpone cierta separación entre las mismas, lo que contribuye a la buena fluidez de los feedstocks [20].

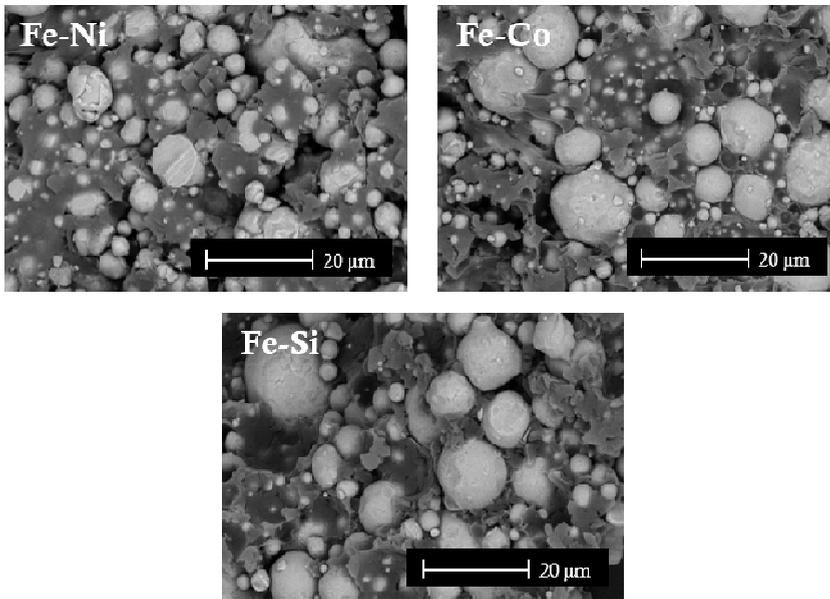


Figura 4.3. Imágenes de SEM de los feedstocks de las aleaciones Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si

Tabla 4.1. Densidad relativa de los feedstocks calculada como la densidad experimental con respecto a la densidad obtenida por la regla de las mezclas

Material	Fe-Ni	Fe-Co	Fe-Si
Densidad relativa (%)	98.4	96.4	98.8

### 4.1.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde

#### I. Inyección a baja presión

El primer ensayo de moldeo por inyección de los feedstocks producidos se llevó a cabo con una inyectora de baja presión. En la Figura 4.4 se muestran las piezas en verde tras la etapa de moldeo. La posibilidad de obtener piezas en verde, sin defectos superficiales visuales, mediante una inyectora de baja presión es un indicativo de la baja viscosidad y la buena fluidez de los feedstocks [21]. No obstante, se produjeron defectos en los bordes de algunas de las piezas tras la etapa de extracción del molde, como muestra la Figura 4.5, probablemente producidos por la extracción de las piezas antes de la solidificación completa del feedstock. Para prevenir la aparición de estos defectos y para disminuir el tiempo del proceso, se empleó una inyectora de alta presión para la obtención de un nuevo lote de piezas en verde.

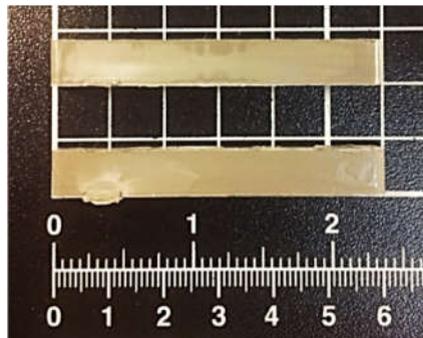


Figura 4.4. Fotografía de las piezas en verde inyectadas a baja presión (escala superior en pulgadas y escala inferior en centímetros)



Figura 4.5. Fotografía de una de las piezas en verde inyectadas a baja presión, en la que se observan defectos en los bordes tras la extracción del molde

## II. Inyección a alta presión

En la Figura 4.6 se muestran las piezas en verde tras la etapa de moldeo por inyección a alta presión. Las piezas obtenidas tras esta etapa no presentaron defectos visuales ni dificultades durante la extracción de la pieza del molde.



Figura 4.6. Imágenes de las piezas en verde inyectadas a alta presión

## III. Caracterización de las piezas en verde

Tras la etapa de moldeo por inyección a baja presión, y con el fin de comprobar la posible existencia de defectos internos en las piezas en verde, se realizó una inspección no destructiva. Previa a la inspección, las piezas se magnetizaron por los extremos. Tras el cese del campo magnético aplicado, se midió la curva de magnetización residual en la longitud de las piezas.

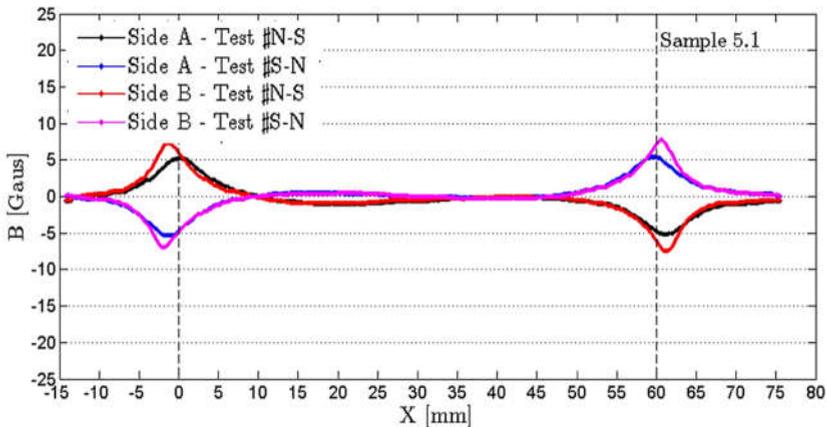


Figura 4.7. Magnetización residual a lo largo de una pieza en verde del feedstock de la aleación de Fe-Ni inyectada a baja presión

En la Figura 4.7 se muestran las curvas de magnetización residual de una de las piezas en verde inyectadas a baja presión. Las curvas denominadas “side A” y “side B” corresponden a las caras superior e inferior de la pieza, respectivamente. También se muestran las curvas de magnetización para las dos polaridades de la magnetización de la pieza, que se representan en el gráfico como “Test #N-S” y “Test #S-N”. Las curvas alcanzaron un valor máximo de magnetización en los extremos de la muestra, coincidiendo con la zona en la que se aplicó el campo magnético externo. Además, el valor de la magnetización residual disminuyó progresivamente hasta la zona central de la pieza, que es la zona más alejada del campo magnético aplicado. La disminución progresiva del campo residual indica que la magnetización es homogénea y por lo tanto, que la pieza carece de defectos. Por otra parte, las curvas de las dos polarizaciones fueron simétricas, por lo que el cambio de polaridad no afectó a la medida de la magnetización.

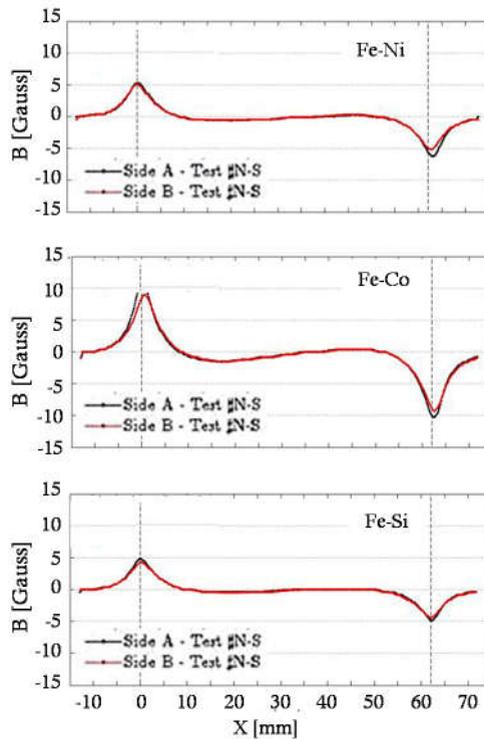


Figura 4.8. Magnetización residual a lo largo de las piezas en verde de los feedstocks de las aleaciones de Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si, inyectadas a alta presión

En los gráficos de la Figura 4.8 se muestran las curvas de la magnetización residual de las piezas en verde inyectadas a alta presión de las tres aleaciones del estudio. En este caso, sólo se realizaron las medidas para una polarización de las muestras. Como se observa en los gráficos, la aleación de Fe-Co presentó el mayor valor de la magnetización residual en los extremos. Además, las tres aleaciones mostraron curvas de magnetización prácticamente simétricas en las dos caras y el campo magnético residual a lo largo de las piezas descendió progresivamente, lo que indica una magnetización homogénea y la ausencia de defectos en las piezas.

#### 4.1.3 Eliminación del sistema ligante mediante disolvente

La primera etapa de la eliminación del sistema ligante se realizó mediante la inmersión de las piezas en hexano. En la Tabla 4.2 se recogen los datos del cálculo de la eficiencia de la eliminación del ligante mediante disolvente, calculados como la pérdida de masa real con respecto a la masa teórica soluble en el disolvente. A pesar de contener la misma proporción de sistema ligante, las piezas en verde del feedstock de la aleación Fe-Ni mostraron menor eficiencia en la eliminación del ligante soluble, por debajo del 90%. Esto puede deberse nuevamente a las diferencias en la distribución de tamaños de partículas de las aleaciones. De los tres materiales, la aleación de Fe-Ni posee la distribución de tamaños de partícula más amplia. Las distribuciones de tamaños de partícula amplias dan lugar a un mayor grado de empaquetamiento de las partículas de polvo. Al reducirse la distancia entre las partículas, la red de porosidad creada durante la etapa de eliminación con disolventes es más estrecha, y se dificulta la salida del sistema ligante soluble al exterior de la pieza [19, 22].

Tabla 4.2. Eficiencia de la eliminación del ligante en hexano, calculada como la pérdida de masa real con respecto a la masa teórica soluble en el disolvente

Material	Fe-49Ni	Fe-35Co	Fe-3.8Si
Eficiencia de eliminación con disolvente (%)	87.4	94.9	91.1

#### 4.1.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico

La determinación de los intervalos de fusión de los componentes del sistema ligante en el feedstock se realizó mediante análisis térmico

(calorimetría diferencial de barrido (DSC)), en el cual se determinaron las variaciones del flujo de calor del feedstock con respecto a la temperatura. En la gráfica de la Figura 4.9 se muestran los resultados de dicho análisis para el feedstock de la aleación de Fe-Ni. El primer pico del gráfico tiene lugar en el intervalo de temperatura de 40-51°C y se corresponde con la fusión de la cera parafina y del ácido esteárico. El segundo pico del gráfico se corresponde con la fusión del polipropileno, que comienza a 138°C y termina a 154°C. Como se puede observar, las temperaturas de fusión de todos los componentes del sistema ligante como parte del feedstock se encuentran ligeramente desplazadas a temperaturas inferiores a la de los componentes puros. El último pico pronunciado tiene lugar en el intervalo de temperatura comprendido entre 405-465°C y se corresponde con la degradación del feedstock.

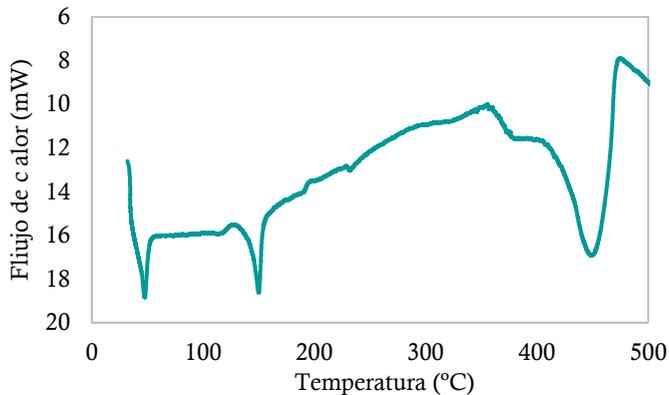


Figura 4.9. Variación del flujo de calor en función del tiempo recogido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) del feedstock de la aleación Fe-Ni

Los intervalos de degradación de los componentes del sistema ligante en el feedstock se determinaron mediante análisis termogravimétricos, en los que se representó la pérdida de masa con respecto a la temperatura. Las curvas de la Figura 4.10 muestran los intervalos de temperaturas en los que se produjo una pérdida de masa significativa. En torno a 200°C se registró la primera pérdida de masa, que corresponde con la degradación de la cera parafina y el ácido esteárico. La segunda pérdida de masa significativa comenzó alrededor de 400°C y se corresponde con la degradación del polipropileno.

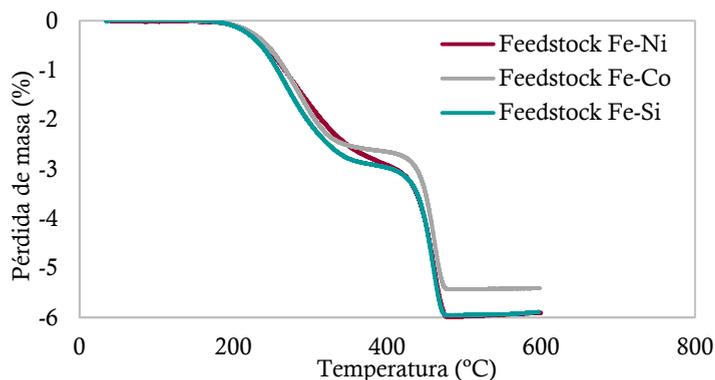


Figura 4.10. Curvas termogravimétricas de los feedstocks de las aleaciones de Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si

En base a los resultados de los análisis térmicos y en base a estudios bibliográficos con sistemas ligantes equivalentes [23, 24], se diseñó un ciclo de eliminación térmica conservador, en dos etapas, que consistió en dos rampas de calentamiento lentas y en dos mesetas de mantenimiento de la temperatura. La primera etapa consistió en una rampa de calentamiento de las muestras a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , seguida de una meseta de mantenimiento de esa temperatura durante 15 minutos. Se incluyó esta etapa en el ciclo para eliminar el sistema ligante que pudiera haber permanecido tras la etapa de eliminación con disolvente. La segunda etapa consistió en una rampa de calentamiento a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , seguida de una meseta de mantenimiento de la temperatura durante 30 minutos. El enfriamiento se realizó a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Todo el ciclo de eliminación térmica se realizó en atmósfera de nitrógeno. En la Figura 4.11 se muestra el gráfico del ciclo de la eliminación térmica del sistema ligante.

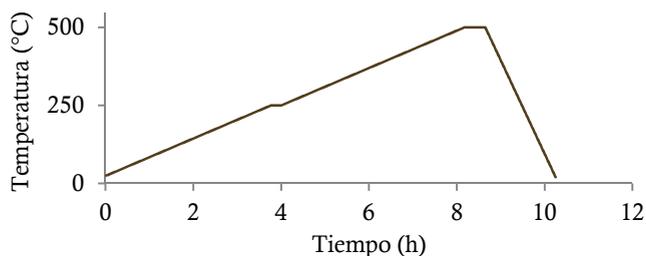


Figura 4.11. Ciclo de eliminación térmica del sistema ligante del estudio preliminar

Tras el ciclo de eliminación térmica, las piezas en marrón de las aleaciones de Fe-Co y Fe-Si no presentaron defectos superficiales visibles. Sin embargo, a pesar de haber utilizado un ciclo de eliminación térmica conservador, basado en las temperaturas de degradación de los componentes del feedstock y con velocidades de calentamiento lentas, algunas piezas del feedstock de Fe-Ni presentaron defectos en las piezas inyectadas a baja y a alta presión. Dichos defectos se presentaron en forma de grietas (1), distorsión dimensional o rechupes (2) y burbujas (3), como se muestra en la Figura 4.12.

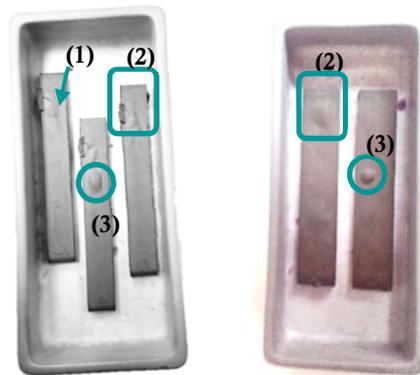


Figura 4.12. Defectos superficiales visuales de las piezas en marrón de la aleación Fe-Ni. A la izda., defectos de las piezas inyectadas a baja presión y a la dcha., defectos de las piezas inyectadas a alta presión

La aparición de defectos únicamente en la aleación de Fe-Ni podría explicarse una vez más por la mayor amplitud de la distribución de tamaños de partícula. La red de porosidad creada durante el proceso de eliminación del ligante es más estrecha en esta aleación, debido a la menor distancia entre partículas dentro del feedstock. Esto puede dificultar la salida de los productos de la degradación al exterior, y provocar la formación de defectos en las piezas [16–19, 22].

#### 4.1.5 Sinterización y caracterización de las piezas finales

Tras la etapa de eliminación térmica del sistema ligante, las tres aleaciones fueron sinterizadas en vacío, bajo los ciclos térmicos recomendados en estudios bibliográficos [25–28]. En la Tabla 4.3 se recogen los resultados de

la densidad relativa de las piezas sinterizadas, calculada con respecto a la densidad del polvo obtenida mediante picnómetro. La aleación de Fe-Si presentó la mayor densidad relativa, mientras que las aleaciones de Fe-Ni y Fe-Co presentaron densidades relativas en torno al 95%. En las imágenes metalográficas de la Figura 4.13 se puede apreciar la porosidad en cada uno de los materiales. En las imágenes se muestra también la microestructura austenítica de la aleación de Fe-Ni y la microestructura ferrítica de las aleaciones de Fe-Co y Fe-Si. También se aprecia el mayor tamaño de grano que se alcanza en la aleación Fe-Si.

Tabla 4.3. Grado de densificación, calculado con respecto a la densidad del polvo obtenida mediante picnómetro, de las aleaciones sinterizadas en vacío

Material	Fe-49Ni	Fe-35Co	Fe-3.8Si
Densidad relativa (%)	95.0	95.4	98.2

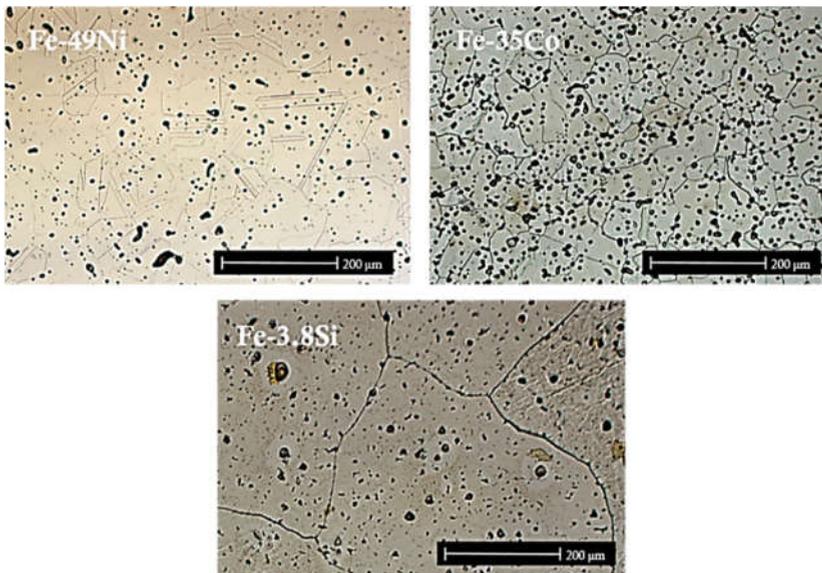


Figura 4.13. Imágenes metalográficas de la microestructura de las aleaciones de Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si sinterizadas en vacío

Tras la sinterización de los materiales se realizó una inspección no destructiva con el fin de detectar posibles defectos internos en las piezas finales. En las Figura 4.14 se muestran los resultados de la medida de la magnetización residual para las tres aleaciones sinterizadas en vacío. En

los tres materiales se observa uniformidad en la magnetización, lo que es indicativo de la homogeneidad de las piezas. En el caso de la aleación de Fe-Si los resultados correspondientes a una de las caras muestran magnetización residual prácticamente cero. Esto podría indicar heterogeneidades superficiales en el material, producidas durante el proceso de sinterización, probablemente causadas por la reacción de la aleación con el material de soporte.

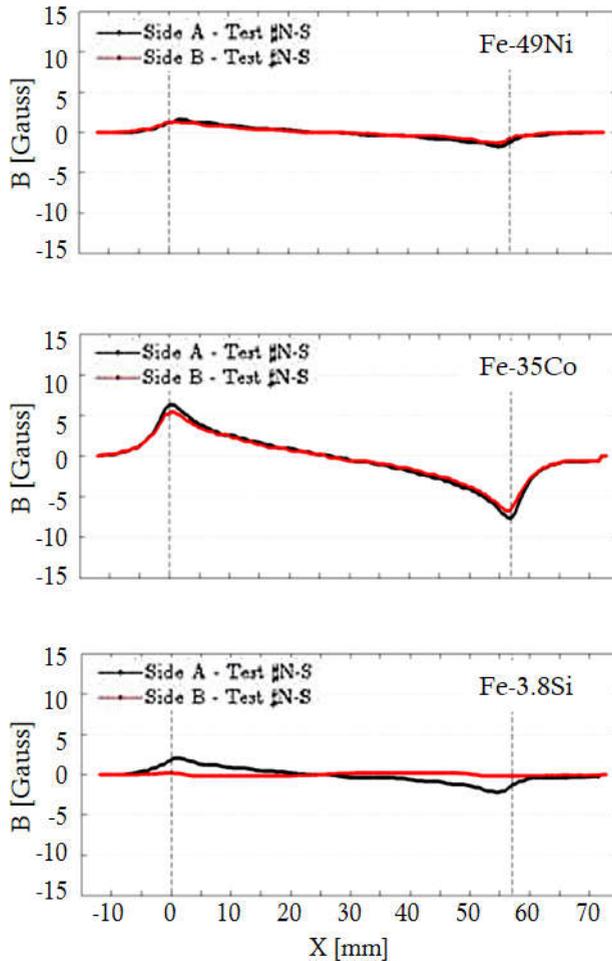


Figura 4.14. Magnetización residual a lo largo de las piezas sinterizadas en vacío de las aleaciones Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de las medidas de dureza de los tres materiales. La aleación de Fe-Si presentó un valor de dureza alto si se

compara con el de una aleación Fe-4Si obtenida por forja y tratamiento de recocido, cuya dureza es de 95 HRB. La aleación de Fe-Ni presentó valores de dureza similares a los de una aleación análoga obtenida por forjado y con tratamiento de recocido, cuya dureza es de 48 HRB. En cuanto a la aleación de cobalto, la dureza obtenida fue baja, al comparar los resultados con los de una aleación de Fe-49Co-2V, cuya dureza es de 110 HRB. Se utilizó esta aleación para la comparación puesto que la obtención de productos forjados de Fe-Co precisan de la incorporación de vanadio para mejorar la ductilidad y facilitar su procesado [2].

Tabla 4.4. Dureza de las aleaciones base hierro sinterizadas en vacío

Material	Dureza (HRB)
Fe-49Ni	41 ± 5
Fe-35Co	63 ± 3
Fe-3.8Si	98 ± 2

La caracterización mediante SQUID no permite realizar una comparación cuantitativa de la magnetización frente al campo aplicado y de la permeabilidad, pero permite realizar una valoración cualitativa de los materiales del estudio. En la Figura 4.15 se pueden observar las curvas de histéresis de los tres materiales magnéticos blandos. A pesar de que no se alcanzó la saturación para ninguna de las aleaciones en el rango de campo aplicado, la aleación de Fe-Si fue la que mostró mayor magnetización, mientras que la aleación de Fe-Ni presentó el valor más bajo. De las tres aleaciones, se esperaría obtener mayores valores de magnetización para la aleación de Fe-Co, mientras que la permeabilidad, relacionada con la pendiente inicial de la curva, debería ser máxima para la aleación de Fe-Ni [25]. A la vista de los resultados, la aleación de Fe-Si proporcionó la mejor respuesta magnética.

La movilidad de los dominios magnéticos está relacionada con la densidad de los materiales y con el contenido en elementos intersticiales, entre otros factores [29]. La baja densificación de las piezas de Fe-Ni y Fe-Co, y la posible contaminación de los materiales por una eliminación incompleta del sistema ligante puede ser la causa del deterioro de las propiedades magnéticas de estas aleaciones.

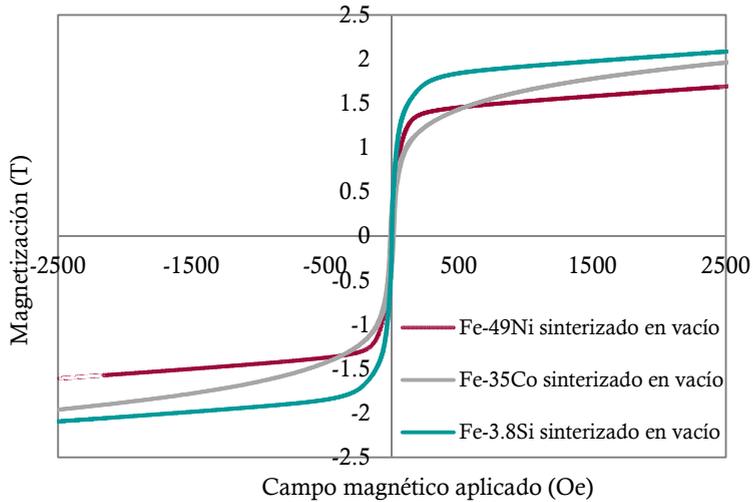


Figura 4.15. Magnetización frente al campo aplicado, obtenida mediante SQUID, para las tres aleaciones base hierro sinterizadas en vacío

## 4.2 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos tras cada una de las etapas del proceso MIM mostraron ciertas diferencias entre las tres aleaciones del estudio, a pesar de que se seleccionaron como materiales de partida aleaciones comerciales, en forma de polvo prealeado, con morfología esférica y con distribución de tamaño de partícula de parámetros próximos. De los tres feedstocks estudiados, la aleación de Fe-Ni presentó los menores valores de torque durante el mezclado. Sin embargo, las piezas en marrón de este feedstock presentaron múltiples defectos tras la etapa de eliminación térmica del ligante, a diferencia de los otros dos materiales. Tras la sinterización, las aleaciones de Fe-Ni y Fe-Co presentaron densificaciones próximas al 95%, y una respuesta magnética inferior a lo esperado. La aleación de Fe-Si mostró buenos resultados de densificación, los cuales se corroboran con la alta dureza obtenida, comparable a un producto obtenido por forja, y por su buen resultado en cuanto a su respuesta magnética, con respecto a las otras dos aleaciones. Por estos motivos, se seleccionó la aleación de Fe-Si para continuar con la optimización completa del proceso MIM.

## REFERENCIAS

1. R. A. MacCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. London [etc.]: Academic Press, 1994.
2. A. S. for Metals and J. R. Davis, *ASM handbook. 2. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM international, 2009.
3. A. Schoppa, J. Schneider, and J.-O. Roth, “Influence of the cutting process on the magnetic properties of non-oriented electrical steels,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 100–102, Jun. 2000.
4. A. Schoppa, J. Schneider, and C.-D. Wuppermann, “Influence of the manufacturing process on the magnetic properties of non-oriented electrical steels,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 74–78, Jun. 2000.
5. R. Hasegawa, “Design and synthesis of magnetic structures,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 299, no. 3, pp. 199–204, 2001.
6. R. Hasegawa, “Design and fabrication of new soft magnetic materials,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 329, no. 1–3, pp. 1–7, Nov. 2003.
7. Z. Wu, X. Fan, J. Wang, G. Li, Z. Gan, and Z. Zhang, “Core loss reduction in Fe–6.5 wt.%Si/SiO<sub>2</sub> core–shell composites by ball milling coating and spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 21–28, Dec. 2014.
8. M. Yousefi, S. Sharafi, and A. Mehrolhosseiny, “Correlation between structural parameters and magnetic properties of ball milled nano-crystalline Fe–Co–Si powders,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 752–760, Mar. 2014.
9. J. Ma *et al.*, “Effect of ball milling on the rheology and particle characteristics of Fe–50%Ni powder injection molding feedstock,” *J. Alloys Compd.*, vol. 590, pp. 41–45, Mar. 2014.

10. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, L. Tian, X. Ding, and X. Qu, “Improvements in magnetic performance and sintered density of metal injection-molded soft magnetic alloy by hot isostatic pressing,” *Mater. Lett.*, vol. 125, pp. 227–230, Jun. 2014.
11. J. Ma *et al.*, “Preparation of high performance sintered soft magnetic alloy by metal injection molding,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 444–448, Mar. 2013.
12. L. Tian, M. Qin, J. Ma, L. Zhang, and X. Zhang, “High magnetic performance of metal injection-molded pure iron using  $\delta$  phase sintering,” *Mater. Lett.*, vol. 121, pp. 145–148, Apr. 2014.
13. R. Ibrahim, M. Azmiruddin, M. Jabir, N. Johari, M. Muhamad, and A. R. A. Talib, “Effect of Solid Loading on the Physical Properties of the Sintered Inconel 718 using Metal Injection Moulding (MIM),” in *Advanced Materials Conference (amc 2012)*, Stafa-Zurich, vol. 879, pp. 164–168, 2014.
14. Y. Li, L. Li, and K. A. Khalil, “Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 432–439, Mar. 2007.
15. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, “Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding,” *Mater. Lett.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 109–114, Nov. 2000.
16. R. M. German, *Powder injection molding: design and applications: user’s guide*. State College, PA: Innovative Materials Solutions, 2003.
17. P. Suri, S. V. Atre, R. M. German, and J. P. de Souza, “Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 356, no. 1–2, pp. 337–344, Sep. 2003.
18. M. E. Sotomayor, A. Várez, and B. Levenfeld, “Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection moulding feedstocks,” *Powder Technol.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 30–36, Jun. 2010.

19. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, “Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics,” *Powder Metall.*, vol. 53, no. 1, pp. 34–40, Mar. 2010.
20. X. Kong, T. Barriere, and J. C. Gelin, “Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 11, pp. 2173–2182, Nov. 2012.
21. B. Hausnerova, T. Sedlacek, P. Filip, and P. Saha, “The effect of powder characteristics on pressure sensitivity of powder injection moulding compounds,” *Powder Technol.*, vol. 206, no. 3, pp. 209–213, Jan. 2011.
22. E. J. Westcot, C. Binet Andrandall, and M. German, “In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components,” *Powder Metall.*, vol. 46, no. 1, pp. 61–67, Mar. 2003.
23. E. Rodríguez-Senín *et al.*, “Powder Injection Moulding: Ceramic Injection Molding of Ni-Zn Ferrites using Thermoplastic Binder Based on PP,” in *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings*, vol. 4, p. 1, 2004.
24. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, “Fabrication of bronze components by metal injection moulding using powders with different particle characteristics,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 15–16, pp. 5618–5625, Aug. 2009.
25. C. Lall, *Soft magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.
26. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, R. Zhang, and X. Qu, “Microstructure and magnetic properties of Fe–50%Ni alloy fabricated by powder injection molding,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 329, pp. 24–29, Mar. 2013.

27. A. Silva, J. A. Lozano, R. Machado, J. A. Escobar, and P. A. P. Wendhausen, “Study of soft magnetic iron cobalt based alloys processed by powder injection molding,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 14, pp. e393–e396, Jul. 2008.
28. D. Y. Choi, S. Husein, and Y. G. Ko, “Influence of glass particles incorporation on the microstructure and magnetic properties of Fe-6.5wt% Si alloy subjected to metal injection molding technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, Supplement 1, pp. S305–S309, Feb. 2014.
29. Robert C. O’Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley, 2000.



# Capítulo 5

## Optimización de la carga de polvo en el feedstock

<b>5.1 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO EN EL FEEDSTOCK .....</b>	<b>114</b>
5.1.1 Método de absorción de aceite.....	114
5.1.2 Medida del par de torsión.....	115
5.1.3 Medida de la densidad.....	117
5.1.4 Análisis mediante SEM.....	118
<b>5.2 MEZCLADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS FEEDSTOCKS CON CARGA ÓPTIMA .....</b>	<b>119</b>
5.2.1 Medida del par de torsión.....	120
5.2.2 Medida de la densidad.....	121
5.2.3 Análisis mediante SEM.....	122
5.2.4 Comportamiento reológico.....	122
<b>5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.....</b>	<b>123</b>
5.3.1 Optimización de los parámetros de inyección.....	123
5.3.2 Evaluación de la homogeneidad mediante magnetización.....	128
<b>5.4 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>132</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>133</b>



La primera etapa de la optimización del proceso MIM para las aleaciones Fe-Si es la elaboración de los feedstocks. Para obtener piezas sin defectos y de alta densidad se ha de seleccionar correctamente la proporción de cada uno de los constituyentes del feedstock. Por una parte, el sistema ligante ha de ser suficiente para recubrir todas las partículas del polvo, y dotar al feedstock de las características de flujo necesarias para su moldeo por inyección. Por otra, la cantidad de polvo ha de ser lo suficientemente alta para obtener piezas finales de alta densidad. Sin embargo, la carga de polvo no ha de superar un límite, el de la carga crítica, a partir de la cual se produce una viscosidad excesiva y se dificulta el moldeo. Además, los feedstocks han de ser homogéneos para evitar la formación de defectos en las diferentes etapas del proceso MIM [1, 2].

El primer apartado de este capítulo abarca los diferentes métodos empleados para la determinación de la carga crítica de polvo en los feedstocks. Los métodos utilizados están basados en medidas del par de torsión durante el mezclado y en medidas de la densidad. De los resultados obtenidos, se tomó como carga crítica el valor más restrictivo obtenido entre los diferentes métodos. Los ensayos se llevaron a cabo con el polvo de la aleación de Fe-3.8Si.

Tras la determinación de la carga crítica, se produjeron feedstocks con carga óptima. Para comprobar la homogeneidad de los feedstocks con carga óptima, se monitorizó el par de torsión durante el proceso de mezclado, se realizaron medidas de densidad y se tomaron imágenes de SEM. Además, se realizó una caracterización reológica con el fin de simular las condiciones del proceso de moldeo por inyección. Finalmente, tras la caracterización de los feedstocks, se optimizaron los parámetros del proceso de moldeo por inyección, y se obtuvieron piezas en verde de varias geometrías, las cuales fueron caracterizadas mediante medidas de magnetización residual.

## 5.1 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO EN EL FEEDSTOCK

### 5.1.1 Método de absorción de aceite

Este método está basado en la medida del par de torsión (torque) durante el mezclado de un volumen de polvo conocido, al que se añade aceite de linaza de forma controlada. Previo al inicio del ensayo se introdujeron 50 ml de polvo en la cámara de la mezcladora y 5 ml de aceite. En el momento en el que el par de torsión de la mezcla inicial fue estable, se inició el ensayo. El procedimiento consistió en añadir 5 ml de aceite en la cámara cada 5 minutos y comprobar la evolución del par de torsión. En el momento en el que se produjo una caída generalizada del valor del torque se consideró superada la concentración máxima de volumen de aceite y, consecuentemente, se calculó la carga crítica de polvo en el sistema [3–5]. En la gráfica de la Figura 5.1 se muestra la evolución del par de torsión en función del tiempo de mezclado para las diferentes adiciones de aceite. En la primera adición de aceite se produjo un aumento del torque, que alcanzó valores comprendidos entre 1 y 1.1 N·m. Pasados 5 minutos y tras la siguiente adición de aceite en la cámara se observó cierto descenso del torque, lo que es indicativo de una carga de aceite próxima a la crítica. Finalmente, a los 10 minutos de tiempo de mezclado, coincidiendo con la tercera adición de aceite en la cámara, se produjo una caída abrupta del torque, que descendió hasta 0.1 N·m. Se tomó como valor de carga crítica de ligante el volumen de 15 ml. Este resultado proporcionó el valor de carga crítica en volumen de polvo del 76.9%.

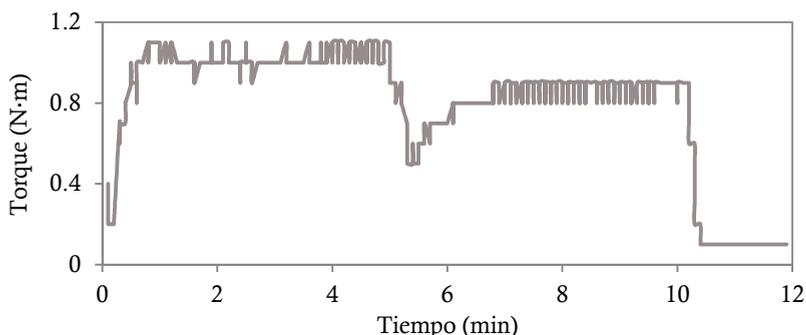


Figura 5.1. Par de torsión frente al tiempo de mezclado obtenido durante el método de absorción de aceite

### 5.1.2 Medida del par de torsión

El par de torsión durante el mezclado está relacionado con la fuerza que ejercen los rotores de la mezcladora para homogeneizar los componentes del feedstock. Al aumentar la carga de polvo se produce una disminución de la distancia entre las partículas. Esto provoca el descenso de la fluidez de los feedstocks y por tanto, aumenta el par de torsión. Cuando se alcanza o supera el valor de la carga crítica se produce un incremento brusco del par de torsión como resultado de una excesiva viscosidad [6–10].

En base al valor de la carga crítica de polvo obtenida mediante el método de absorción de aceite y tomando como referencia la carga de polvo utilizada en el estudio preliminar, se produjeron feedstocks con cargas de polvo comprendidas entre 65% y el 85% en volumen de polvo. Durante el proceso de mezclado de los feedstocks se monitorizó la evolución del par de torsión con respecto al tiempo. En la Figura 5.2 se ha representado la evolución del torque durante el tiempo de mezclado para los feedstocks con cargas del 65, 70, 75, 80 y 85% en volumen de polvo. Al comienzo del proceso de mezclado se observó un leve aumento del torque en todos los feedstocks, producido por la adición de los componentes del sistema ligante en la cámara. A partir del minuto 2, aproximadamente, a medida que se introdujo el polvo metálico dentro de la cámara, el par de torsión aumentó progresivamente hasta alcanzar un valor máximo. El valor de torque durante el mezclado fue superior para los feedstocks de mayor carga de polvo, como consecuencia del aumento de la viscosidad.

Se observaron cambios significativos en el par de torsión al final del proceso de mezclado en función de la carga de polvo. Los feedstocks con cargas del 65% y 70% presentaron valores de torque próximos. Sin embargo, al aumentar la carga de polvo hasta el 75% se duplicó el valor del torque final. También se observó un aumento significativo del torque al pasar del 75% al 80% de carga de polvo. Sin embargo, los feedstocks de 80% y 85% mostraron valores de torque similares al final del proceso de mezclado.

En cuanto a la estabilidad del torque, los feedstocks de menor carga alcanzaron un valor estable en menos tiempo, como se observa en las cargas del 65% y 70%. Estos feedstocks registraron un par de torsión estable alrededor de 4 minutos de mezclado. Sin embargo, para los feedstocks con

cargas superiores al 70%, fueron necesarios al menos 8 minutos para alcanzar la homogeneización.

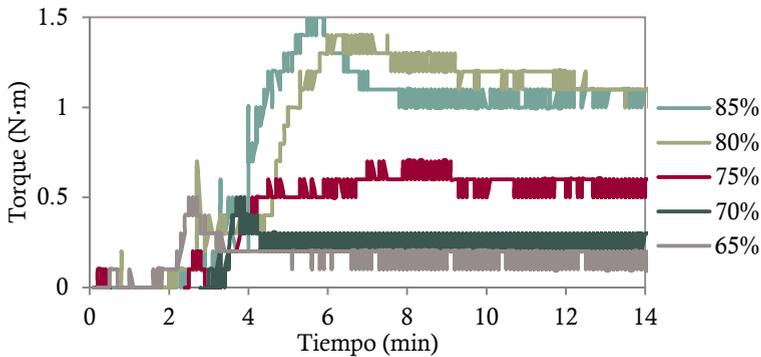


Figura 5.2. Par de torsión frente al tiempo de mezclado en función de la carga de polvo en los feedstocks

En la Figura 5.3 se ha representado el valor del par de torsión al final del proceso de mezclado con respecto a la carga de polvo para todos los feedstocks producidos. Para las cargas comprendidas entre el 65% y el 72.5% se observó un comportamiento lineal del torque al aumentar la carga de polvo. Al sobrepasar la carga del 72.5% se produjo de nuevo un comportamiento lineal, pero de mayor pendiente. Este cambio de tendencia en el valor del torque con respecto a la carga de polvo indica que la carga crítica en el feedstock corresponde al 72.5% en volumen de polvo.

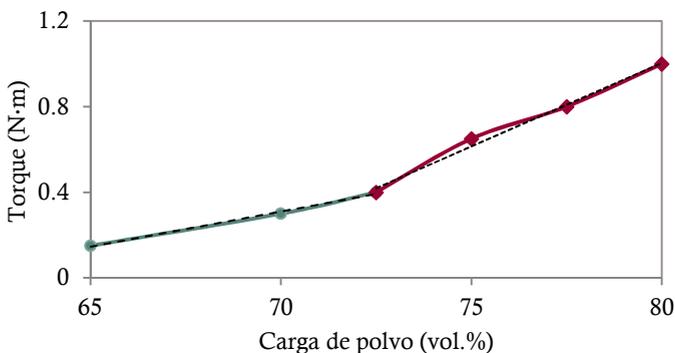


Figura 5.3. Valores del torque al final de proceso de mezclado para los feedstocks con diferente carga de polvo. En color verde, la tendencia del torque de los feedstocks con carga inferior a la crítica; en color rojo, la tendencia del torque de los feedstocks con carga superior a la crítica

### 5.1.3 Medida de la densidad

Mediante las medidas de densidad se puede estimar el valor de la carga crítica en los feedstocks. Se considera sobrepasada la carga de polvo crítica en un feedstock cuando se produce una desviación brusca de la densidad experimental con respecto a la densidad teórica, calculada por la regla de las mezclas. Las diferencias entre la densidad teórica y la densidad experimental en feedstocks con cargas superiores a la crítica se deben a la aparición de burbujas de aire y partículas de polvo sin recubrir por el sistema ligante [11]. La falta de homogeneidad también puede indicar que se ha superado la carga crítica en el feedstock. Se puede considerar que un feedstock es homogéneo si la desviación estándar de las medidas experimentales es igual o inferior a  $0.02 \text{ g/cm}^3$  [12]. Una vez finalizado el proceso de mezclado, se midió la densidad de los feedstocks mediante picnometría. Se tomaron medidas de diferentes porciones de los feedstocks y se determinó el valor de la desviación estándar de dichas medidas.

En la Tabla 5.1 se recogen los resultados de las medidas de la densidad picnométrica de cada uno de los feedstocks y su densidad teórica. Todos los feedstocks mostraron densidades experimentales iguales o próximas a la densidad teórica, a excepción del feedstock con carga del 75%, que mostró la mayor diferencia entre ambas densidades. Estas diferencias se pueden apreciar de manera visual en la Figura 5.4, en la que se ha representado la densidad teórica y la experimental de los feedstocks con respecto a la carga de polvo. Como se puede observar, aparece una variación significativa en la densidad del feedstock con carga del 75%. Esta variación indica que se ha superado el valor de la carga crítica de polvo en el ligante, y por lo tanto, se puede establecer el 72.5% en volumen de polvo como valor de carga crítica.

En la Tabla 5.1 también se recogen los resultados de la desviación estándar de las medidas de la densidad. En todos los casos dicha desviación estándar fue igual o menor a  $0.02 \text{ g/cm}^3$ , salvo para el feedstock con 77.5% de carga. Esto indica que para dicha carga se ha superado la carga crítica, y por lo tanto, por este método se puede estimar que carga de polvo crítica en el feedstock es del 75%.

Tabla 5.1. Densidad real, desviación estándar y densidad teórica de los feedstocks con diferente carga de polvo

Carga de polvo (vol.%)	Densidad real (g/cm <sup>3</sup> )	Desv. estándar densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )
65	5.2	0.004	5.3
70	5.5	0.010	5.6
72.5	5.8	0.010	5.8
75	5.7	0.010	5.9
77.5	6.0	0.030	6.1
80	6.3	0.006	6.3
85	6.6	0.020	6.6

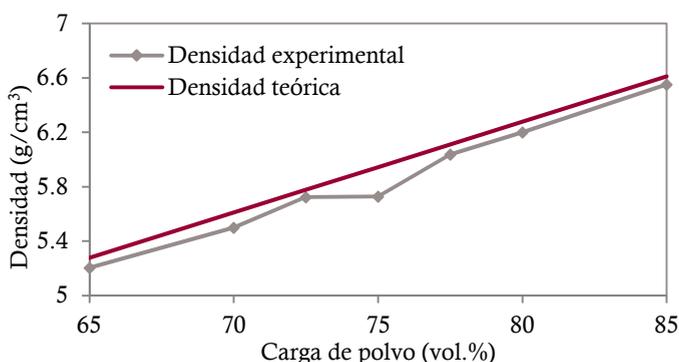


Figura 5.4. Densidad experimental y densidad teórica de los feedstocks con respecto a la carga de polvo

De las dos metodologías empleadas para la determinación de la carga crítica mediante medidas de la densidad, se ha tomado como carga de polvo crítica la correspondiente al 72.5% en volumen de polvo, por ser el valor más restrictivo.

#### 5.1.4 Análisis mediante SEM

La observación de los feedstocks mediante SEM es otra metodología utilizada frecuentemente para determinar de manera visual la carga de polvo en la cual se produce una deficiencia del sistema ligante. El valor de la carga de polvo para la cual el sistema ligante no es suficiente para recubrir todas las partículas de polvo coincide con valores superiores a la carga crítica [9, 13].

En las imágenes SEM de la Figura 5.5 se muestra el sistema ligante recubriendo correctamente las partículas de polvo para feedstocks con cargas del 65% y 70%. Sin embargo, en los feedstocks del 75% y 80% de carga de polvo se pueden apreciar partículas libres de sistema ligante, lo que indica que para estos feedstocks se ha superado la carga crítica. Mediante este método se deduce que la carga crítica de polvo está comprendida entre el 70% y el 75% en volumen de polvo.

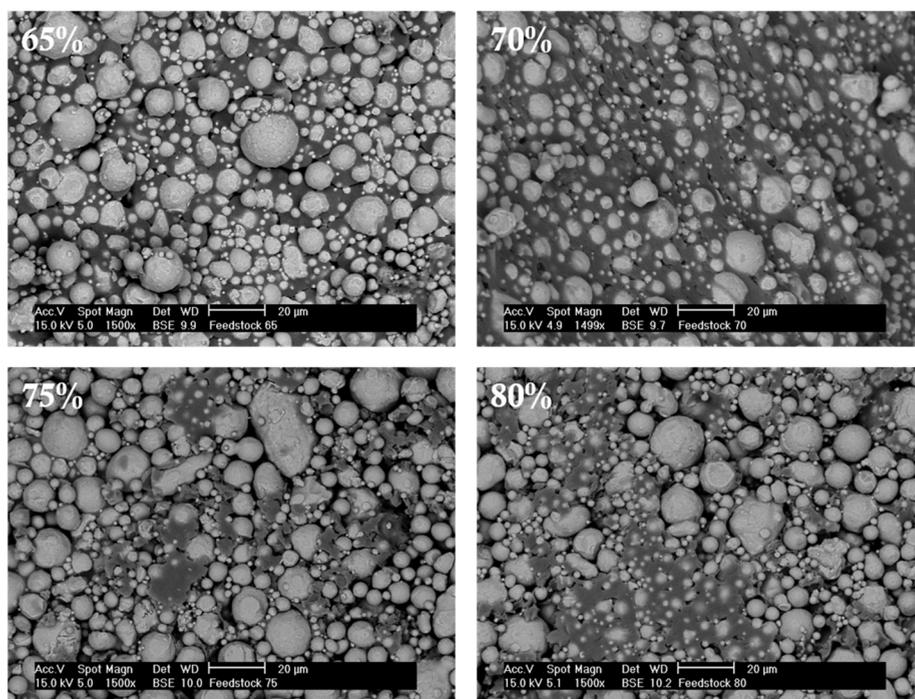


Figura 5.5. Imágenes SEM de los feedstocks con diferente carga de polvo

## 5.2 MEZCLADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS FEEDSTOCKS CON CARGA ÓPTIMA

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se determinó como valor de la carga crítica en el feedstock el 72.5% en volumen de polvo. El valor de la carga óptima de polvo en el feedstock es un 3-5% inferior al de la carga crítica [14]. Se tomó como valor de la carga óptima en el feedstock el correspondiente al 69.5% en volumen de polvo. El valor de la carga de polvo de este estudio fue superior a la carga de polvo empleada

por otros estudios bibliográficos para la fabricación de componentes magnéticos blandos por la vía MIM [15–18].

Una vez determinada la carga óptima, se produjeron los feedstocks con carga óptima de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si. Estos feedstocks fueron caracterizados por medidas del par de torsión y medidas de densidad. También se observó su morfología mediante SEM y se caracterizó su comportamiento reológico.

### 5.2.1 Medida del par de torsión

En la Figura 5.6 se ha representado el valor del torque frente al tiempo de mezclado de los feedstocks con carga óptima de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si. Como se puede observar, la estabilización del torque tuvo lugar a los pocos minutos del comienzo del proceso. Por encima de los 6 minutos de mezclado ambas aleaciones presentaron un valor de torque completamente estable, lo que pone de manifiesto la rápida homogeneización y la facilidad de mezclado de ambos feedstocks. A lo largo del proceso de mezclado, los valores del par de torsión del feedstock de la aleación de Fe-6Si fueron ligeramente inferiores a los de la aleación Fe-3.8Si, lo que podría deberse a las ligeras diferencias en la distribución de tamaños de partícula de las aleaciones. La Figura 5.7 muestra las curvas de distribución de tamaños de partícula de las dos aleaciones del estudio. A la vista de los resultados resulta complicado establecer la aleación que presenta la distribución más amplia. Por este motivo se calculó el parámetro correspondiente a la pendiente de la curva de la distribución acumulada,  $S_w$ , el cual permite comparar de forma numérica la amplitud de ambas distribuciones, utilizando los parámetros  $D_{10}$  y  $D_{90}$ . Cuanto menor es el valor de  $S_w$ , mayor es la amplitud de la distribución [10, 14]. El parámetro  $S_w$  se calculó mediante la Ecuación 5.1.

$$S_w = \frac{2.56}{\log \frac{D_{90}}{D_{10}}} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Los resultados del cálculo del parámetro  $S_w$  de las aleaciones de Fe-6Si y Fe-3.8Si fueron 4.2 y 4.6, respectivamente. Por lo tanto, la distribución de tamaños de partícula de la aleación de Fe-6Si es ligeramente más amplia. Las distribuciones más amplias dan lugar a un mejor empaquetamiento de las partículas de polvo en el sistema ligante durante el mezclado, y por lo

tanto, a menores valores de torque [8–10], lo que explica los menores valores del par de torsión durante el mezclado de la aleación Fe-6Si.

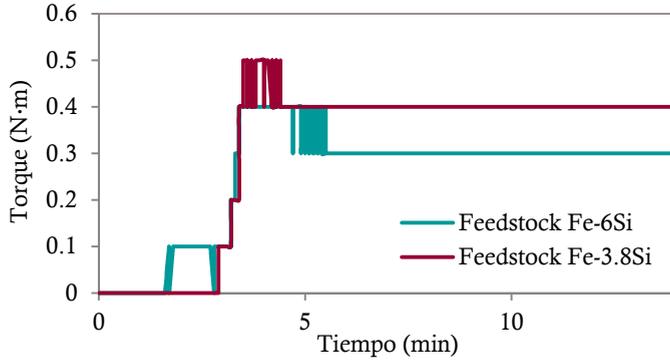


Figura 5.6. Par de torsión frente al tiempo de mezclado de los feedstocks con carga óptima de las aleaciones de Fe-Si

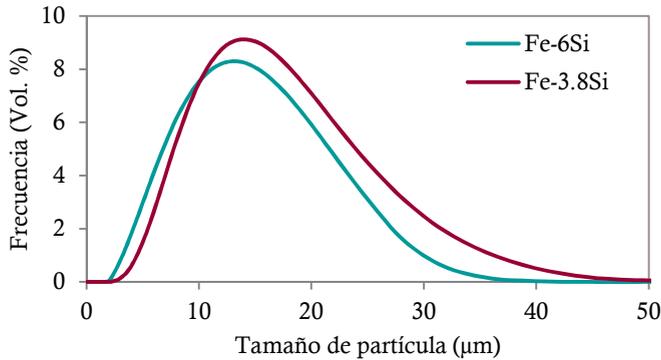


Figura 5.7. Curvas de la distribución de tamaños de partícula del polvo de las aleaciones de partida

### 5.2.2 Medida de la densidad

Tras el proceso de mezclado se midió la densidad real de los feedstocks y se comparó con la densidad teórica. Como se muestra en la Tabla 5.2, los valores de las densidades experimentales fueron próximos a los de las densidades teóricas, lo que indica una correcta homogeneización de los componentes de los feedstocks. Además, la desviación estándar de las medidas no superó el valor de  $0.02 \text{ g/cm}^3$ , por lo que puede considerarse que los feedstocks son homogéneos [12].

Tabla 5.2. Densidad real y densidad teórica de los feedstocks con carga óptima de las aleaciones de Fe-Si

Feedstock	Densidad real (g/cm <sup>3</sup> )	Desv. estándar densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Fe-6Si	5.4	0.02	5.5
Fe-3.8Si	5.5	0.01	5.6

### 5.2.3 Análisis mediante SEM

En las imágenes de SEM de la Figura 5.8 se pueden observar las partículas de polvo distribuidas en el sistema ligante. Además, se puede apreciar la separación que interpone el sistema ligante entre las partículas de polvo. Esta separación entre partículas por el sistema ligante proporcionará la fluidez necesaria durante el proceso de moldeo por inyección.

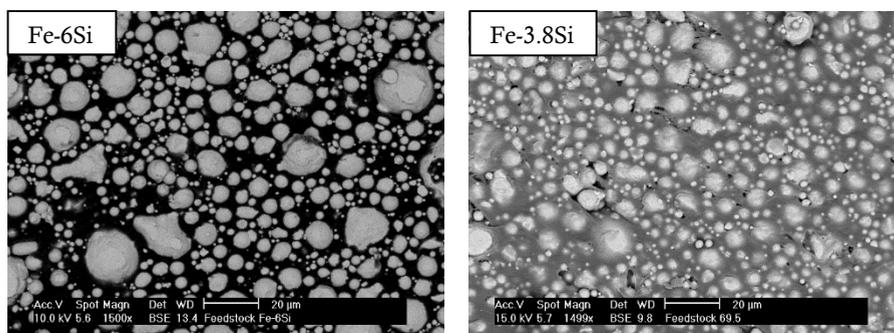


Figura 5.8. Imágenes de SEM de la morfología de los feedstocks con carga óptima de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si

### 5.2.4 Comportamiento reológico

La evaluación del comportamiento reológico permite predecir el comportamiento de los feedstocks durante el proceso de moldeo por inyección. Generalmente, esta caracterización se lleva a cabo a la misma temperatura a la que se realizará el proceso de inyección. Para facilitar el proceso de inyección, los feedstocks han de presentar un carácter pseudoplástico, en el que la viscosidad disminuya con el incremento de la velocidad de cizalla. Además, la viscosidad de los feedstocks no ha de

superar los 1000 Pa s en el intervalo de velocidad de cizalla comprendido entre 100 y 1000  $s^{-1}$  para ser inyectables correctamente [8, 10, 19, 20].

En la Figura 5.9 se muestra la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para los dos feedstocks con carga óptima. En ambos casos se observa la disminución de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, comportamiento que se corresponde con un carácter pseudoplástico. Además, en todo el rango de velocidad de cizalla, la viscosidad no superó el valor de 1000 Pa s. El comportamiento reológico de los feedstocks muestra que son aptos para el proceso de moldeo por inyección.

El feedstock de la aleación Fe-6Si mostró valores de viscosidad menores que el feedstock de la aleación Fe-3.8Si. Este comportamiento se corrobora por la mayor amplitud en la distribución de tamaños de partícula de la aleación Fe-6Si.

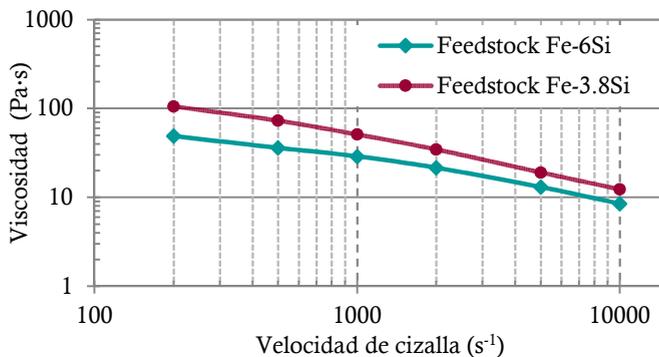


Figura 5.9. Viscosidad frente a la velocidad de cizalla de los feedstocks de las aleaciones de Fe-Si

## 5.3 MOLDEO POR INYECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

### 5.3.1 Optimización de los parámetros de inyección

Una vez realizada la caracterización de los feedstocks con carga óptima, se llevó a cabo la optimización de los parámetros de inyección para la obtención de piezas de tracción y toroides, ambos de dimensiones normalizadas. La optimización de parámetros se realizó de manera gradual. Se inició el proceso con la optimización de las temperaturas del

feedstock y del molde. A continuación se optimizaron el volumen y la presión necesaria para el llenado del molde, y la presión de mantenimiento. Finalmente se optimizaron el tiempo de enfriamiento y la presión de los eyectores. A continuación se describe detalladamente el proceso de optimización de cada uno de los parámetros mencionados.

- ✓ Temperatura del feedstock: para favorecer la fluidez de los feedstocks durante el llenado del molde se tomó como temperatura de inyección 170°C, 10 grados por encima de la temperatura de mezclado. El feedstock presenta un comportamiento reológico adecuado a dicha temperatura, como se verificó en la caracterización reológica. Además, se seleccionó esta temperatura por ser inferior a la temperatura de degradación del sistema ligante, como mostró el análisis térmico del feedstock (apartado 4.1.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico). El feedstock adquiere la temperatura de inyección deseada al alcanzar la boquilla, tras recorrer el cilindro de la inyectora. Sin embargo, existen otras cinco zonas de control de la temperatura a lo largo del cilindro de inyección. Como se muestra en la Tabla 5.3, en la zona de alimentación del feedstock, la zona Z1, se seleccionaron 35°C para evitar la fusión del feedstock a la entrada del cilindro y facilitar su alimentación en la inyectora. La zona Z2 se corresponde con la zona del cilindro más alejada de la boquilla, mientras que Z6 se corresponde con la boquilla de inyección. Como se observa, se incrementó la temperatura de forma gradual a lo largo del cilindro para favorecer el calentamiento progresivo del feedstock.

Tabla 5.3. Temperaturas de las diferentes zonas del cilindro de inyección

Zona cilindro	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	35	90	140	165	168	170

- ✓ Temperatura del molde: una correcta selección de la temperatura del molde previene la aparición de líneas de “soldadura”, distorsiones, tensiones residuales y acabados superficiales defectuosos en las piezas en verde [21]. Al inicio del proceso de optimización se seleccionó 25°C como temperatura del molde. A partir de esta temperatura, en cada ciclo de inyección se incrementó la temperatura en 1°C hasta obtener un llenado parcial del molde.

Dicho llenado parcial tuvo lugar a 29°C para las piezas de tracción y 45°C para los toroides. A partir del llenado parcial del molde se continuó la optimización de los demás parámetros de inyección.

- ✓ Volumen y presión de inyección: el volumen de feedstock necesario para el llenado del molde es característico de cada una de las piezas a inyectar, pero también varía con la densidad de cada feedstock. La presión de inyección es la fuerza motriz para conseguir piezas sin defectos. Si la presión es demasiado alta, pueden aparecer rebabas en la línea de cierre del molde. Por otra parte, si la presión es insuficiente, pueden aparecer defectos tipo “jetting” (flujo en forma de gusanillo) o líneas de “soldadura” en las piezas [22, 23]. El proceso de optimización consistió en seleccionar un volumen inferior al teórico necesario para el llenado del molde, y se incrementó de manera gradual hasta obtener el llenado completo. En la Figura 5.10 se muestran las piezas obtenidas durante la optimización del llenado del molde de las piezas de tracción. Una vez obtenidas las primeras piezas libres de defectos, se midió la masa de las mismas y se incrementó nuevamente el volumen de inyección hasta la obtención de piezas en verde de masa constante. La presión necesaria en cada ciclo de inyección queda registrada por el equipo. Es necesario modificar el valor de la presión máxima admisible por el equipo en cada ciclo, a la vez que se modifican los volúmenes de inyección. El volumen de inyección fue de 6.5 cm<sup>3</sup> para las piezas de tracción y de 6.3 cm<sup>3</sup> para las piezas con forma de toroide. La presión de inyección fue de 530 y 675 bares para las piezas de tracción del feedstock de Fe-6Si y Fe-3.8Si respectivamente. En el caso de los toroides, la presión de inyección fue de 500 bares para el Fe-6Si y de 800 bares para el Fe-3.8Si.
- ✓ Volumen de conmutación y presión de mantenimiento: el volumen de conmutación es una reserva de feedstock, parte del volumen de inyección, que se utiliza para ejercer la presión de mantenimiento en la pieza en verde tras el moldeo. La aplicación de presión tras el llenado del molde es necesaria para evitar la aparición de distorsiones en la pieza, contracciones y grietas [24]. El volumen de conmutación y la presión de mantenimiento se modificaron paralelamente hasta obtener piezas sin distorsiones ni defectos

visibles. En el caso de las piezas de tracción, se utilizó un volumen de conmutación de  $2.5 \text{ cm}^3$ , para los dos feedstocks. En el caso de los toroides, se utilizó un volumen de conmutación de  $1.5 \text{ cm}^3$ . La presión de mantenimiento fue de 800 bares durante 2 segundos para las piezas de tracción de ambos feedstocks. Para los toroides del feedstock de Fe-6Si, la presión de mantenimiento fue de 550 bares durante 3 segundos, mientras que para el feedstock de Fe-3.8Si se ejercieron 600 bares durante 3 segundos.

- ✓ Tiempo de enfriamiento y fuerza de los eyectores: para que la pieza solidifique y adquiera resistencia es necesario cierto tiempo de enfriamiento dentro del molde. El enfriamiento ha de ser uniforme, de manera que la contracción de la pieza se produzca de manera isotrópica [22]. Al igual que los parámetros anteriores, el tiempo de enfriamiento y la fuerza de los eyectores se iniciaron con valores mínimos, y se incrementaron progresivamente hasta obtener las primeras piezas libres de defectos. Tras la optimización, el tiempo de enfriamiento de todas las piezas se fijó en 15 segundos. La fuerza de los eyectores se fijó en 24 kN, con una velocidad de desplazamiento de 10 mm/s.



Figura 5.10. Piezas en verde obtenidas durante la optimización del llenado del molde en el proceso de moldeo por inyección

En la Figura 5.11 se muestran las piezas en verde tras el proceso de optimización de los parámetros de inyección. En la Tabla 5.4 se recogen los principales parámetros utilizados en la inyección de las piezas de

tracción para cada uno de los feedstocks, mientras que en la Tabla 5.5 se recogen los parámetros de inyección de los toroides.



Figura 5.11. Piezas en verde obtenidas tras la optimización del proceso de moldeo por inyección. A la izda., pieza de tracción, y a la dcha., toroide

Tabla 5.4. Principales parámetros de inyección de las piezas en verde con forma de probeta de tracción de los feedstocks de las aleaciones Fe-Si

Feedstock	Temp. Feedstock y molde (°C)	Vol. Inyección y conmutación (cm <sup>3</sup> )	P. Inyección y post presión (bar)
Fe-6Si	170/29	6.5/2.5	530/800
Fe-3.8Si	170/29	6.5/2.5	675/800

Tabla 5.5. Principales parámetros de inyección de las piezas en verde con forma de toroide de los feedstocks de las aleaciones Fe-Si

Feedstock	Temp. Feedstock y molde (°C)	Vol. Inyección y conmutación (cm <sup>3</sup> )	P. Inyección y post presión (bar)
Fe-6Si	170/45	6.3/1.5	500/550
Fe-3.8Si	170/45	6.3/1.5	800/600

Durante la inyección de las piezas se obtuvieron valores de presión de inyección y post presión diferentes entre ambos feedstocks. Las piezas del feedstock de Fe-6Si necesitaron menor presión que las de Fe-3.8Si, para ambas geometrías. Estos resultados concuerdan con los menores valores de torque durante el proceso de mezclado y con la menor viscosidad observada en la evaluación reológica del feedstock de la aleación de Fe-6Si.

### 5.3.2 Evaluación de la homogeneidad mediante magnetización

Tras el proceso de inyección, las piezas en verde fueron caracterizadas mediante medidas de magnetización. En la Figura 5.12 se muestra el perfil magnético de la tabla de magnetización empleada para magnetizar las piezas, previamente al ensayo. Como se puede observar, la magnetización de la tabla no es completamente uniforme. Las zonas de magnetización más intensa, de color rojo oscuro, se encuentran situadas entre los bordes de la tabla y la zona central. Se ha utilizado este perfil para la discusión de los resultados de las medidas de las piezas en verde.

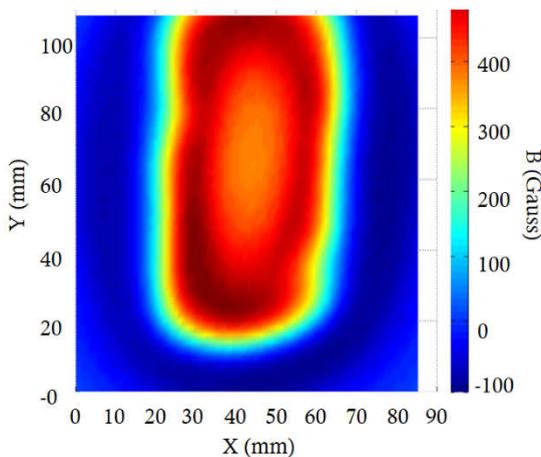


Figura 5.12. Perfil de magnetización de la tabla utilizada para magnetizar las piezas en verde

En las imágenes de la Figura 5.13 se muestran los perfiles de la magnetización de una de las piezas en verde con forma de probeta de tracción de la aleación Fe-6Si. En la imagen de dos dimensiones (imagen superior) se puede observar un color más intenso en los extremos de la pieza, mientras que en la imagen de tres dimensiones (imagen inferior) se observa el descenso progresivo de la magnetización desde los extremos de la pieza hasta la zona central. Estas variaciones de la magnetización son debidas a la forma de la magnetización de la tabla. Dada la longitud de la pieza, los extremos fueron magnetizados en las zonas de mayor intensidad. El resto de la pieza muestra una coloración uniforme, por lo que no se detectaron defectos de inyección. En cuanto a los resultados de los toroides en verde del feedstock de la aleación Fe-6Si, la magnetización fue

uniforme, acorde con la magnetización producida por la tabla de magnetización, como se muestra en la Figura 5.14. Los bordes derecho e izquierdo no muestran correctamente el perfil de magnetización dado que las dimensiones del toroide son superiores a las de la tabla y no fueron magnetizados. Además, se aprecia una discontinuidad en el borde derecho, en la zona inferior, producida por la rotura de la pieza durante su manipulación.

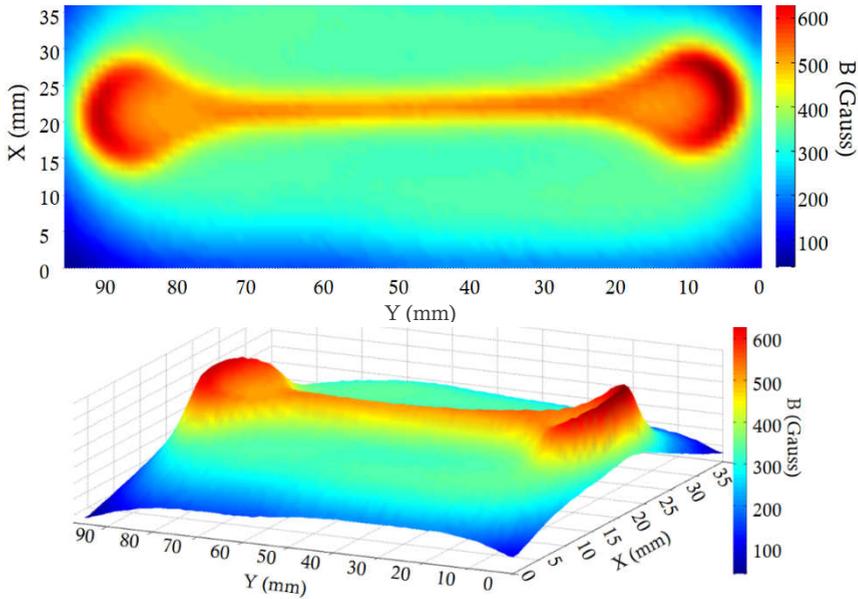


Figura 5.13. Magnetización en 2D (arriba) y en 3D (abajo) de una pieza de tracción en verde de la aleación Fe-6Si

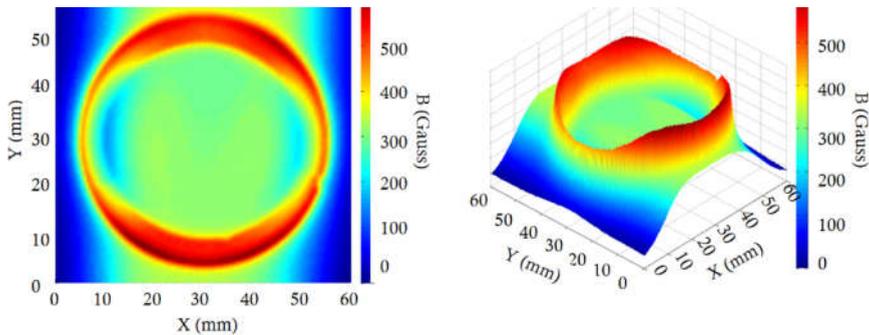


Figura 5.14. Magnetización en 2D (izda.) y en 3D (dcha.) de un toroide en verde de la aleación Fe-6Si

En las imágenes de la Figura 5.15 se pueden observar los resultados de la medida de la magnetización de una probeta en verde del feedstock de la aleación Fe-3.8Si. De nuevo se aprecia mayor intensidad de magnetización en los extremos, debida la forma de la magnetización de la tabla. La homogeneidad de la coloración en el resto de la pieza demuestra la ausencia de defectos de inyección.

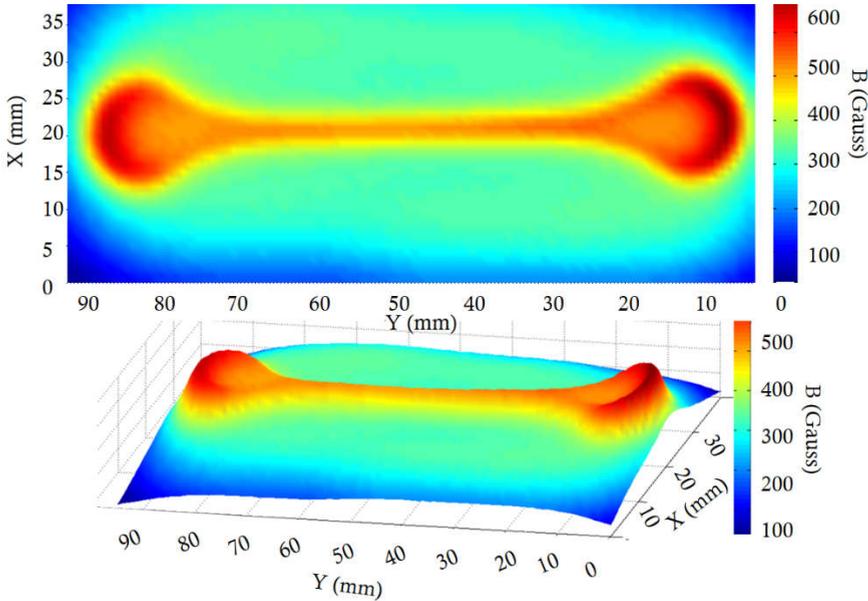


Figura 5.15. Magnetización en 2D (arriba) y en 3D (abajo) de una pieza de tracción en verde de la aleación Fe-3.8Si

Los resultados de la magnetización de los toroides del feedstock de la aleación Fe-3.8Si se muestran en la Figura 5.16. En este caso también se observa una magnetización uniforme en los extremos superior e inferior. De nuevo, los bordes derecho e izquierdo no presentan perfil puesto que no fueron magnetizados.

Para comprobar la sensibilidad de este método, se realizó la inspección de una pieza con defectos provocados. Las medidas se realizaron sobre una pieza de tracción en verde del feedstock de la aleación Fe-3.8Si. A dicha pieza se le practicaron tres incisiones superficiales de diferente profundidad. Como se muestra en la Figura 5.17, el defecto de la izquierda fue el de menor profundidad, y consistió en un arañazo apenas detectable visualmente en la superficie de la pieza. El defecto central fue de

profundidad media y el defecto de la derecha fue el más profundo. En los resultados de la magnetización se pueden apreciar las discontinuidades provocadas por los defectos central y derecho, tanto en la imagen de dos dimensiones (superior) como en la imagen de tres dimensiones (inferior). El defecto izquierdo se aprecia con mayor dificultad, tanto en la imagen de dos dimensiones como en la imagen tridimensional.

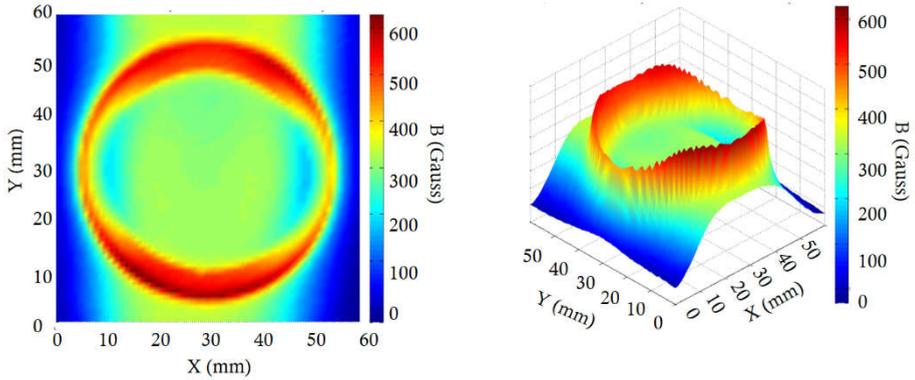


Figura 5.16. Magnetización en 2D (izda.) y en 3D (dcha.) de un toroide en verde de la aleación Fe-3.8Si

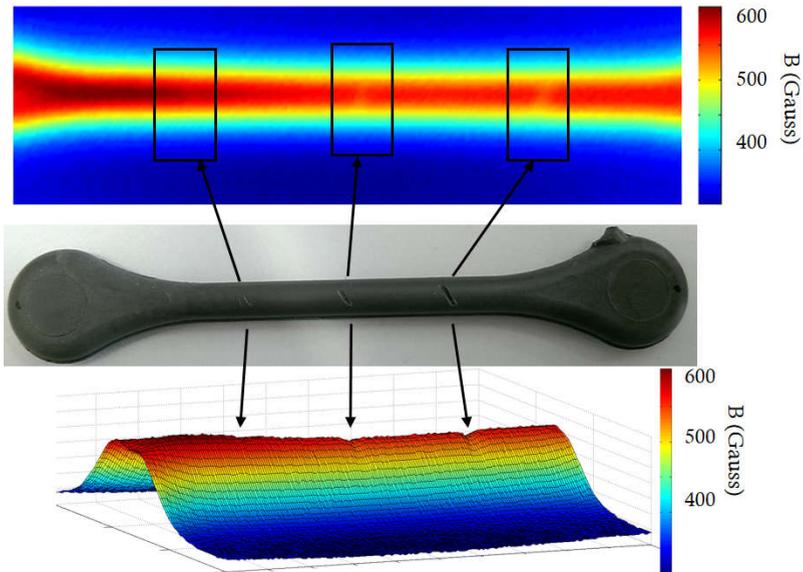


Figura 5.17. Magnetización en 2D (arriba) y 3D (abajo) de una pieza en verde con defectos superficiales provocados (imagen central)

## 5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Tras la utilización de varios métodos de estimación de la carga crítica en el feedstock se obtuvieron diferentes resultados para dicho parámetro, si bien todos los valores obtenidos estuvieron comprendidos entre el 72.5% y el 76.9% en volumen de polvo. Los métodos que proporcionaron el dato más restrictivo fueron el método del par de torsión al final del proceso de mezclado y el método de la comparación de las densidades real y teórica. Ambos métodos proporcionaron un valor de carga crítica del 72.5%. En base a dicho resultado, se tomó como valor de carga óptima el 69.5% en volumen de polvo. Este valor de carga de polvo en el feedstock fue superior a las cargas de polvo empleadas por estudios bibliográficos para la producción de componentes magnéticos blandos mediante MIM. La caracterización de los feedstocks con carga óptima de ambas aleaciones mostró la homogeneidad de los mismos. Además, las medidas de densidad y las imágenes de SEM corroboraron dicha homogeneidad. La caracterización reológica mostró la idoneidad de los feedstocks para ser inyectados. Tras la medida de la magnetización de las piezas en verde de diferentes geometrías, no se detectaron defectos en las piezas en verde, lo que pone de manifiesto que la optimización de los parámetros de inyección se realizó correctamente.

Es destacable la influencia de la distribución de tamaños de partícula de las aleaciones de partida en los parámetros del proceso de obtención de los feedstocks. Las dos aleaciones de partida, de naturaleza similar, fueron obtenidas por el mismo método y presentaron distribuciones de tamaño de partícula similares. A la vista de las curvas de distribución de tamaños de partícula no se pudo establecer la aleación de distribución más amplia. Fue necesario el cálculo del parámetro de la pendiente de la distribución acumulada para determinar la aleación de mayor amplitud de distribución. La aleación de Fe-6Si, que presentó una distribución de tamaños ligeramente más amplia, mostró menores valores de torque, menores viscosidades y precisó menores presiones de inyección.

En esta tesis doctoral se ha empleado la medida de la magnetización como técnica de control de calidad de las piezas en verde. Esta metodología representa una alternativa a otros métodos de caracterización no destructiva, que permite la inspección de piezas mediante la utilización de

un equipamiento relativamente sencillo, de bajo coste, y proporciona resultados de buena resolución.

## REFERENCIAS

1. R. M. German, *Powder injection molding: design and applications: user's guide*. State College, PA: Innovative Materials Solutions, 2003.
2. D. F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012.
3. J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan, and P. Ramakrishnan, "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 5, pp. 567–574, 1996.
4. H. Abdoos, H. Khorsand, and A. A. Yousefi, "Torque rheometry and rheological analysis of powder-polymer mixture for aluminum powder injection molding," *Iran. Polym. J.*, vol. 23, no. 10, pp. 745–755, Aug. 2014.
5. A. Fayyaz, N. Muhamad, A. B. Sulong, H. S. Yunn, S. Y. M. Amin, and J. Rajabi, "Micro-powder injection molding of cemented tungsten carbide: feedstock preparation and properties," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, Part A, pp. 3605–3612, Apr. 2015.
6. X. Kong, T. Barriere, and J. C. Gelin, "Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 11, pp. 2173–2182, Nov. 2012.
7. G. Matula, L. A. Dobrzański, A. Varez, and B. Levenfeld, "Development of a feedstock formulation based on PP for MIM of carbides reinforced M2," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 195–198, 2008.
8. P. Suri, S. V. Atre, R. M. German, and J. P. de Souza, "Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 356, no. 1–2, pp. 337–344, Sep. 2003.

9. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, "Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics," *Powder Metall.*, vol. 53, no. 1, pp. 34–40, Mar. 2010.
10. M. E. Sotomayor, A. Várez, and B. Levenfeld, "Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection moulding feedstocks," *Powder Technol.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 30–36, Jun. 2010.
11. M. Rei, E. C. Milke, R. M. Gomes, L. Schaeffer, and J. P. Souza, "Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock," *Mater. Lett.*, vol. 52, no. 4–5, pp. 360–365, Feb. 2002.
12. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding," *Mater. Lett.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 109–114, Nov. 2000.
13. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, and J. M. Torralba, "Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels," *Powder Metall.*, vol. 48, no. 2, pp. 134–138, Jun. 2005.
14. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton, N.J., U.S.A: Metal Powder Industry, 1997.
15. H. Miura and H. Kang, "Application of metal injection moulding to soft magnetic materials," *Powder Metall.*, vol. 56, no. 1, pp. 38–45, Feb. 2013.
16. J. Ma, M. Qin, X. Wang, L. Zhang, L. Tian, X. Zhang, X. Li, and X. Qu, "Microstructure and magnetic properties of Fe–79%Ni–4%Mo alloy fabricated by metal injection molding," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 158–162, Feb. 2014.
17. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, R. Zhang, and X. Qu, "Microstructure and magnetic properties of Fe–50%Ni alloy fabricated by powder injection molding," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 329, pp. 24–29, Mar. 2013.
18. L. Tian, M. Qin, J. Ma, L. Zhang, and X. Zhang, "High magnetic performance of metal injection-molded pure iron using  $\delta$  phase sintering," *Mater. Lett.*, vol. 121, pp. 145–148, Apr. 2014.

19. Y. Li, L. Li, and K. A. Khalil, "Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 432–439, Mar. 2007.
20. I. Agote, A. Odriozola, M. Gutierrez, A. Santamaría, J. Quintanilla, P. Coupelle, and J. Soares, "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 16, pp. 2843–2853, Dec. 2001.
21. S.-C. Chen, W.-R. Jong, and J.-A. Chang, "Dynamic mold surface temperature control using induction heating and its effects on the surface appearance of weld line," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 1174–1180, 2006.
22. S. Ahn, S. J. Park, S. Lee, S. V. Atre, and R. M. German, "Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process," *Powder Technol.*, vol. 193, no. 2, pp. 162–169, 2009.
23. G. Fu, N. H. Loh, S. B. Tor, Y. Murakoshi, and R. Maeda, "Effects of injection molding parameters on the production of microstructures by micropowder injection molding," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 20, no. 6, pp. 977–985, 2005.
24. W.-C. J. Wei, R.-Y. Wu, and S.-J. Ho, "Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 9, pp. 1301–1310, 2000.



# Capítulo 6

## Optimización de la eliminación del ligante

<b>6.1 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE DISOLVENTE .....</b>	<b>139</b>
6.1.1 Parámetros de eliminación con disolvente .....	139
6.1.2 Caracterización de las piezas tras la eliminación con disolvente .....	140
<b>6.2 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO .....</b>	<b>141</b>
6.2.1 Parámetros de la eliminación térmica del sistema ligante .....	141
6.2.2 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales.....	142
<b>6.3 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>148</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>148</b>



Las propiedades finales de los componentes magnéticos blandos de las aleaciones Fe-Si están fuertemente influenciadas por la densidad, la microestructura y la presencia de elementos contaminantes. En el moldeo por inyección de metales (MIM) estos factores pueden optimizarse mediante la correcta elección de la carga de polvo en el feedstock, y mediante la optimización de los parámetros de eliminación del ligante y de sinterización [1–4]. Sin embargo, existe poca información bibliográfica acerca de la influencia de las diferentes condiciones del proceso MIM en las propiedades magnéticas de estos materiales.

En este capítulo se presenta una propuesta de optimización de los parámetros de eliminación del sistema ligante. Esta eliminación se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, la eliminación mediante disolvente, se seleccionaron los parámetros de eliminación adecuados para la extracción del ligante soluble. En la segunda etapa se realizó la eliminación del sistema ligante restante mediante tratamiento térmico. Durante esta etapa se estudió la influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación térmica en las propiedades finales. Este estudio se realizó sobre piezas en verde de la aleación Fe-3.8Si obtenidas durante el estudio preliminar (Capítulo 4, apartado 4.1.2 Moldeo por inyección y caracterización de las piezas en verde).

## 6.1 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE DISOLVENTE

### 6.1.1 Parámetros de eliminación con disolvente

Durante la eliminación mediante disolvente, las moléculas de éste penetran en el sistema ligante dando lugar a un gel. Las interacciones entre el disolvente libre y el gel formado aumentan progresivamente en el tiempo, hasta que el gel comienza a disolverse gradualmente, formando una solución. La solución difunde hasta la superficie, donde escapa de la pieza en verde. Durante este proceso se crea una red de porosidad interconectada en el interior de la pieza. Al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad del ligante en el disolvente y se incrementa el coeficiente de difusión, factores que aceleran el proceso. Sin embargo, también se favorece la expansión térmica de los polímeros, lo que produce el hinchamiento de los mismos, y puede dar lugar a la aparición de grietas y

distorsiones en las piezas. Para evitar la aparición de defectos es fundamental el control de la temperatura y del tiempo del proceso [5–8].

En este estudio, la parte soluble del sistema ligante está formada por la cera parafina y el ácido esteárico, y su eliminación se llevó a cabo en heptano. Los parámetros del proceso se seleccionaron en base a estudios bibliográficos. En la bibliografía se recomienda realizar la disolución de este tipo de ligante a temperaturas inferiores a 60°C. A temperaturas superiores se acelera el proceso de eliminación, pero aumenta la probabilidad de aparición de defectos [9, 10]. Por otra parte, los estudios bibliográficos muestran que para tiempos superiores a 8 horas de inmersión no se produce una eliminación significativa de la cera parafina y el ácido esteárico, para piezas de dimensiones similares a las de este estudio [11, 12]. Por lo tanto, la eliminación mediante disolvente se llevó a cabo durante 8 horas, a 58°C.

### 6.1.2 Caracterización de las piezas tras la eliminación con disolvente

Tras la eliminación del sistema ligante mediante disolvente se midió la pérdida de masa de las piezas en verde y se comparó con la pérdida de masa teórica. En la Tabla 6.1 se muestran los datos del cálculo de la eficiencia de la eliminación del ligante mediante disolvente. Los dos materiales mostraron eficiencias superiores al 90%. Esta eficiencia es superior a la reportada en los estudios bibliográficos [7, 12].

Tabla 6.1. Eficiencia de la eliminación del ligante en heptano, calculada como la pérdida de masa real con respecto a la masa teórica soluble en el disolvente

Material	Fe-6Si	Fe-3.8Si
Eficiencia de eliminación con disolvente (%)	95.5	94.2

Tras la eliminación del sistema ligante mediante disolvente se observó la superficie transversal de las piezas en verde mediante SEM, imágenes que se muestran en la Figura 6.1. Como se puede observar en ambas imágenes, las partículas de polvo se encuentran uniformemente distribuidas en el sistema ligante remanente. Además, se aprecia porosidad abierta entre las partículas de polvo. Esta porosidad facilitará la salida al exterior de los productos de degradación en la eliminación térmica del sistema ligante

remanente en las piezas [2, 13]. Tras el proceso de eliminación con heptano no se detectaron defectos visuales en las piezas en verde.

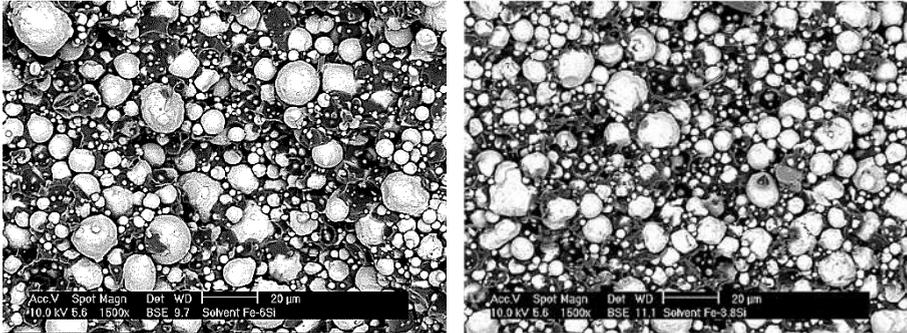


Figura 6.1. Sección transversal de las piezas en verde de las aleaciones Fe-6Si (izda.) y Fe-3.8Si (dcha.) tras la eliminación del ligante mediante disolvente

## 6.2 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO

### 6.2.1 Parámetros de la eliminación térmica del sistema ligante

Para determinar la influencia de la velocidad de calentamiento del ciclo de eliminación térmica en las propiedades mecánicas y magnéticas de las aleaciones, se realizaron dos ciclos de eliminación diferentes, cuyo gráfico se muestra en la Figura 6.2. En los dos ciclos térmicos se emplearon temperaturas y mesetas de mantenimiento de la temperatura similares, y se modificó la velocidad de calentamiento. En el ciclo denominado “ciclo de eliminación térmica rápido” se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta la primera meseta, y 2°C/min hasta la segunda meseta. En el “ciclo de eliminación térmica lento” se utilizaron dos rampas de calentamiento de 1°C/min. La primera meseta de los ciclos de eliminación térmica, a 250°C durante 15 minutos, se empleó para eliminar el posible ligante soluble no extraído durante la etapa de eliminación con disolvente. La segunda meseta, a 500°C durante 30 minutos, se empleó para eliminar el sistema ligante restante. Las temperaturas de los ciclos se determinaron mediante análisis térmico del feedstock, cuyos resultados se muestran en el Capítulo 4 (apartado 4.1.4 Eliminación del sistema ligante mediante tratamiento térmico). Ambos ciclos se realizaron en atmósfera de

nitrógeno. Tras la realización de la eliminación térmica las piezas fueron sinterizadas en vacío, a 1350°C durante 2 horas.

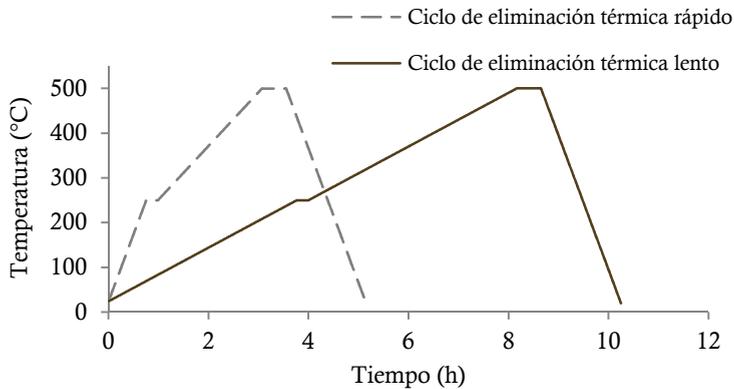


Figura 6.2. Ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

### 6.2.2 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales

La respuesta magnética de las aleaciones Fe-Si es muy sensible a elementos contaminantes. La presencia de elementos intersticiales en la composición de estas aleaciones puede dar lugar a la formación de inclusiones y precipitados, que disminuyen la respuesta magnética por medio del bloqueo del movimiento de las paredes de los dominios magnéticos (efecto “pinning”). De la misma manera, la porosidad dificulta el movimiento de los dominios magnéticos [14–18].

Durante la eliminación térmica del sistema ligante existen dos mecanismos por los cuales el ligante sale al exterior de la pieza. En el primero, el ligante en estado líquido fluye desde el interior de la pieza hasta la superficie, forzado por capilaridad. Allí se degrada térmicamente y escapa de la superficie. En el segundo mecanismo, el polímero líquido se degrada en el interior de la pieza y pasa a su estado gaseoso. Este polímero en estado gaseoso fluye desde el interior hasta la superficie externa, mediante convección y difusión. A velocidades de calentamiento lentas este segundo mecanismo es el que domina la eliminación, mientras que a velocidades de calentamiento rápidas el primer mecanismo es el dominante. Durante el movimiento del líquido hacia la superficie de la pieza se produce el

movimiento y rotación de las partículas de polvo, y se modifica el grado de empaquetamiento [19–22]. Mediante este fenómeno se pueden explicar las diferencias en la porosidad obtenida tras los dos ciclos de eliminación térmica. En la Figura 6.3 se muestran dos imágenes SEM de los materiales sinterizados después de cada una de las vías de eliminación (sin ataque químico para observar la porosidad). Como puede apreciarse, la eliminación del ciclo rápido dio lugar a una red de porosidad mayor. A velocidades de eliminación mayores se forma más cantidad de líquido que ha de escapar por capilaridad de la pieza de manera simultánea, lo que resulta en una red de porosidad más amplia. El movimiento del líquido hacia el exterior de la pieza modifica la posición de las partículas de polvo y altera el grado de empaquetamiento. Para las velocidades de calentamiento más lentas, parte del polímero escapa en forma de vapor. Además, la cantidad de ligante que permanece en estado líquido de manera simultánea es menor. El ligante escapa más lentamente de la pieza y la porosidad resultante es menor en cantidad y en tamaño, como muestra la imagen derecha de la Figura 6.3.

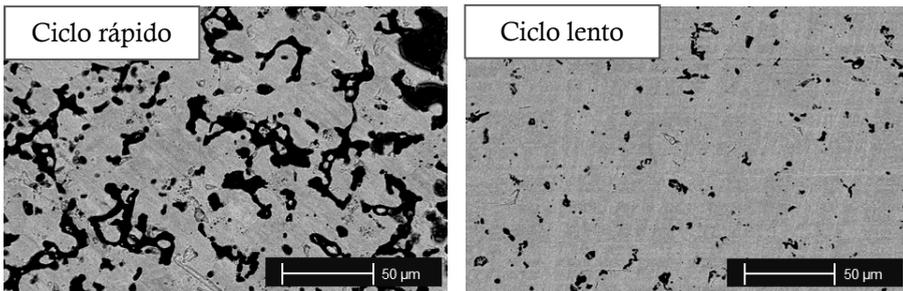


Figura 6.3. Porosidad de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en vacío, observada mediante SEM, tras los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

Tras la sinterización se midió la densidad y el contenido en carbono y oxígeno de las piezas sinterizadas mediante LECO. En la Tabla 6.2 se recogen los resultados de las medidas para los dos ciclos de eliminación térmica. Como se observa, el ciclo de eliminación lento dio lugar a piezas con mayor grado de densificación, como resultado de una red de porosidad más estrecha tras la eliminación térmica.

El límite en el contenido en carbono para estas aleaciones es del 0.01% en peso. Contenidos superiores pueden favorecer la aparición de la fase fcc, no ferromagnética, o la precipitación de cementita [15]. Como se recoge en

la Tabla 6.2, el contenido de carbono fue muy bajo para ambos ciclos térmicos, por debajo del límite máximo admisible.

En las aleaciones magnéticas blandas de Fe-Si el contenido en oxígeno ha de limitarse al 0.1% en peso. Para los dos ciclos de eliminación térmica el contenido en oxígeno aumentó con respecto al del polvo de partida, que fue del 0.09% y 0.15%, para la aleación Fe-6Si y Fe-3.8Si respectivamente. En el ciclo de eliminación rápida el contenido en oxígeno fue significativamente superior. Esto puede explicarse por las diferencias en la porosidad resultante de la eliminación térmica. Tras el ciclo rápido se produjo una red de porosidad abierta más amplia que en el ciclo lento. El aumento del área específica del material favorece la absorción del posible oxígeno presente en la atmósfera.

El aumento del contenido en oxígeno de los materiales con respecto al del polvo de partida puede deberse también a la contaminación por óxidos presentes en el polipropileno, derivados del proceso de producción del polímero con catalizadores [19, 20]. Algunos estudios indican que, tras la degradación del polímero, estos óxidos permanecen en el material y pueden disolverse en la matriz metálica durante el proceso de sinterización [2, 23, 24]. Este fenómeno se explica en más detalle en el Capítulo 7 (apartado 7.1.3 Evaluación del contenido de elementos intersticiales).

Tabla 6.2. Densidad relativa y contenido en oxígeno y carbono de las piezas sinterizadas en vacío tras los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

Eliminación térmica	Densidad relativa (%)	Contenido oxígeno (%)	Contenido carbono (%)
Ciclo rápido	97.3	0.500	0.001
Ciclo lento	98.4	0.300	0.006

Para ambos ciclos de eliminación térmica, las piezas resultantes (piezas en marrón) no mostraron defectos. Tras la sinterización se observó una contracción significativa, como se muestra en la Figura 6.4. La contracción volumétrica de las piezas sinterizadas fue la misma para ambos ciclos de eliminación térmica, del 35.5%.



Figura 6.4. Comparación entre una pieza en verde (arriba) y una pieza sinterizada en vacío (abajo), de la aleación Fe-3.8Si

El control del tamaño de grano es fundamental para las aleaciones magnéticas blandas de Fe-Si. A medida que el tamaño de grano aumenta, las pérdidas por histéresis decrecen, pero las pérdidas por corrientes de eddy se incrementan. Por ello es necesario alcanzar un tamaño de grano que minimice las pérdidas totales [25–29]. Para la aleación Fe-3.2Si obtenida por forja el tamaño de grano óptimo es 0.15 mm aproximadamente [15]. Sin embargo, el tamaño de grano óptimo es diferente para cada composición.

Las imágenes metalográficas de la Figura 6.5 muestran una fuerte influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación térmica en las propiedades finales, en la que se aprecia un tamaño de grano significativamente mayor para el material del ciclo de eliminación lento. La Tabla 6.3 recoge los datos del tamaño de grano medio de los materiales sinterizados, para cada uno de los ciclos de eliminación térmica. Las piezas sinterizadas tras el ciclo de eliminación lento mostraron granos de mayor tamaño, del orden de 5 veces superior a las piezas sinterizadas tras el ciclo de eliminación térmica rápido. El aumento del tamaño de grano para el ciclo de eliminación lento se debe a la exposición del material a alta temperatura durante mayor tiempo, a la menor porosidad resultante de la eliminación térmica y el menor contenido en oxígeno, que favorecen el crecimiento de grano. Sin embargo, en ambos ciclos de eliminación térmica el tamaño de grano obtenido fue inferior al tamaño óptimo de una aleación similar obtenida por forja, 150  $\mu\text{m}$ .

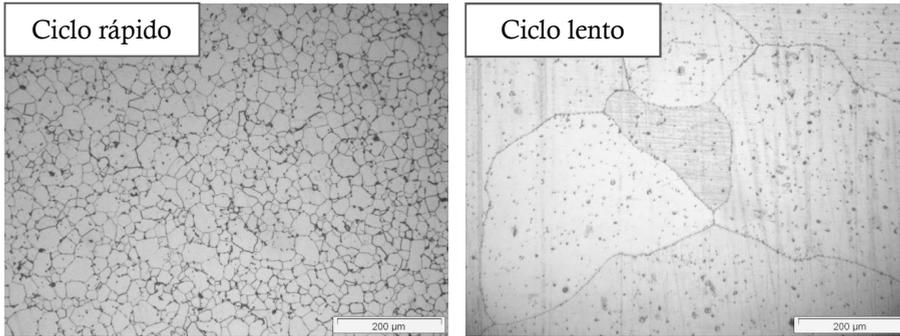


Figura 6.5. Microestructura de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en vacío tras los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

Tabla 6.3. Tamaño de grano medio, calculado mediante el método de intercepción de líneas, de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en vacío, tras los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

Eliminación térmica	Ciclo rápido	Ciclo lento
Tamaño de grano medio ( $\mu\text{m}$ )	21.38	99.13

En la Figura 6.6 se muestra la magnetización residual a lo largo de las piezas sinterizadas para los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante. En la figura se aprecian diferencias en la medida de la magnetización residual entre las dos caras de las piezas para el ciclo de eliminación rápido, representadas en diferente color. Estas diferencias pueden deberse a la reacción de una de las caras de las piezas con el material de soporte durante la sinterización. También es destacable la mayor magnetización residual alcanzada por las piezas del ciclo térmico lento, comprendida entre 2 y 2.5 Gauss, frente a los 1-1.6 Gauss de las piezas del ciclo rápido. Esto indica mayor facilidad en la magnetización de las piezas tras el ciclo de eliminación térmica lento. La mayor magnetización del ciclo lento es debida a la mayor densidad, el menor contenido en oxígeno y el mayor tamaño de grano de las piezas finales, factores que favorecen el movimiento de los dominios magnéticos.

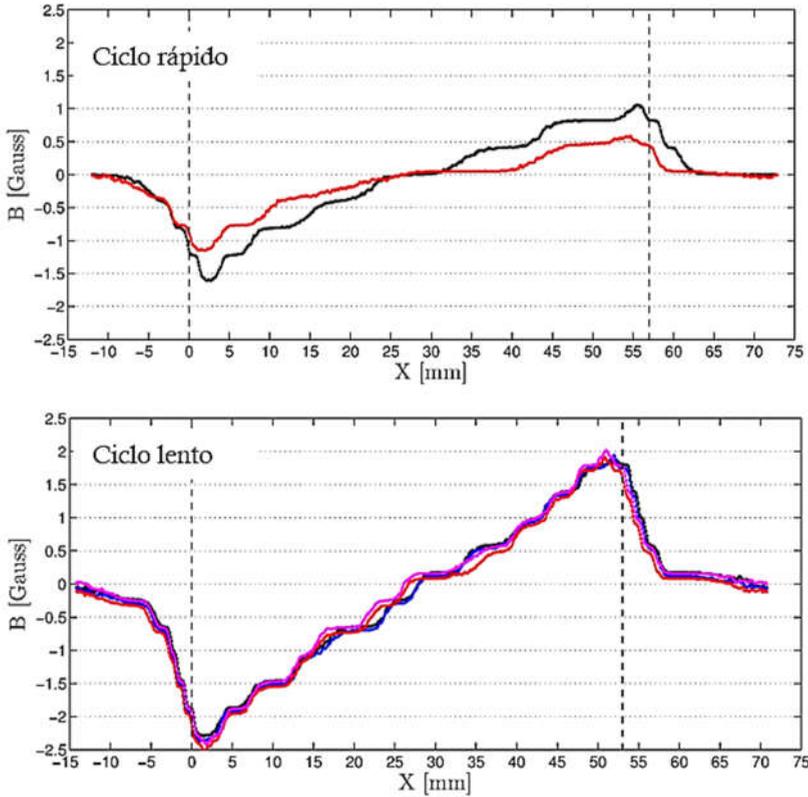


Figura 6.6. Magnetización residual en ambas caras de las piezas sinterizadas en vacío, de la aleación Fe-3.8Si, tras los dos ciclos de eliminación térmica del sistema ligante

En determinadas aplicaciones de corriente alterna (c.a.) la resistividad ha de ser lo más alta posible para minimizar las pérdidas por corrientes de eddy. Estas pérdidas son menores al aumentar la resistividad eléctrica del material. A su vez, la resistividad eléctrica decrece según aumenta la densidad, ya que al disminuir la porosidad aumenta el área conductora [15, 30]. En la Tabla 6.4 se recogen los valores de la resistividad eléctrica de los materiales sinterizados para cada uno de los ciclos de eliminación térmica. El material sinterizado tras el ciclo de eliminación lento mostró menor resistividad que el del ciclo rápido, como resultado del mayor grado de densificación obtenido. En la Tabla 6.4 también se recogen los valores de dureza del material sinterizado tras los dos ciclos de eliminación térmica. La dureza fue similar para los dos ciclos de eliminación, a pesar de la diferencia del tamaño de grano. Esto se debe a que la disminución de

dureza motivada por el aumento del tamaño de grano se compensa por el mayor grado de densificación, que resulta en una dureza mejorada, para las piezas del ciclo lento.

Tabla 6.4. Resistividad eléctrica y dureza de las piezas sinterizadas en vacío de la aleación Fe-3.8Si, tras los dos ciclos de eliminación térmica

Eliminación térmica	Ciclo rápido	Ciclo lento
Resistividad ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	$33.50 \pm 0.02$	$30.21 \pm 0.02$
Dureza (HRB)	$98 \pm 2$	$97 \pm 2$

### 6.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados mostrados en este capítulo ponen de manifiesto la fuerte influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación térmica del sistema ligante en las propiedades finales de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si. El ciclo lento dio lugar a una red de poros de menor volumen y tamaño, y a menor contaminación de oxígeno. También se obtuvo una densidad relativa mayor y un mayor crecimiento del tamaño de grano. Pese al mayor tamaño de grano, la superior densidad permite alcanzar valores superiores en la magnetización, tal y como corroboró la mayor magnetización residual en las piezas sinterizadas tras el ciclo lento. Sin embargo, la resistividad del material tras el ciclo de eliminación lento fue menor, también debido a la mayor densidad relativa.

### REFERENCIAS

1. A. S. for Metals and J. R. Davis, *ASM handbook. 2. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM international, 2009.
2. D. F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012.
3. G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger, H. Wibbeler, and W. Schatt, "Sintering behavior, mechanical and magnetic properties of sintered Fe-Si materials," *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, vol. 20, pp. 287–300, 1984.

4. M. R. Raza, F. Ahmad, M. A. Omar, R. M. German, and A. S. Muhsan, "Role of Debinding to Control Mechanical Properties of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel," *Adv. Mater. Res.*, vol. 699, pp. 875–882, May 2013.
5. H.-K. Lin and K.-S. Hwang, "In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 12, pp. 4303–4309, Jul. 1998.
6. R. M. German, *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton (New Jersey): Metal Powder Industries Federation, 1997.
7. E. J. Westcot, C. Binet Andrandall, and M. German, "In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of powder injection moulded components," *Powder Metall.*, vol. 46, no. 1, pp. 61–67, Mar. 2003.
8. X. LIU, Y. LI, J. YUE, and F. LUO, "Deformation behavior and strength evolution of MIM compacts during thermal debinding," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 2, pp. 278–284, Apr. 2008.
9. S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad, and J. A. Ghani, "Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 2819–2824, Mar. 2014.
10. D.-S. Tsai and W.-W. Chen, "Solvent debinding kinetics of alumina green bodies by powder injection molding," *Ceram. Int.*, vol. 21, no. 4, pp. 257–264, Jan. 1995.
11. P. Setasuwon, A. Bunchavimonchet, and S. Danchaivijit, "The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 196, no. 1–3, pp. 94–100, Jan. 2008.
12. M. T. Zaky, F. S. Soliman, and A. S. Farag, "Influence of paraffin wax characteristics on the formulation of wax-based binders and their debinding from green molded parts using two comparative techniques," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 18–19, pp. 5981–5989, Sep. 2009.
13. Y. Li, F. Jiang, L. Zhao, and B. Huang, "Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 362, no. 1–2, pp. 292–299, Dec. 2003.

14. C. Lall, *Soft magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.
15. R. A. MacCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. London [etc.]: Academic Press, 1994.
16. G. Bertotti, "Connection between microstructure and magnetic properties of soft magnetic materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 20, pp. 2436–2442, Oct. 2008.
17. F. G. Hanejko, H. G. Rutz, and C. G. Oliver, "Effects of processing and materials on soft magnetic performance of powder metallurgy parts," *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, vol. 6, pp. 375–403, 1992.
18. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, L. Tian, X. Ding, and X. Qu, "Improvements in magnetic performance and sintered density of metal injection-molded soft magnetic alloy by hot isostatic pressing," *Mater. Lett.*, vol. 125, pp. 227–230, Jun. 2014.
19. Y. Shengjie, Y. C. Lam, S. C. M. Yu, and K. C. Tam, "Thermal debinding modeling of mass transport and deformation in powder-injection molding compact," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 33, no. 3, pp. 477–488, 2002.
20. Y. Li, S. Liu, X. Qu, and B. Huang, "Thermal debinding processing of 316L stainless steel powder injection molding compacts," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 65–69, Jun. 2003.
21. D.-M. Liu and W. J. Tseng, "Influence of debinding rate, solid loading and binder formulation on the green microstructure and sintering behaviour of ceramic injection mouldings," *Ceram. Int.*, vol. 24, no. 6, pp. 471–481, 1998.
22. I. U. Mohsin, D. Lager, W. Hohenauer, S. Ata, C. Gierl, and H. Danninger, "Finite element investigation of backbone binder removal from MIM copper compact," *Powder Metall.*, vol. 55, no. 5, pp. 333–339, Dec. 2012.
23. J. B. P. Soares, J. D. Kim, and G. L. Rempel, "Analysis and Control of the Molecular Weight and Chemical Composition Distributions of Polyolefins Made with Metallocene and Ziegler Natta Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1144–1150, Apr. 1997.

24. K. M. Bichinho, G. P. Pires, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, and C. R. Wolf, "Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 5, pp. 599–604, Jun. 2005.
25. J.-T. Park and J. A. Szpunar, "Effect of initial grain size on texture evolution and magnetic properties in nonoriented electrical steels," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 13, pp. 1928–1932, Jul. 2009.
26. T. G. Santos, R. M. Miranda, P. Vilaça, and J. P. Teixeira, "Modification of electrical conductivity by friction stir processing of aluminum alloys," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 57, no. 5–8, p. 511, Apr. 2011.
27. T. Santos, P. Vilaça, and L. Quintino, "Developments in NDT for Detecting Imperfections in Friction Stir Welds in Aluminium Alloys," *Weld. World*, vol. 52, no. 9–10, pp. 30–37, Feb. 2013.
28. Z. Wu, X. Fan, J. Wang, G. Li, Z. Gan, and Z. Zhang, "Core loss reduction in Fe–6.5 wt.%Si/SiO<sub>2</sub> core–shell composites by ball milling coating and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 21–28, Dec. 2014.
29. Z. Xia, Y. Kang, and Q. Wang, "Developments in the production of grain-oriented electrical steel," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 23, pp. 3229–3233, Dec. 2008.
30. L. P. Lefebvre, S. Pelletier, and C. Gélinas, "Effect of electrical resistivity on core losses in soft magnetic iron powder materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 176, no. 2–3, pp. L93–L96, Dec. 1997.



# Capítulo 7

## Optimización de la sinterización

<b>7.1 SINTERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS OBTENIDAS.....</b>	<b>155</b>
7.1.1 Condiciones de sinterización y tratamiento térmico .....	155
7.1.2 Efecto de la atmósfera de sinterización .....	156
7.1.3 Efecto de la temperatura y del tiempo de sinterización.....	160
7.1.4 Comparación de propiedades mecánicas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado .....	170
<b>7.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS... 172</b>	
7.2.1 Propiedades magnéticas con magnetómetros .....	172
7.2.2 Propiedades magnéticas en toroides.....	177
7.2.3 Comparación de propiedades magnéticas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado .....	185
<b>7.3 CONCLUSIONES PARCIALES .....</b>	<b>187</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>190</b>



Las propiedades finales de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si están influenciadas, entre otros, por los parámetros del ciclo de sinterización. La atmósfera de sinterización, la temperatura y el tiempo total del ciclo térmico afectan a la microestructura, la densidad y la composición de estas aleaciones, y por tanto, a sus propiedades mecánicas y magnéticas.

Las condiciones óptimas de sinterización de las aleaciones Fe-Si propuestas por los diferentes estudios bibliográficos y los productores de los materiales de partida son bien distintas. Además, el método de fabricación condiciona los parámetros de sinterización. Para aleaciones obtenidas por técnicas pulvimetalúrgicas las condiciones de sinterización más comunes abarcan intervalos de temperatura comprendidos entre 1280°C y 1380°C, en tiempos de 1 a 3 horas [1–6]. Por otro lado, existe escasa bibliografía acerca de la sinterización de aleaciones magnéticas blandas Fe-Si obtenidas mediante MIM. Tan sólo se han reportado datos de las propiedades de la aleación Fe-3Si y, recientemente, acerca de la aleación Fe-6.5Si [7, 8].

En este capítulo se ha llevado a cabo la optimización de los parámetros de sinterización de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si. Para estudiar la influencia de los diferentes parámetros en las propiedades finales, se emplearon diferentes ciclos térmicos y atmósferas, que abarcan las condiciones recomendadas por los fabricantes y en los diferentes estudios bibliográficos. Tras la sinterización, las piezas fueron caracterizadas a través del nivel de densificación, las fases cristalinas presentes, el contenido en elementos intersticiales, la dureza, el análisis de la microestructura, el tamaño de grano, la textura y la variación dimensional. Finalmente, se midieron la resistencia a tracción y las propiedades magnéticas, y se compararon con las de aleaciones equivalentes obtenidas por otras vías de procesamiento.

## 7.1 SINTERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS OBTENIDAS

### 7.1.1 Condiciones de sinterización y tratamiento térmico

Para estudiar el efecto de la atmósfera de sinterización en las propiedades finales, se sinterizaron muestras a 1350°C durante 2 horas, en atmósferas hidrógeno, nitrógeno-5%(vol.)hidrógeno, vacío y argón. Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura, las muestras se sinterizaron a

1300°C, 1350°C y 1400°C durante 2 horas, en la atmósfera de hidrógeno y en la atmósfera de nitrógeno-5%hidrógeno. Finalmente, se realizó un ciclo de sinterización a 1350°C durante 4 horas, en atmósfera de hidrógeno, para estudiar la influencia del tiempo de sinterización en las propiedades finales (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Condiciones de sinterización utilizadas para las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si

Atmósfera	Hidrógeno	Nitrógeno-5% Hidrógeno	Vacío	Argón
Ciclos térmicos	1300°C-2 h 1350°C-2 h 1350°C-4 h 1400°C-2 h	1300°C-2 h 1350°C-2 h 1400°C-2 h	1350°C-2 h	1350°C-2 h

Las probetas de la aleación Fe-6Si sinterizada a 1350°C durante 4 horas en hidrógeno, y las probetas de la aleación Fe-3.8Si sinterizadas a 1300°C durante 2 horas en hidrógeno fueron sometidas a un tratamiento térmico en hidrógeno puro, para comprobar el efecto de dicho tratamiento en la permeabilidad magnética del material. En la Tabla 7.2 se muestran las condiciones que se emplearon para el estudio del efecto del tratamiento térmico.

Tabla 7.2. Condiciones de sinterización y del tratamiento térmico de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si

Material	Condiciones sinterización	Condiciones tratamiento térmico
Fe-6Si	1350°C-4 h Hidrógeno	800°C-2 h Hidrógeno
Fe-3.8Si	1300°C-2 h Hidrógeno	800°C-2 h Hidrógeno

### 7.1.2 Efecto de la atmósfera de sinterización

#### I. Densidad

La densidad relativa de las piezas finales está influenciada por la atmósfera en la que se realiza la sinterización. Durante el proceso de sinterización el gas queda atrapado en los poros, y dependiendo del coeficiente de difusividad del gas con el material, la cantidad y tamaño de los poros varía, y la densidad relativa de las piezas finales se modifica [9]. Tras los ciclos de

sinterización, se midió la densidad de las piezas finales. En la Figura 7.1 se muestran los resultados de la densidad relativa de las dos aleaciones con respecto a la atmósfera de sinterización. Como se puede observar, la atmósfera de hidrógeno proporcionó las mayores densidades relativas, seguida de la de vacío. Las menores densidades relativas se obtuvieron para las atmósferas de nitrógeno y de argón.

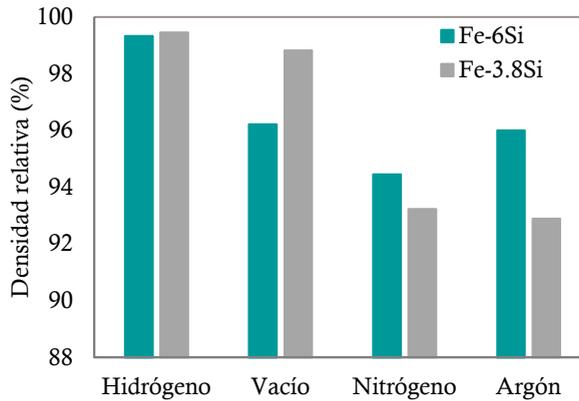


Figura 7.1. Densidad relativa de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas a 1350°C durante 2 horas, en diferentes atmósferas

## II. Contenido de elementos intersticiales

En la sinterización de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si el contenido de elementos intersticiales debe ser minimizado. Además de los perjuicios que ocasionan los contaminantes en las propiedades mecánicas a causa de la formación de precipitados o inclusiones, éstos pueden dificultar el movimiento de los dominios magnéticos y provocar el deterioro de ciertas propiedades magnéticas [1]. Los estudios bibliográficos recomiendan limitar el contenido en carbono por debajo del 0.01% en peso, mientras que el oxígeno y el nitrógeno han de situarse por debajo del 0.1%, si bien este valor puede variar, dependiendo de los requerimientos de la aplicación final [3]. El análisis del contenido en elementos intersticiales se realizó para las muestras sinterizadas en hidrógeno y vacío, por ser las que mostraron mejores resultados en términos de densidad relativa.

El contenido en carbono esperado en los materiales sinterizados es del 0.006% en peso, como mostró el análisis LECO de las piezas sinterizadas

tras el ciclo de eliminación térmica lento (apartado 6.2.1 Influencia de la velocidad de calentamiento durante la eliminación del sistema ligante en las propiedades finales).

En la Tabla 7.3 se recogen los resultados del análisis LECO de nitrógeno y oxígeno de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en las atmósferas de hidrógeno y vacío, en el ciclo de 1350°C-2h. Como se puede observar, el contenido de nitrógeno del material sinterizado disminuyó con respecto al del polvo de partida, para las dos aleaciones. Sin embargo, el contenido en oxígeno aumentó, salvo para la aleación Fe-3.8Si sinterizada en hidrógeno, para la cual se registró un leve descenso.

Tabla 7.3. Contenido de nitrógeno y oxígeno del polvo de partida y de los materiales sinterizados en hidrógeno y vacío, a 1350°C durante 2 horas

Material	Condiciones	Atmósfera sinterización	Contenido N <sub>2</sub> (%)	Contenido O <sub>2</sub> (%)
Fe-6Si	Polvo	-	0.005	0.09
	Sinterizado	Hidrógeno	0.002	0.10
	Sinterizado	Vacío	0.003	0.12
Fe-3.8Si	Polvo	-	0.008	0.15
	Sinterizado	Hidrógeno	0.003	0.13
	Sinterizado	Vacío	0.003	0.18

De los resultados de la Tabla 7.3 se extraen datos satisfactorios para el contenido de nitrógeno, el cual está por debajo del límite de referencia. No obstante, el contenido de oxígeno superó levemente el valor de dicho umbral.

Con la utilización de atmósferas reductoras y protectoras en la sinterización se pretende disminuir o mantener el contenido de elementos intersticiales de los materiales sinterizados con respecto a los polvos de partida. Sin embargo, tras el análisis LECO se observó el aumento del contenido en oxígeno. El aumento de oxígeno puede deberse a la degradación del polipropileno durante la eliminación térmica del sistema ligante. En la producción de las poliolefinas es frecuente el uso de óxidos metálicos como catalizadores, los cuales aparecen como residuos tras la degradación del polímero [10–13]. Aunque no hay estudios específicos de la influencia de estos catalizadores metálicos en las propiedades de los componentes

obtenidos mediante MIM, algunos autores, como Zhang et al. señalan que tras la eliminación térmica del sistema ligante, los catalizadores permanecen en la pieza en marrón como residuos. Durante la sinterización dichos residuos se disuelven en el material, lo que provoca el aumento del contenido en oxígeno [14].

### III. Fases cristalinas

En la Figura 7.2 se pueden observar los difractogramas de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si tras la sinterización en las diferentes atmósferas, obtenidos mediante difracción de Rayos X. Los análisis mostraron los mismos resultados para todas las atmósferas de sinterización. En todos los casos sólo se detectaron los picos de difracción correspondientes a la fase ferrita. Los análisis no mostraron la aparición de fases secundarias durante la sinterización en las diferentes atmósferas.

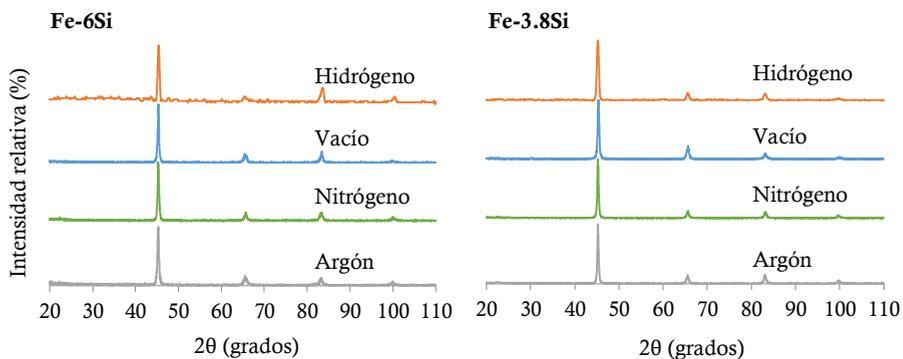


Figura 7.2. Difractogramas de las aleaciones Fe-6Si (izda.) y Fe-3.8Si (dcha.) sinterizadas en diferentes atmósferas

### IV. Dureza

En la Figura 7.3 se puede observar la dureza de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en las diferentes atmósferas. Para todas las atmósferas, la dureza de la aleación Fe-6Si fue mayor que la de la aleación Fe-3.8Si, debido al aumento del contenido de silicio, que incrementa la dureza y la resistencia a tracción del material [15, 16]. Las atmósferas de hidrógeno y vacío dieron lugar a durezas similares para la aleación Fe-6Si. La atmósfera de nitrógeno proporcionó los valores de dureza más bajos. En la aleación

Fe-3.8Si la mayor dureza se alcanzó para la atmósfera de hidrógeno, seguida de la atmósfera de nitrógeno. La atmósfera de argón proporcionó el valor de dureza más bajo. Estos resultados están acorde con los valores de densificación obtenidos.

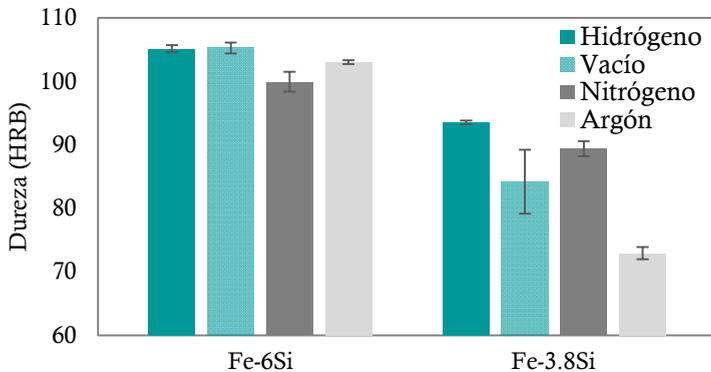


Figura 7.3. Dureza de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en diferentes atmósferas a 1350°C durante 2 horas

### 7.1.3 Efecto de la temperatura y del tiempo de sinterización

Después de la caracterización de las aleaciones Fe-Si sinterizadas en diferentes atmósferas, se continuó con el análisis del efecto de la temperatura y del tiempo de sinterización en las propiedades de las aleaciones sinterizadas en hidrógeno, dados los mejores resultados de densidad relativa y de dureza obtenidos en esta atmósfera. En algunos análisis se han incluido datos de la sinterización en otras atmósferas para un estudio completo.

#### I. Densidad relativa

En la Figura 7.4 se muestran los resultados de la densidad relativa de las dos aleaciones con respecto a la temperatura de sinterización, para la atmósfera de hidrógeno y la atmósfera de nitrógeno. De las dos atmósferas, se obtuvieron mayores densidades para las piezas sinterizadas en hidrógeno, en las tres temperaturas. Sólo en la sinterización en nitrógeno a 1400°C los resultados de densidad se aproximaron a los resultados de la sinterización en hidrógeno. En la aleación Fe-6Si la densidad relativa se

estabilizó a 1350°C, mientras que para la aleación Fe-3.8Si, la densificación fue superior en el ciclo de 1400°C.

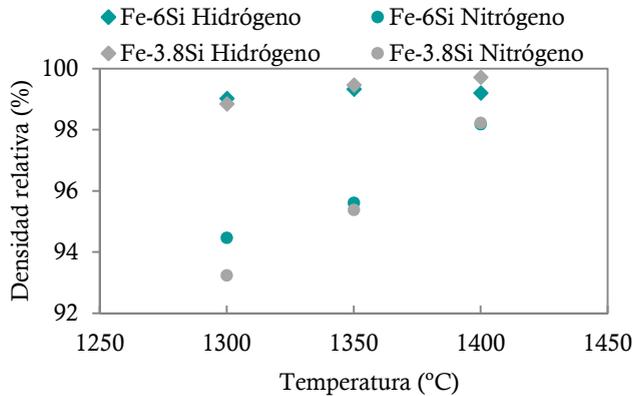


Figura 7.4. Densidad relativa respecto a la temperatura de sinterización de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno y en nitrógeno

De manera similar al comportamiento de las aleaciones con respecto a la temperatura de sinterización, la aleación Fe-6Si presentó densidades próximas para los ciclos de sinterización de 2 y 4 horas a 1350°C en hidrógeno. En el caso de la aleación Fe-3.8Si, el aumento del tiempo de sinterización dio lugar a un leve aumento de la densidad final, como se muestra en la Figura 7.5.

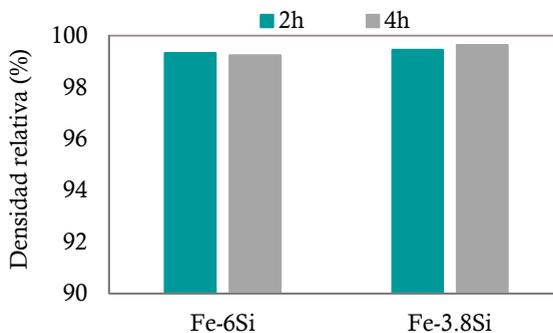


Figura 7.5. Densidad relativa de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno a 1350°C, durante 2 y 4 horas

La densidad relativa de las aleaciones sinterizadas en hidrógeno en este estudio fue superior a la alcanzada en otros estudios bibliográficos, para aleaciones magnéticas blandas base hierro obtenidas mediante MIM [17–19].

## II. Análisis del tamaño de grano

Tras los diferentes ciclos de sinterización en atmósfera de hidrógeno se midió el tamaño de grano medio para cada una de las aleaciones. La medida se realizó mediante el método estándar ASTM E112, basado en el método de la intercepción de líneas.

En la Tabla 7.4 se muestran los resultados del análisis del tamaño de grano de las aleaciones sinterizadas en hidrógeno, en función de las diferentes temperaturas de sinterización. Para las dos aleaciones, el tamaño de grano medio aumentó al incrementar la temperatura de sinterización. El crecimiento de grano fue más significativo para la aleación Fe-6Si, especialmente en el intervalo de temperaturas de 1300°C a 1350°C, en el que se registró un crecimiento del grano del 14.5%. A la temperatura de sinterización de 1400°C el aumento del tamaño de grano fue menos significativo, del 1.5%. En la aleación Fe-3.8Si el incremento del tamaño de grano entre las diferentes temperaturas de sinterización fue menos acusado que en la aleación Fe-3.8Si, en todo el rango de temperaturas.

Tabla 7.4. Tamaño de grano medio de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno, en función de la temperatura de sinterización

Material	Fe-6Si			Fe-3.8Si		
Temp. Sinter. (°C)	1300	1350	1400	1300	1350	1400
Tamaño de grano (µm)	172 ± 2	197 ± 2	200 ± 2	152 ± 2	158 ± 2	162 ± 2

En la Tabla 7.5 se muestran los resultados del análisis del tamaño de grano para las dos aleaciones sinterizadas en hidrógeno, a 1350°C, durante 2 y 4 horas. El aumento del tiempo de sinterización dio lugar al aumento del tamaño de grano, para las dos aleaciones. Sin embargo, el incremento del tamaño de grano fue más significativo para la aleación Fe-6Si.

Tabla 7.5. Tamaño de grano de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a 1350°C, en función del tiempo de sinterización

Material	Fe-6Si		Fe-3.8Si	
Tiempo sinterización (h)	2 h	4 h	2 h	4 h
Tamaño grano (µm)	197 ± 2	278 ± 2	158 ± 2	172 ± 2

### III. Microestructura

Tras la sinterización en atmósfera de hidrógeno se evaluó la microestructura de las piezas sinterizadas. En todos los ciclos térmicos se observó una aleación monofásica de ferrita, para las dos composiciones. En las imágenes de la Figura 7.6 se puede observar la microestructura de las dos aleaciones sinterizadas en hidrógeno. En ambas imágenes se aprecian poros aislados, redondeados y de pequeño tamaño. Este tipo de porosidad es característica de la etapa final del proceso de sinterización [9].

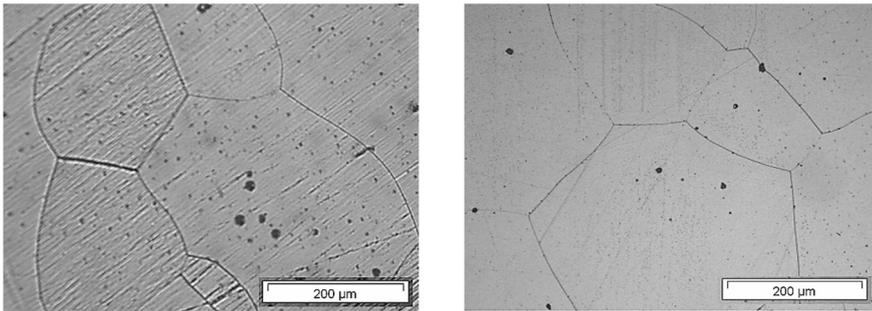


Figura 7.6. Microestructura de las aleación Fe-6Si (izda.) sinterizada en hidrógeno a 1400°C durante 2 horas, y Fe-3.8Si (dcha.), sinterizada en hidrógeno a 1350°C durante 4 horas

De los dos materiales, la aleación Fe-6Si mostró mayor tamaño de grano y poros más grandes. La dependencia de la temperatura con respecto al tamaño de grano también fue más relevante para la aleación Fe-6Si. Además, la densidad relativa de esta aleación fue menor que para la aleación Fe-3.8Si. Esto es debido a la mayor amplitud de la distribución de tamaños de partícula del material Fe-6Si, que favorece el crecimiento de grano sobre la densificación. Las distribuciones de tamaño de partícula más amplias dan lugar a menor grado de densificación y mayor tamaño de grano. Durante la sinterización, los granos más pequeños son coalescidos rápidamente por los granos grandes. La desaparición de los granos pequeños supone la reducción del número de cuellos y del área de contacto entre partículas, por lo que el mecanismo del crecimiento de grano domina sobre la densificación. Este fenómeno conlleva a densidades más bajas y poros de mayor tamaño que en las distribuciones más estrechas [20]. Por todo esto, cabe esperar mayor tamaño de grano, menor densificación y poros más grandes para la aleación Fe-6Si.

#### IV. Orientación cristalográfica

Mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) se analizó la posible orientación preferencial, o textura, en la microestructura de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si. El estudio se realizó sobre muestras sinterizadas a 1350°C durante 2 horas en hidrógeno.

Los mapas de la Figura 7.7 muestran la distribución de los polos (o normales a los planos cristalinos), en las diferentes direcciones, en una proyección estereográfica. Como se puede observar, los polos se encuentran repartidos en las proyecciones de manera aleatoria. Esta distribución de los polos muestra la ausencia de textura en ambas aleaciones [21, 22].

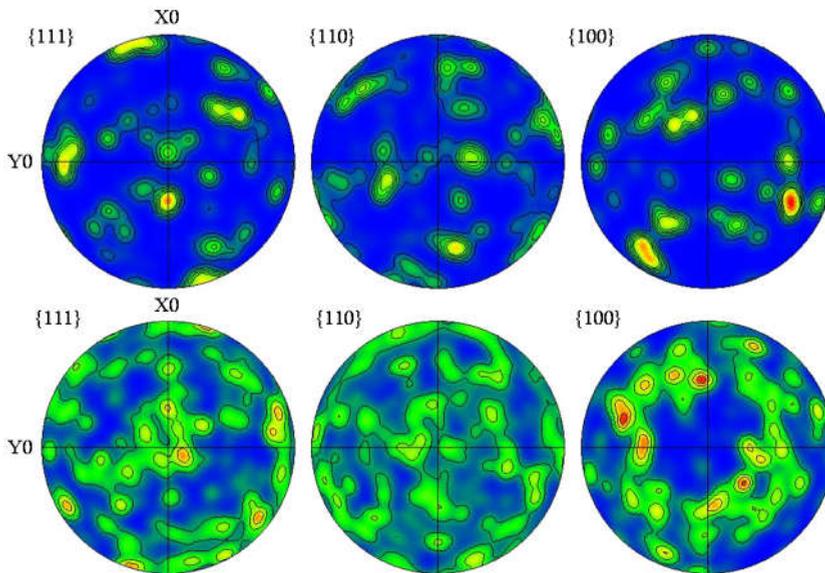


Figura 7.7. Mapas estereográficos de la posición de polos en la microestructura de las aleaciones Fe-6Si (arriba) y Fe-3.8Si (abajo), sinterizadas en hidrógeno a 1350°C-2h

#### V. Variación dimensional

La sinterización en los diferentes ciclos térmicos y atmósferas dio lugar a un alto grado de contracción en las piezas finales. La contracción fue apreciable de manera visual, como se puede observar en la Figura 7.8, en la que se muestran piezas sinterizadas comparadas con piezas en verde. Para caracterizar la variación dimensional, se determinó la contracción

lineal de las piezas de tracción sinterizadas en atmósfera de hidrógeno, en los diferentes ciclos térmicos.



Figura 7.8. Piezas en verde comparadas con piezas sinterizadas. A la izda., probetas de tracción; a la dcha., toroides

En la Tabla 7.6 se recogen los resultados de la medida de la contracción lineal con respecto a la temperatura de sinterización. En la aleación Fe-6Si, la contracción lineal fue más significativa al aumentar la temperatura de sinterización de 1300°C a 1350°C. En los demás ciclos térmicos se registraron contracciones lineales similares. Los resultados mostraron mayor dependencia de la contracción lineal con la temperatura para la aleación Fe-3.8Si. En el intervalo de temperaturas de 1300°C a 1350°C la variación dimensional no fue significativa, mientras que en el intervalo de 1350°C a 1400°C la contracción fue superior. Entre los ciclos de 1350°C-4h y 1400°C-2h la contracción lineal fue menos relevante.

Tabla 7.6. Contracción lineal de las piezas sinterizadas en hidrógeno, en los diferentes ciclos térmicos

Material	Ciclo de sinterización	Temperatura (°C) – tiempo (h)			
		1300 - 2	1350-2	1400-2	1350-4
Fe-6Si	Contracción lineal (%)	10.8	11.1	11.1	11.1
Fe-3.8Si		11.2	11.1	11.5	11.6

Los resultados de la contracción lineal están acorde con las medidas de la densidad, en las que se apreció mayor dependencia de la densidad relativa de la aleación Fe-3.8Si con la temperatura, mientras que la aleación Fe-6Si no registró aumento de densidad por encima de 1350°C.

## VI. Dureza

De la misma forma que la densidad relativa, la dureza de las aleaciones aumentó con respecto a la temperatura de sinterización, como se puede observar en la Figura 7.9, aunque dicho aumento fue más pronunciado para la aleación Fe-6Si. En el ciclo de sinterización de 1350°C-4h, la dureza de ambas aleaciones disminuyó, debido al crecimiento del tamaño de grano.

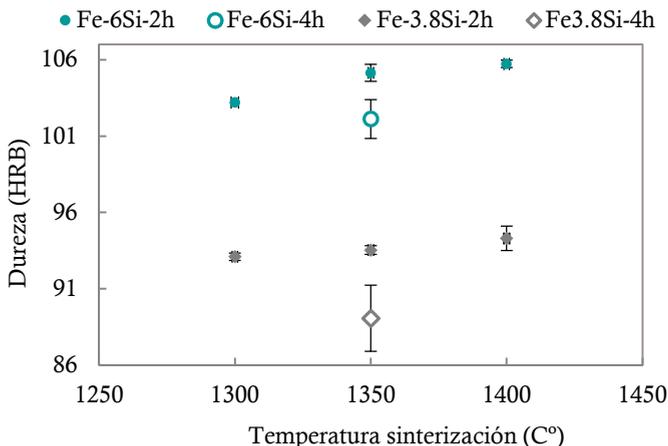


Figura 7.9. Dureza de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

## VII. Resistencia a tracción mediante ensayos normalizados

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si derivadas del ensayo de resistencia a tracción se recogen en la Tabla 7.7 y en la Tabla 7.8, respectivamente. Al igual que la dureza, la resistencia a tracción fue mayor para la aleación Fe-6Si, dado el mayor contenido en silicio del material. Sin embargo, el aumento de la resistencia provocó la disminución de la ductilidad del material, como muestran los resultados de la deformación de ambas aleaciones y el límite elástico, los cuales fueron notablemente inferiores para la aleación Fe-6Si. La aleación Fe-3.8Si presentó menor resistencia y un comportamiento más dúctil.

Tabla 7.7. Propiedades mecánicas de la aleación Fe-6Si sinterizada en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

Ciclo térmico	Límite elástico (MPa)	Deformación a rotura (%)	Resistencia a tracción (MPa)	Resistencia a rotura (MPa)
1300°C-2h	175 ± 36	17 ± 3	672 ± 37	669 ± 71
1350°C-2h	144 ± 1	17 ± 1	707 ± 32	707 ± 32
1400°C-2h	151 ± 30	16 ± 2	657 ± 81	657 ± 81
1350°C-4h	241 ± 65	13 ± 2	697 ± 31	697 ± 31

Tabla 7.8. Propiedades mecánicas de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

Ciclo térmico	Límite elástico (MPa)	Deformación a rotura (%)	Resistencia a tracción (MPa)	Resistencia a rotura (MPa)
1300°C-2h	434 ± 98	35 ± 3	609 ± 16	499 ± 16
1350°C-2h	388 ± 95	35 ± 5	588 ± 3	483 ± 8
1400°C-2h	253 ± 24	34 ± 2	593 ± 7	487 ± 29
1350°C-4h	321 ± 1	32 ± 4	603 ± 6	531 ± 53

En la Figura 7.10 se han representado los datos de resistencia a tracción de ambas aleaciones para su comparación. Como se observa en la figura, el aumento de la temperatura de sinterización mejoró la resistencia a tracción de la aleación Fe-6Si hasta 1350°C, temperatura a partir de la cual se registró un leve descenso de la resistencia a tracción. Este comportamiento está en concordancia con los valores de densidad de la aleación, la cual no aumentó por encima de dicha temperatura. Además, por encima de 1350°C se produjo un aumento del tamaño de grano, lo que contribuyó al aumento de la ductilidad y la reducción de la resistencia. En la aleación Fe-3.8Si no se observó una relación directa de la resistencia a tracción con la temperatura. Teniendo en cuenta el error, las propiedades se mantuvieron prácticamente constantes al aumentar la temperatura de sinterización. De los datos de los ensayos de resistencia a tracción, también se concluye que la aleación Fe-3.8Si es menos resistente, sin embargo, presenta un comportamiento más dúctil, dada su mayor capacidad de deformación y su superior límite elástico.

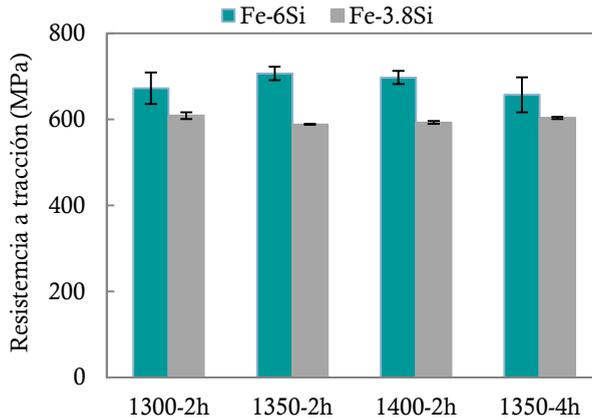


Figura 7.10. Resistencia a tracción de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

Los resultados de los ensayos de tracción normalizados concuerdan con el análisis de la superficie de fractura de las aleaciones, las cuales se observaron mediante SEM. Este análisis permite identificar los mecanismos responsables del fallo mecánico. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 7.11.

Durante el ensayo de tracción de la aleación Fe-6Si no se observó deformación plástica en las probetas. El comportamiento frágil a escala macroscópica se evidencia con la ausencia de deformación, mientras que en las imágenes de la Figura 7.11 se puede observar que a escala microscópica, los micro-mecanismos de fractura que predominan son de tipo frágil, por decohesión (clivaje). Este tipo de rotura tiene lugar a lo largo de planos de fractura perpendiculares a la tensión aplicada, y se caracteriza por la aparición de superficies planas [23]. Entre los diferentes ciclos térmicos empleados no se observaron diferencias en el modo de fractura. En el caso de la aleación Fe-3.8Si se observó una fractura dúctil, con deformación plástica antes del fallo. Como se observa en las imágenes (para el caso de sinterización a 1300°C y 1350°C durante 2 horas), la fractura dúctil se produce por coalescencia de microvacíos [23]. Con el aumento de la temperatura y del tiempo de sinterización, el tipo de fractura de esta aleación evolucionó hacia un comportamiento más frágil, en el que las zonas de coalescencia de microvacíos disminuyen y predominan las zonas de fractura por clivaje.

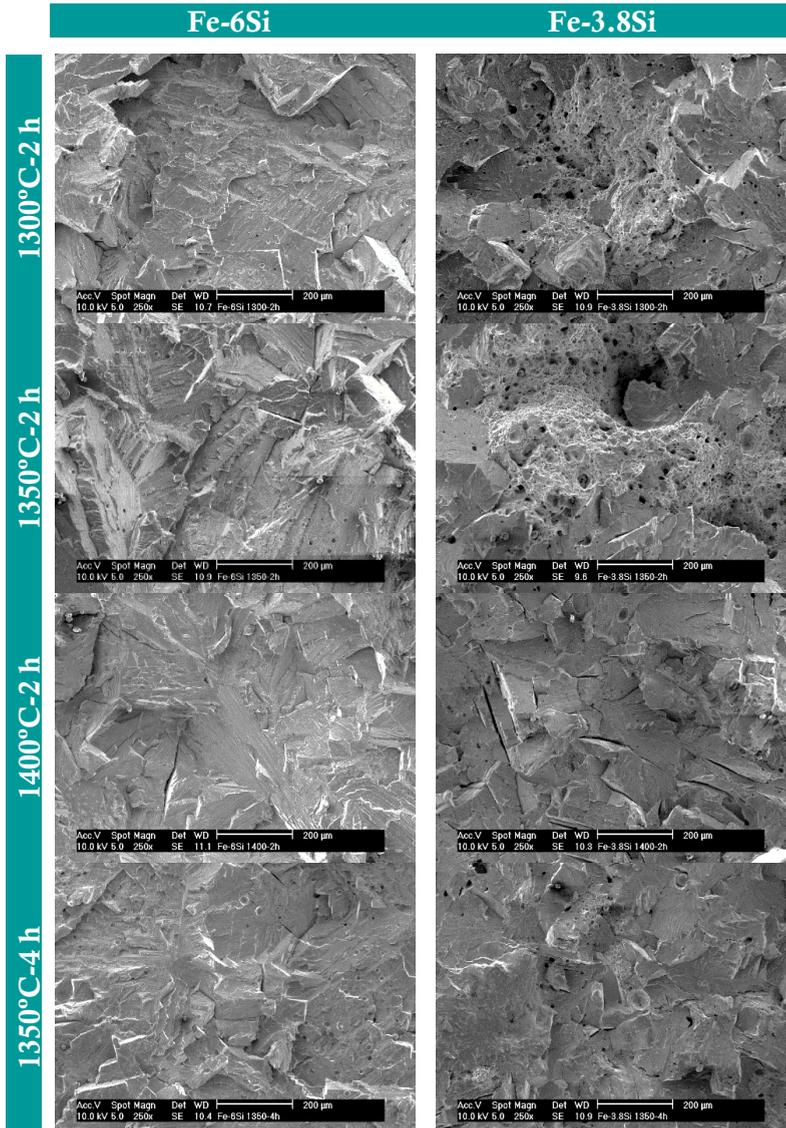


Figura 7.11. Superficie de fractura de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

*VIII. Resistencia a tracción a partir de ensayos con micromáquina*

El desarrollo de la tecnología ha propiciado la miniaturización de los componentes electromagnéticos. En algunas aplicaciones la geometría de material utilizado es muy reducida. Por este motivo se llevó a cabo un estudio del comportamiento a fractura de mini probetas, en el que se

observaron las posibles diferencias en la resistencia a tracción de las aleaciones con respecto al ensayo a escala macroscópica.

La elaboración de mini probetas para el ensayo de tracción con micro máquina se realizó a partir de material sinterizado en los ciclos de 1350°C-2h para la aleación de Fe-6Si, y 1400°C-2h para la aleación de Fe-3.8Si. Se seleccionaron estos ciclos por ser los que presentaron mejores resultados en términos de densidad relativa. Como se puede observar en la Tabla 7.9, en la aleación Fe-3.8Si se obtuvieron resultados similares a los del ensayo normalizado. La aleación Fe-6Si mostró resultados inferiores a los obtenidos en las probetas normalizadas. En este tipo de ensayos, a pequeña escala, los defectos como los poros actúan como concentradores de tensión y reducen notablemente las propiedades mecánicas de los materiales [23]. La menor densificación y el mayor tamaño de poro de la aleación Fe-6Si explican los menores valores obtenidos con respecto al ensayo normalizado.

Tabla 7.9. Propiedades mecánicas en mini probetas de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno a 1350°C-2h y 1400°C-2h, respectivamente

Aleación	Límite elástico (MPa)	Deformación a rotura (%)	Resistencia a tracción (MPa)	Resistencia a rotura (MPa)
Fe-6Si	151 ± 12	4.9 ± 0.4	304 ± 19	304 ± 19
Fe-3.8Si	358 ± 133	27 ± 2	601 ± 13	386 ± 150

#### 7.1.4 Comparación de propiedades mecánicas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado

Las propiedades mecánicas de los componentes obtenidos por técnicas como el moldeo por inyección de metales y la compactación-sinterización, son inferiores a las obtenidas en productos forjados. La porosidad residual característica de estos métodos es la causante de la disminución de las propiedades.

En la Tabla 7.10 se recogen las propiedades mecánicas de la aleación Fe-6Si sinterizada a 1400°C durante 2 horas en hidrógeno. En la tabla se muestra la comparativa con las propiedades mecánicas de la aleación Fe-6.5Si obtenida mediante MIM, en un estudio reciente [8], y las propiedades mecánicas de una aleación Fe-6Si obtenida por compactación-sinterización

(P/S) [16]. Dado el comportamiento frágil que presenta esta aleación, no se disponen de los datos de todas las propiedades mecánicas. Tampoco se dispone de datos de productos forjados, puesto que esta aleación no se fabrica por dicho método, debido a que su combinación fragilidad-resistencia dificulta su procesado [1, 2]. Como se observa en la tabla, la aleación Fe-6Si presentó dureza y resistencia a tracción mejoradas con respecto a la aleación obtenida por compactación-sinterización. Además, la aleación Fe-6Si mostró valores de dureza muy próximos a los de una aleación Fe-6.5Si obtenida por MIM, de la cual se esperan mayores valores de dureza, dado su mayor contenido en silicio.

Tabla 7.10. Propiedades mecánicas de la aleación Fe-6Si comparadas con las propiedades de aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas

Propiedades mecánicas	Fe-6Si MIM	Fe-6.5Si MIM [8]	Fe-6Si P/S [16]
Dureza (HRB)	106	108	79
Resistencia a Tracción (MPa)	657	-	330

En la Tabla 7.11 se recogen las propiedades mecánicas de la aleación Fe-3.8Si, sinterizada a 1300°C durante 2 horas en hidrógeno. Las propiedades de esta aleación se han comparado con los de una aleación Fe-3Si MIM estándar, una aleación Fe-4Si obtenida por compactación-sinterización (P/S) y una aleación Fe-4Si obtenida por forja con tratamiento de recocido. Todas las propiedades mecánicas de la aleación Fe-3.8Si fueron superiores a las de las aleaciones obtenidas por MIM estándar y por P/S. Además, las propiedades de la aleación Fe-3.8Si fueron próximas a las de la aleación Fe-4Si obtenida por forja.

Tabla 7.11. Propiedades mecánicas de la aleación Fe-3.8Si comparadas con las propiedades de aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas

Propiedades mecánicas	Fe-3.8Si MIM	Fe-3Si MIM estándar [7]	Fe-4Si P/S [24]	Fe-4Si Forjado y Recocido [25]
Dureza (HRB)	93	80	80	95
R. Tracción (MPa)	609	530	414	655
Límite elástico (MPa)	434	390	310	571
Elongación (%)	35	24	20	30

Las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si mostraron propiedades mecánicas mejoradas con respecto a otros procesos pulvimetalúrgicos debido al mayor grado de densificación obtenido en este trabajo. Además, las propiedades mecánicas obtenidas fueron próximas a las de un producto obtenido por forjado.

## 7.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 7.2.1 Propiedades magnéticas con magnetómetros

La magnetización a saturación es una propiedad intrínseca del material. Este parámetro depende fundamentalmente de la composición de la aleación y de la densidad. El aumento del contenido en silicio disminuye el valor de esta propiedad, al igual que el contenido en elementos intersticiales y la porosidad. Sin embargo, los factores de forma y los factores metalúrgicos, como el tamaño de grano, no influyen en este parámetro [26–28]. Para saturar el material y medir la magnetización a saturación es necesario aplicar un campo externo elevado. Los magnetómetros permiten aplicar el campo externo necesario para saturar el material. En este apartado se muestran los resultados de la influencia de la temperatura, el tiempo y la atmósfera de sinterización en la magnetización a saturación de las dos aleaciones Fe-Si, obtenidos mediante el uso de magnetómetros.

#### *I. Efecto de la atmósfera de sinterización*

En las aleaciones base Fe-Si obtenidas por MIM, la atmósfera de sinterización influye en la composición final del material. Dependiendo del carácter reductor o inerte, las propiedades magnéticas pueden variar, como resultado de los diferentes grados de densificación y del contenido en elementos intersticiales. Además, en la aleación Fe-6Si, las condiciones de sinterización influyen en las diferentes fases presentes en la microestructura. El contenido de dichas fases modifica la respuesta magnética del material [2, 29–31]. A la izquierda de la Figura 7.12 se pueden observar las fases de la microestructura de las aleaciones Fe-Si para contenidos del 0 al 14% en peso de silicio, mientras que a la derecha se muestra el efecto de la velocidad de enfriamiento en las fases de una

aleación Fe-6.5Si. Como se puede observar, al aumentar la velocidad de enfriamiento, se favorece la desaparición de la fase  $DO_3$  y disminuye el tamaño de dominio de la fase  $B_2$ .

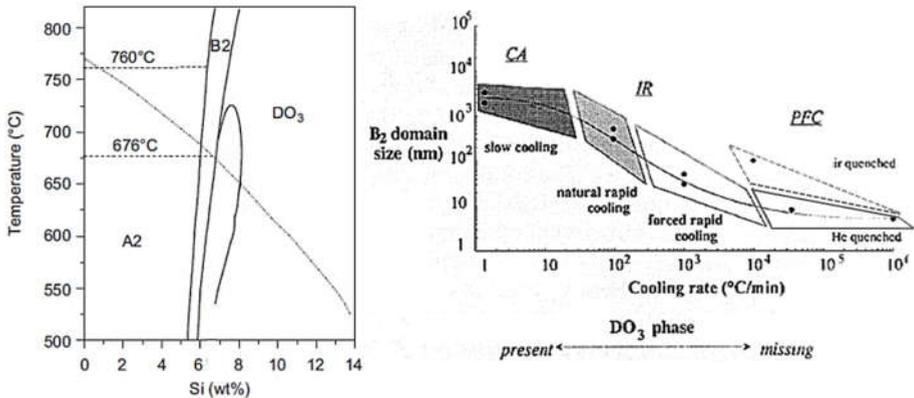


Figura 7.12. A la izquierda, el diagrama de fases de las aleaciones Fe-Si, correspondiente a la zona rica en hierro [27]. A la derecha, la influencia de la velocidad de enfriamiento en las fases de una aleación Fe-6.5Si obtenida por solidificación rápida [32]

En la izquierda de la Figura 7.13 se muestra la magnetización a saturación de la aleación Fe-6Si, sinterizada a 1350°C durante 2 horas, en las atmósferas en las que se obtuvieron mayores densidades para esta aleación, hidrógeno, vacío y argón. En las tres atmósferas se obtuvieron valores de magnetización a saturación comprendidos entre 1.5T y 2T. La sinterización en la atmósfera de argón dio lugar a la menor magnetización a saturación, como resultado de la menor densificación del material. Sin embargo, a pesar de que la sinterización en hidrógeno resultó en mayores densidades, la atmósfera de vacío mostró una magnetización a saturación superior. La sinterización de los materiales se llevó a cabo en equipos distintos, específicos para cada atmósfera. Como se indicó en el Capítulo 3 (apartado 3.5.6 Sinterización y caracterización de las piezas obtenidas), debido a requerimientos específicos del equipo, el material se enfrió más rápido tras la sinterización en hidrógeno. A pesar de no haberse encontrado diferencias entre las fases cristalinas de los materiales sinterizados en las diferentes atmósferas (apartado 7.1.6 Fases cristalinas), al aumentar la velocidad de enfriamiento tras la sinterización se favorece la disminución del tamaño de dominio de la fase  $B_2$ . Esto explica la ligera disminución de

la magnetización a saturación de la atmósfera de hidrógeno con respecto a la de vacío.

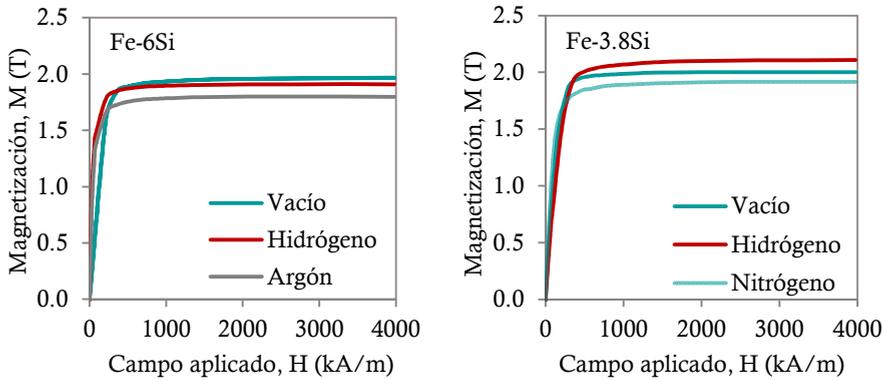


Figura 7.13. Magnetización a saturación de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas a 1350°C durante 2 horas, en diferentes atmósferas

A la derecha de la Figura 7.13 se muestra la magnetización a saturación de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en diferentes atmósferas. La mayor magnetización a saturación se alcanzó para el material sinterizado en hidrógeno, seguida de las atmósferas de vacío y nitrógeno. Estos resultados concuerdan con el grado de densificación de material. Además, esta aleación mostró mayores valores de magnetización a saturación que la aleación Fe-6Si, debido al menor contenido en silicio.

## II. Efecto de la temperatura de sinterización

En la Figura 7.14 y Figura 7.15 se recogen los resultados de la caracterización magnética en función del campo aplicado, para los materiales sinterizados a diferentes temperaturas. En las dos aleaciones se observa que al aumentar la temperatura de sinterización se incrementa el valor de la magnetización a saturación, para las dos atmósferas estudiadas. Además, la aleación Fe-3.8Si mostró mayor influencia con la temperatura de sinterización, en la que se produjo un aumento en la magnetización a saturación de 0.5T, al pasar de 1300°C a 1350°C, en la atmósfera de hidrógeno. Este comportamiento concuerda con la densificación del material con respecto a la temperatura de sinterización. En ambos materiales, la mayor magnetización a saturación se alcanzó para la atmósfera de hidrógeno a 1400°C.

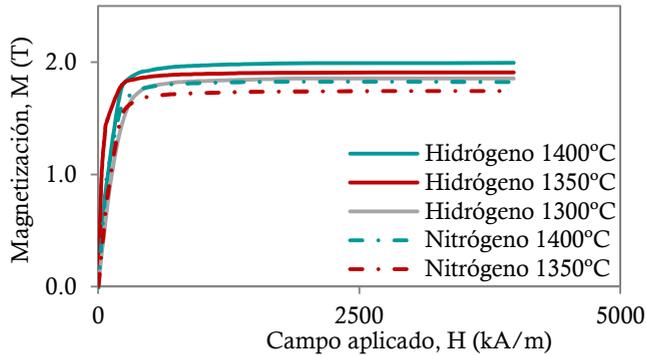


Figura 7.14. Magnetización frente al campo aplicado de la aleación Fe-6Si sinterizada en hidrógeno y nitrógeno-hidrógeno, a diferentes temperaturas

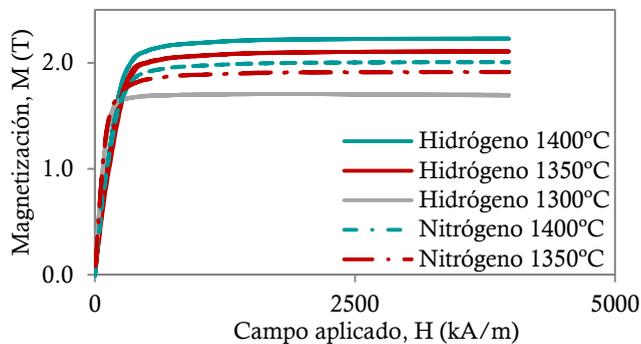


Figura 7.15. Magnetización frente al campo aplicado de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en hidrógeno y nitrógeno-hidrógeno, a diferentes temperaturas

### III. Efecto del tiempo de sinterización

El aumento del tiempo de sinterización de 2 a 4 horas produjo un efecto negativo en la magnetización a saturación, para ambas aleaciones. Como se puede observar en la Figura 7.16, la magnetización a saturación disminuyó en ambas aleaciones tras el ciclo de sinterización de 1350°C durante 4 horas, con respecto al ciclo de 2 horas. Este deterioro de la magnetización a saturación puede estar asociado al aumento del contenido en elementos intersticiales, como resultado del mantenimiento del material a alta temperatura durante mayor tiempo.

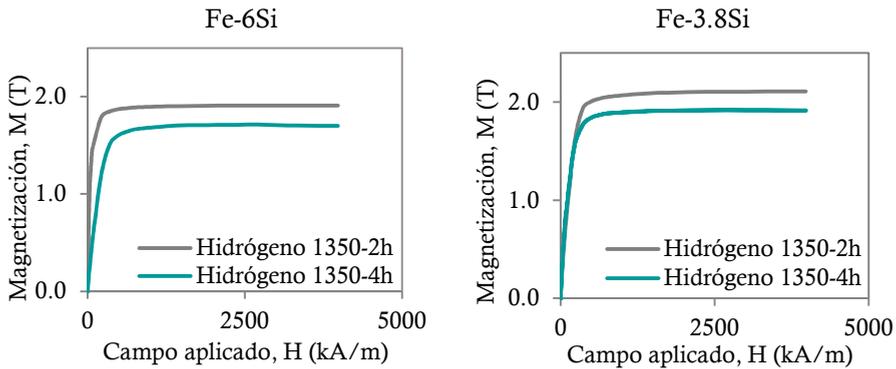


Figura 7.16. Magnetización frente al campo aplicado de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a 1350°C durante 2 y 4 horas

#### IV. Magnetización en función de la temperatura

En las aleaciones Fe-Si el aumento de la temperatura provoca la disminución de la magnetización hasta alcanzar la temperatura de Curie, en la que el material pierde su carácter ferromagnético. La temperatura de Curie de estas aleaciones disminuye a medida que aumenta el contenido en silicio, y está comprendida entre 700°C y 800°C para las dos aleaciones de este estudio [2, 3].

En la Figura 7.17 se ha representado la evolución de la magnetización a saturación en función de la temperatura de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno y vacío en diferentes condiciones. Como se puede observar, la magnetización de todos los materiales fue muy leve para temperaturas próximas a 800K, dada la proximidad a la temperatura de Curie. A temperaturas bajas se observaron mayores diferencias en la magnetización entre los materiales sinterizados en los diferentes ciclos. Para ambas aleaciones sinterizadas en hidrógeno y la aleación Fe-3.8Si sinterizada en vacío dicha diferencia en la magnetización fue disminuyendo con la temperatura hasta alcanzar 550K, momento a partir del cual los materiales presentaron magnetización a saturación prácticamente similar. La aleación Fe-6Si sinterizada en hidrógeno incluso superó el valor de magnetización de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en las mismas condiciones. La magnetización de la aleación Fe-6Si sinterizada en vacío fue notablemente inferior a las demás, debido a su bajo grado de densificación.

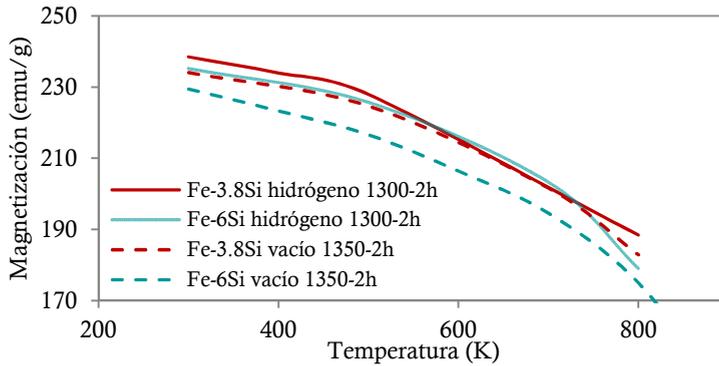


Figura 7.17. Magnetización en función de la temperatura de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en diferentes ciclos térmicos y atmósferas

Con los resultados de este análisis se puede concluir que, dependiendo de la temperatura de trabajo del material, la composición del mismo y las condiciones de sinterización son menos relevantes. A diferencia de los ensayos a temperatura ambiente, a altas temperaturas se pueden obtener propiedades similares para una misma aleación sinterizada en condiciones distintas, e incluso para las aleaciones con diferente contenido en silicio.

### 7.2.2 Propiedades magnéticas en toroides

Determinadas propiedades magnéticas, como la permeabilidad, la imanación máxima, la imanación residual y el campo coercitivo, dependen de las condiciones de medida. Para poder realizar un estudio comparativo con respecto a otras técnicas de conformado, estas propiedades se midieron en toroides de dimensiones normalizadas y bajo condiciones estándar. Generalmente, las propiedades magnéticas incrementan al aumentar la densidad y al disminuir el contenido de impurezas. El aumento del tamaño de grano es beneficioso hasta alcanzar un tamaño de grano crítico, por encima del cual se deterioran las propiedades magnéticas. El tamaño de grano crítico depende de la composición de cada aleación. En la Figura 7.18 se muestra cómo varían las pérdidas del núcleo de una aleación Fe-3Si con respecto al tamaño de grano [33]. El aumento del contenido en silicio en la aleación mejora algunas propiedades, como la permeabilidad, pero empeoran otras, como la imanación [1–3].

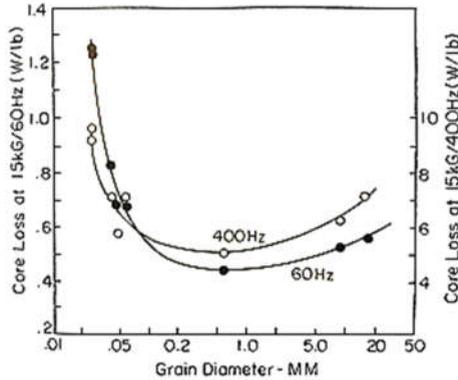


Figura 7.18. Variación de las pérdidas del núcleo de una aleación Fe-3Si con respecto al tamaño de grano [33]

### I. Campo coercitivo

En las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si el campo coercitivo ha de ser lo más bajo posible. Este parámetro está asociado con la irreversibilidad del movimiento de los dominios magnéticos. Los defectos microestructurales como las dislocaciones, las inclusiones o la porosidad dificultan el movimiento de los dominios magnéticos y aumentan el campo coercitivo. El efecto de los defectos microestructurales en el campo coercitivo ( $H_c$ ) se relaciona, de manera simplificada, según la Ecuación 7.1 [34–36].

$$H_c = 2.4 \frac{\delta_w k_1}{\mu_0 M_s d} \beta^{2/3} \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

Donde  $\delta_w$  es el grosor de las paredes de los dominios,  $k_1$  es la constante magnetocristalina,  $\beta$  es el número de inclusiones por unidad de volumen,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del espacio libre,  $M_s$  es la magnetización espontánea y  $d$  es el diámetro de la inclusión. Los bordes de grano también afectan al campo coercitivo puesto que dificultan el movimiento de los dominios magnéticos. Al aumentar el tamaño de grano el campo coercitivo disminuye según la Ecuación 7.2 [37, 38].

$$H_c \approx 3 \frac{w}{M_s D} \quad (\text{Ecuación 7.2})$$

Donde  $M_s$  es la magnetización espontánea,  $D$  es el tamaño de grano y  $w$  es la energía asociada a las paredes de dominios. Esta energía está relacionada con la temperatura de Curie, la anisotropía magnetocristalina y la constante de red. Para tamaños de grano pequeños, la variación del

campo coercitivo está dominada por la anisotropía magnetocristalina, mientras que para tamaños de grano grandes, este parámetro está más influenciado por el tamaño de grano. Sin embargo, a pesar de que esta propiedad disminuye con el aumento del tamaño de grano, existe un tamaño crítico por encima del cual el campo coercitivo aumenta [28, 36].

El campo coercitivo de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si con respecto a la temperatura de sinterización se puede observar en la Figura 7.19. La aleación Fe-6Si presentó campos coercitivos inferiores a los de la aleación Fe-3.8Si, debido al mayor contenido en silicio, que reduce este parámetro. En la aleación Fe-6Si, al aumentar la temperatura de sinterización de 1300°C a 1350°C se produjo el aumento del valor de esta propiedad, y disminuyó nuevamente al incrementar la temperatura de sinterización hasta 1400°C, ciclo que mostró el menor campo coercitivo. En el ciclo de 1350°C-4h el campo coercitivo aumentó ligeramente, debido a un crecimiento de grano excesivo. Para la aleación Fe-3.8Si el campo coercitivo fue mayor en el ciclo 1300°C-2h, temperatura a la cual el material presentó el menor grado de densificación y menor tamaño de grano. Al aumentar la temperatura de sinterización, esta propiedad aumentó, motivada por el aumento de la densificación y el crecimiento del tamaño de grano.

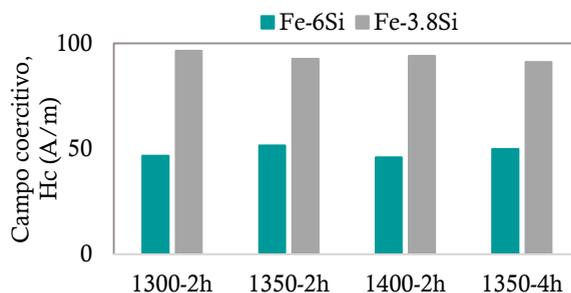


Figura 7.19. Campo coercitivo de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

## II. Permeabilidad y permeabilidad máxima

La permeabilidad de un material está relacionada con su capacidad para amplificar un campo magnético externo. De manera similar al campo coercitivo, en la permeabilidad de los materiales magnéticos blandos influyen los defectos, el tamaño de grano y las tensiones residuales del

material. En la Ecuación 7.3 se muestra la expresión que relaciona estos parámetros, de forma simplificada [3].

$$\mu_i = \mu_0 \left( 1 + \frac{2M_s^2 \mu_0 l^2 A}{9\pi^2 \lambda_0 \sigma d_w} \right) \quad (\text{Ecuación 7.3})$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del espacio libre,  $M_s$  la magnetización espontánea,  $l$  es la amplitud de las tensiones internas en el material,  $A$  es la superficie de las paredes de los dominios,  $\lambda_0$  es la magnetostricción longitudinal,  $\sigma$  es la tensión interna y  $d_w$  el espesor de las paredes de dominios. La permeabilidad varía en diferente medida según la presencia o ausencia de cada uno de los parámetros en la microestructura del material.

En la Figura 7.20 y la Figura 7.21 se pueden observar las curvas de primera imanación de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si sinterizadas en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos. Estas curvas corresponden con el primer ciclo de histéresis del material, partiendo de un estado desmagnetizado. De la pendiente inicial de estas curvas se ha obtenido el valor de la permeabilidad máxima en función de las condiciones de sinterización.

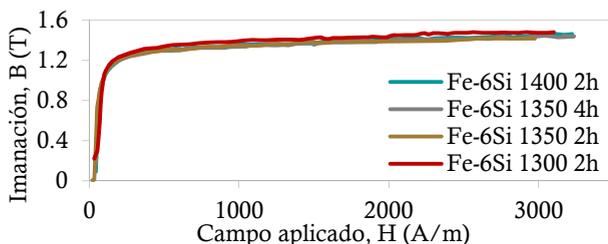


Figura 7.20. Curvas de primera imanación de la aleación Fe-6Si, sinterizada en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

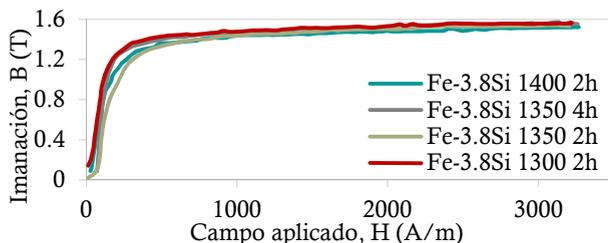


Figura 7.21. Curvas de primera imanación de la aleación Fe-3.8Si sinterizada en hidrógeno en diferentes ciclos térmicos

De manera análoga a la permeabilidad máxima, la permeabilidad de las aleaciones se determinó a partir de la pendiente de la curva de imanación normal, obtenida a partir de múltiples ciclos de histéresis. La permeabilidad de las aleaciones con respecto a la temperatura de sinterización se muestra en la Figura 7.22. Como se puede observar, la permeabilidad y la permeabilidad máxima, representadas en la gráfica como  $\mu$  y  $\mu_{\text{máx}}$ , respectivamente, presentaron la misma dependencia con la temperatura. De los diferentes ciclos térmicos, los valores máximos de permeabilidad y permeabilidad máxima se alcanzaron para los ciclos de 1350°C-2h para el Fe-6Si, y de 1300°C-2h para el Fe-3.8Si.

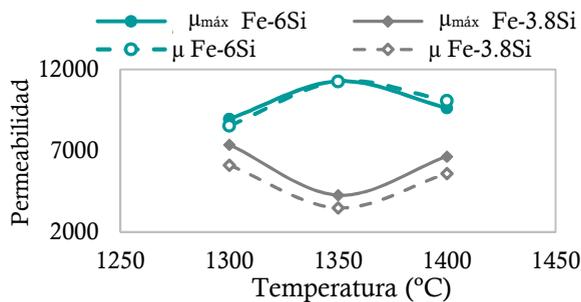


Figura 7.22. Permeabilidad máxima y permeabilidad de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a diferentes temperaturas

En la Figura 7.23 se puede observar la permeabilidad de las aleaciones sinterizadas a 1350°C en hidrógeno, con respecto al tiempo de sinterización. En el caso de la aleación Fe-6Si el aumento del tiempo de sinterización disminuyó el valor de ambas permeabilidades. Sin embargo, en la aleación Fe-3.8Si el aumento del tiempo de sinterización fue beneficioso para la permeabilidad.

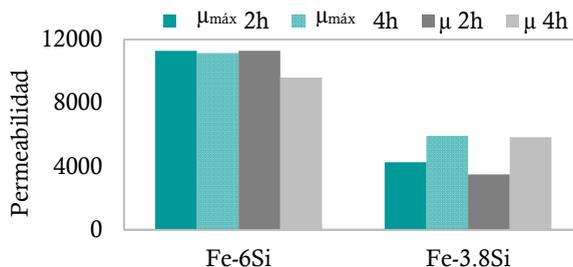


Figura 7.23. Permeabilidad máxima y permeabilidad de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a 1350°C durante 2 y 4 horas

De los diferentes ciclos de sinterización empleados, los resultados de mayor permeabilidad se obtuvieron a 1350°C-2h para la aleación Fe-6Si. A temperaturas y tiempos superiores el crecimiento excesivo del grano deterioró esta propiedad. Sin embargo, en la aleación Fe-3.8Si las máximas permeabilidades se obtuvieron en el ciclo de 1350°C-4h, por lo que el crecimiento de grano fue beneficioso.

Tras el tratamiento térmico en hidrógeno las dos aleaciones registraron un aumento de la permeabilidad, como se muestra en la Figura 7.24. El aumento de la permeabilidad fue especialmente significativo para la aleación Fe-6Si. Este aumento en la permeabilidad está relacionado con la reducción de elementos intersticiales, que es el principal objetivo de dicho tratamiento.

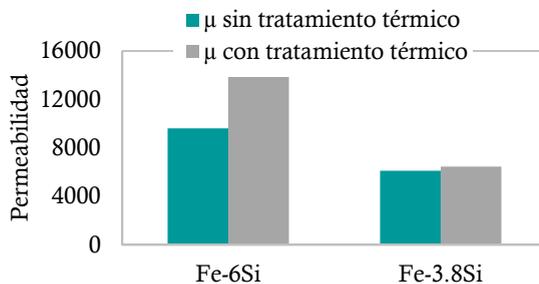


Figura 7.24. Permeabilidad de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, antes y después del tratamiento en hidrógeno a 800°C durante 2 horas

### III. Imanación máxima e imanación residual

En las aleaciones magnéticas blandas la imanación está relacionada con la capacidad del material para transmitir un flujo magnético. En estos materiales, la imanación máxima ha de ser lo más alta posible, para que el flujo sea máximo en el menor área posible, mientras que la imanación residual ha de ser minimizada, para volver a obtener el material en su estado inicial tras los diferentes ciclos. De forma similar a los parámetros comentados anteriormente, los defectos como las vacantes, los bordes de grano, la porosidad y las impurezas, disminuyen en valor de esta propiedad [1]. En la Figura 7.25 se ha representado la imanación máxima y la imanación residual con respecto a la temperatura de sinterización para las dos aleaciones. En la aleación Fe-6Si el aumento de la temperatura de sinterización provocó el deterioro de las propiedades. La imanación máxima disminuyó y se incrementó la imanación residual en el rango de

temperaturas estudiado. La mejor combinación de propiedades se obtuvo a la temperatura de 1300°C. En la aleación Fe-3.8Si el valor de ambas propiedades disminuyó al aumentar la temperatura de sinterización. La máxima imanación se obtuvo para el ciclo de 1300°C-2h mientras que la mínima imanación residual se obtuvo en el ciclo de 1350°C-2h.

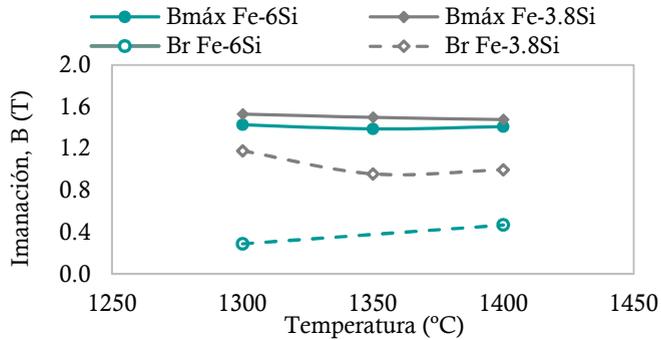


Figura 7.25. Imanación máxima e imanación residual de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a diferentes temperaturas

Como se puede observar en la Figura 7.26, el aumento del tiempo de sinterización incrementó el valor de la imanación máxima y de la imanación residual, para ambas aleaciones.

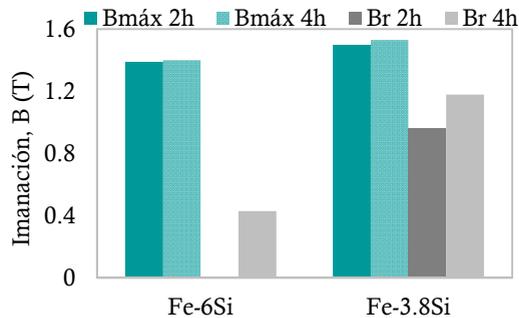


Figura 7.26. Imanación máxima e imanación residual de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a 1350°C durante 2 y 4 horas

#### IV. Permeabilidad en función de la frecuencia

Las pérdidas energéticas en los materiales magnéticos blandos se definen según la Ecuación 7.4.

$$P = P_{\text{hyst}} + P_{\text{class}} + P_{\text{ex}} \quad (\text{Ecuación 7.4})$$

Donde  $P_{\text{hyst}}$  son las pérdidas por histéresis,  $P_{\text{class}}$  las pérdidas clásicas y  $P_{\text{exc}}$ , las pérdidas por exceso o pérdidas anómalas [35, 39]. El primer término de la ecuación corresponde a pérdidas estáticas del material. Estas pérdidas se pueden calcular a partir del área de la curva de histéresis. Los dos últimos términos de la ecuación son fuertemente dependientes de la frecuencia, y se denominan pérdidas dinámicas. El segundo término está relacionado con las corrientes de eddy, mientras que el tercero se refiere a micro corrientes de eddy causadas en las magnetizaciones cíclicas. Los dos últimos términos de la ecuación se pueden escribir en función de sus factores de contribución, lo que da lugar a la Ecuación 7.5.

$$P = P_{\text{hyst}} + \frac{\pi\sigma d^2}{6} (I_p f)^2 + C(I_p f)^{2/3} \quad (\text{Ecuación 7.5})$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad del material,  $d$  es el espesor del material (para el caso de una lámina),  $I_p$  es la magnetización máxima,  $f$  es la frecuencia y  $C$  es una constante del material. Como se extrae de la ecuación, a medias y altas frecuencias las pérdidas dinámicas son significativas.

Los factores microestructurales tienen influencia en las pérdidas del material. La orientación cristalográfica, la pureza del material, las tensiones internas y el acabado superficial determinan las pérdidas por histéresis. Por otra parte, las pérdidas dinámicas aparecen en la presencia de un campo alternante. Dicho campo da lugar a una fuerza electromotriz inducida en los materiales conductores, la cual genera corrientes en distintas regiones del material. Dichas corrientes se denominan corrientes de eddy y conllevan la pérdida de energía por medio del efecto Joule (pérdida de energía asociada al calor por resistencia al paso de la corriente eléctrica). Al aumentar la frecuencia, aumenta la pérdida de energía. Sin embargo, las pérdidas por corrientes de eddy pueden minimizarse al aumentar la resistividad del material (inverso a la conductividad), como se observa en la Ecuación 7.5.

Las pérdidas dinámicas pueden minimizarse mediante variaciones en la composición del material y mediante el control de factores metalúrgicos. La resistividad de las aleaciones Fe-Si se incrementa al aumentar el contenido en silicio. La densidad y el tamaño de grano también influyen en esta propiedad. Al aumentar la porosidad del material aumenta la resistividad, como resultado de la disminución del área conductora. Por otra parte, al disminuir el tamaño de grano incrementa el número de bordes

de grano. Esto produce el aumento de la dispersión de los electrones en las fronteras de grano y como consecuencia, aumenta la resistividad [2, 40, 41].

En la Figura 7.27 se ha representado la permeabilidad de los materiales, concretamente de la aleación Fe-6Si sinterizada a 1350°C-2h y de la aleación Fe-3.8Si sinterizada a 1350°C-4h, en función de la frecuencia de trabajo. Se caracterizaron las aleaciones sinterizadas en estas condiciones por ser los ciclos en los que el material presentó mayor permeabilidad. Como se puede observar, la permeabilidad de ambas aleaciones disminuyó al aumentar la frecuencia, debido al aumento de las pérdidas del material. A muy bajas frecuencias, por debajo de 10 Hz, la permeabilidad de la aleación Fe-3.8Si fue superior a la del Fe-6Si, sin embargo, a medida que aumentó la frecuencia, la caída en el valor de la permeabilidad de esta aleación fue más pronunciada que la de la aleación Fe-6Si. A frecuencias medias (50-100 Hz) la permeabilidad de las dos aleaciones se igualó, como resultado de las menores pérdidas de la aleación Fe-6Si, dada su mayor resistividad. A partir de 90Hz, la permeabilidad de la aleación Fe-6Si fue superior a la del Fe-3.8Si en todo el intervalo de frecuencias estudiado. A frecuencias por encima de los 300 Hz la permeabilidad de las aleaciones continuó disminuyendo y alcanzó su valor mínimo a 1000 Hz.

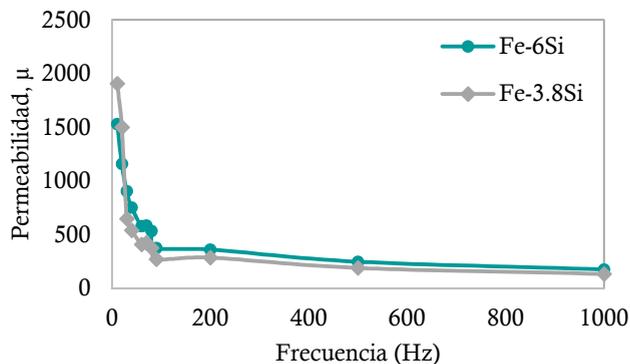


Figura 7.27. Permeabilidad en función de la frecuencia de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si, sinterizadas en hidrógeno a 1350°C-2h y 1350°C-4h, respectivamente

### 7.2.3 Comparación de propiedades magnéticas con aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas de conformado

En la Tabla 7.12 se recogen las propiedades magnéticas de la aleación Fe-6Si sinterizada a 1350°C durante 2 horas en hidrógeno. Estas propiedades se han comparado con las una aleación Fe-6.5Si MIM estándar [42] y una

aleación Fe-6Si obtenida por compactación y sinterización (P/S) [16]. Además, se han incluido las propiedades de una aleación Fe-6.5Si de un estudio MIM reciente [8]. En función de la fuente consultada se dispone de unos datos u otros para el estudio comparativo de propiedades. Como se puede observar, en el presente trabajo se han obtenido propiedades mejoradas con respecto a la aleación obtenida por P/S. La imanación a saturación fue superior, mientras que el campo coercitivo fue menor. En cuanto a la comparativa de propiedades con la aleación MIM estándar, se obtuvieron resultados notablemente superiores con respecto a la permeabilidad. Además, la imanación residual obtenida en este estudio fue menor. En cuanto a la aleación MIM del estudio reciente mencionado, se puede observar que sus propiedades están comprendidas dentro de los intervalos de propiedades obtenidas en dicho estudio. Teniendo en cuenta el mayor contenido en silicio de la aleación MIM, el cual mejora la permeabilidad y disminuye la imanación residual, se ha obtenido una permeabilidad mejorada, puesto que el valor obtenido está comprendido en el intervalo de propiedades de la aleación MIM con mayor contenido en silicio, y próximos al límite superior. Además, la imanación residual fue ligeramente menor. Por el contrario, el campo coercitivo es similar al obtenido en dicho estudio.

Tabla 7.12. Propiedades magnéticas de la aleación Fe-6Si comparadas con las propiedades de aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas

Propiedades magnéticas	Fe-6Si MIM	Fe-6.5Si MIM estándar [42]	Fe-6.5Si MIM [8]	Fe-6Si P/S [16]
Permeabilidad máxima	11278	4000	8000-14000	-
Imanación saturación (T)	1.91	-	-	1.60
Imanación residual (T)	0.3-0.5	0.5	0.3-0.8	-
Campo coercitivo (A/m)	52	24	24-64	58

En la Tabla 7.13 se recogen las propiedades magnéticas en toroides de la aleación Fe-3.8Si sinterizada a 1300°C durante 2 horas, en hidrógeno. Estos datos se han comparado con los de una aleación Fe-3Si obtenida por MIM, una aleación Fe-4Si obtenida por compactación y sinterización

(P/S), y una aleación Fe-4Si obtenida por forjado con tratamiento de recocido. La aleación Fe-3.8Si presentó imanación máxima superior y menor imanación residual que la aleación MIM y la aleación P/S, aunque estas propiedades no mejoraron con respecto al producto forjado, dada la mayor densidad de éste. Sin embargo, no se han obtenido mejoras con respecto a la permeabilidad y el campo coercitivo, para este ciclo térmico. La imanación residual sí ha sido mejorada en el ciclo térmico de 1350°C-2 horas, en el que se obtuvo un valor de 0.96 T.

Tabla 7.13. Propiedades magnéticas de la aleación Fe-3.8Si comparadas con las propiedades de aleaciones Fe-Si obtenidas por otras técnicas

Propiedades magnéticas	Fe-3.8Si MIM	Fe-3Si MIM estándar [7]	Fe-4Si P/S [24]	Fe-4Si Forjado [25]
Permeabilidad máxima	7370	8500	6000	18500
Imanación máxima (T)	1.53	1.45	1.40	1.95
Imanación residual (T)	1.18	1.20	1.20	1.08
Campo coercitivo (A/m)	97	56	72	24

### 7.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos en este capítulo ponen de manifiesto la importancia de la optimización de los parámetros de la sinterización para la mejora de las propiedades finales de las aleaciones magnéticas blandas Fe-Si. Dichos parámetros pueden ajustarse de manera que se optimicen unas propiedades u otras, en función de los requerimientos de la aplicación final. Las leves variaciones en la temperatura y tiempo de sinterización conllevan la modificación de la densidad del material, la microestructura y el contenido en elementos intersticiales. Estas variaciones tienen una fuerte influencia en las propiedades magnéticas de estas aleaciones.

#### *I. Conclusiones relativas a las propiedades mecánicas*

En la optimización de la sinterización de las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si se han obtenido propiedades mecánicas mejoradas con respecto a aleaciones similares obtenidas por otras técnicas de conformado. Además, las propiedades obtenidas fueron próximas a las de un producto forjado.

- La distribución de tamaños de partícula de los materiales de partida tiene una fuerte influencia en las propiedades mecánicas de estas aleaciones. A pesar de que el tamaño medio de partícula de ambas aleaciones fue próximo, las pequeñas diferencias en las distribuciones de tamaños de las mismas dieron lugar a variaciones en la microestructura de los materiales sinterizados. La mayor amplitud de la distribución de tamaños de partícula de la aleación Fe-6Si dio lugar al predominio del mecanismo de crecimiento de grano sobre la densificación del material. Esto resultó en mayor tamaño de grano, menor densificación y mayor tamaño de poro para esta aleación.
- Dado el predominio del mecanismo del crecimiento del tamaño de grano sobre la densificación, la aleación Fe-6Si mostró mayor dependencia de las propiedades mecánicas con la temperatura. Además, debido al mayor tamaño de poro, las propiedades mecánicas en mini probetas mostraron resultados inferiores a los obtenidos en el ensayo normalizado. Por otra parte, la mejor densificación de la aleación Fe-3.8Si dio lugar a propiedades mecánicas estables con respecto a la temperatura de sinterización.

## II. Conclusiones relativas a las propiedades magnéticas

Los parámetros de sinterización afectan en diferente medida a cada una de las propiedades magnéticas, por lo que la maximización de propiedades es un proceso complejo. Para la aleación Fe-6Si, la sinterización a 1400°C proporcionó el menor campo coercitivo, mientras que la mayor permeabilidad se obtuvo en el ciclo de 1350°C-2h. La mejor combinación de imanación máxima e imanación residual se observó en el ciclo de 1300°C-2h. De todos los ciclos empleados, las condiciones de 1350°C-2h proporcionaron resultados intermedios.

En la aleación Fe-3.8Si, el menor campo coercitivo se obtuvo en el ciclo de 1350°C-4h. La sinterización a 1350°C-4h dio lugar a las mayores permeabilidades. La máxima imanación se obtuvo en el ciclo de 1300°C-4h, mientras que la menor imanación residual se obtuvo en el ciclo de 1350°C-2h.

Las dos aleaciones mostraron magnetización a saturación mejorada en el ciclo de 1400°C-2h. Además, la reducción de contaminación por intersticiales tras el tratamiento en hidrógeno puro mejoró la permeabilidad.

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades magnéticas dependen de la densidad del material y del contenido en elementos intersticiales, entre otros. Además, el incremento del tamaño de grano es beneficioso, hasta superar un cierto tamaño, por encima del cual las propiedades se deterioran. Al modificar las condiciones de sinterización, estos parámetros varían en diferente medida, por lo que no se puede establecer una relación directa de cada una de las propiedades con respecto a los parámetros de sinterización empleados. Además, a pesar de la similitud entre las dos aleaciones del estudio, ambos materiales mostraron comportamientos magnéticos opuestos relacionados con la temperatura de sinterización.

De manera generalizada, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las altas temperaturas de sinterización favorecen altos valores de magnetización a saturación. Las bajas densidades perjudican esta propiedad, para ambas aleaciones.
- A temperaturas de trabajo bajas, los materiales muestran mayores diferencias en la magnetización. Al aumentar la temperatura de trabajo, dichas diferencias se minimizan y las aleaciones muestran comportamientos similares, a pesar de las diferencias en la composición y en la densidad del material.
- La permeabilidad de aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si mostró comportamientos inversos con respecto a las condiciones de sinterización. El aumento de la permeabilidad se vio favorecido al aumentar la temperatura, para la aleación Fe-6Si. Por el contrario, la permeabilidad de la aleación Fe-3.8Si mejoró a bajas temperaturas y altos tiempos de sinterización. La imanación máxima e imanación residual presentaron el comportamiento inverso. Estas propiedades mejoraron a bajas temperaturas para la aleación Fe-6Si y mejoraron a altas temperaturas para la aleación Fe-3.8Si.

- La disminución de la contaminación por elementos intersticiales es beneficiosa para la permeabilidad de ambas aleaciones, como mostraron los resultados tras el tratamiento térmico.
- La aleación Fe-6Si mostró un comportamiento más adecuado con respecto a la frecuencia de trabajo que la aleación Fe-3.8Si, dada su mayor resistividad.
- Tras la optimización de los ciclos de sinterización, las aleaciones mostraron propiedades magnéticas mejoradas con respecto a aleaciones similares obtenidas por otras metodologías.
- Dependiendo de los requerimientos de la aplicación final, pueden emplearse diferentes condiciones de sinterización para optimizar las propiedades magnéticas requeridas.

La obtención de componentes mediante moldeo por inyección de metales precisa de una exhaustiva optimización de todas las etapas del proceso. Sin embargo, la tecnología MIM permite una gran variedad de geometrías, sin la necesidad de operaciones secundarias, que frecuentemente, disminuyen la respuesta magnética de los materiales y aumentan los costes de producción. La versatilidad, la reducción de costes y la posibilidad de automatización del proceso, junto con la mejora de las propiedades mecánicas y magnéticas con respecto a otras técnicas de conformado pone de manifiesto la idoneidad de este método para la producción de componentes magnéticos blandos basados en aleaciones Fe-Si.

## REFERENCIAS

1. C. Lall, *Soft magnetism: fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.
2. R. A. MacCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. London [etc.]: Academic Press, 1994.
3. C.-W. Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Courier Corporation, 2013.

4. F. G. Hanejko, H. G. Rutz, and C. G. Oliver, "Effects of processing and materials on soft magnetic performance of powder metallurgy parts," *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, vol. 6, pp. 375–403, 1992.
5. "ThyssenKrupp Metallurgical Products - Powder metals." [Online]. Available:<http://www.thyssenkrupp-metallurgical-products.com/products/powder-metals/>. [Accessed: 15-Mar-2016].
6. "BASF - Información de producto BASF Chemicals EU - Metal injection molding - MIM." [Online]. Available: [http://worldaccount.basf.com/wa/EU/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Subgroup/metal\\_injection\\_molding\\_mim/powder\\_injection\\_molding\\_pim/productgroup\\_top](http://worldaccount.basf.com/wa/EU/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Subgroup/metal_injection_molding_mim/powder_injection_molding_pim/productgroup_top). [Accessed: 15-Mar-2016].
7. "MPIF Standard 35: Materials Standards for Metal Injection Molded Parts." 2007.
8. H. Miura and H. Kang, "Application of metal injection moulding to soft magnetic materials," *Powder Metall.*, vol. 56, no. 1, pp. 38–45, Feb. 2013.
9. S.-J. L. Kang, *Sintering*. Butterworth-Heinemann, 2004.
10. K. M. Bichinho, G. P. Pires, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, and C. R. Wolf, "Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 5, pp. 599–604, Jun. 2005.
11. J. B. P. Soares, J. D. Kim, and G. L. Rempel, "Analysis and Control of the Molecular Weight and Chemical Composition Distributions of Polyolefins Made with Metallocene and Ziegler Natta Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1144–1150, Apr. 1997.
12. A. Shamiri *et al.*, "The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability," *Materials*, vol. 7, no. 7, pp. 5069–5108, Jul. 2014.
13. E. Albizzati and M. Galimberti, "Catalysts for olefins polymerization," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 159–168, May 1998.
14. D. F. Heaney, *Handbook of Metal Injection Molding*. Elsevier, 2012.

15. M. Youseffi, C. S. Wright, and F. M. Jeyacheya, "Effects of silicon addition and process conditions upon  $\alpha$ -phase sintering, sinter hardening, and mechanical properties of Fe-1.5Mo powder," *Powder Metall.*, vol. 45, no. 1, pp. 53–62, Feb. 2002.
16. G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger, H. Wibbeler, and W. Schatt, "Sintering behavior, mechanical and magnetic properties of sintered Fe-Si materials," *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, vol. 20, pp. 287–300, 1984.
17. L. Tian, M. Qin, J. Ma, L. Zhang, and X. Zhang, "High magnetic performance of metal injection-molded pure iron using  $\delta$  phase sintering," *Mater. Lett.*, vol. 121, pp. 145–148, Apr. 2014.
18. J. Ma, M. Qin, L. Zhang, R. Zhang, and X. Qu, "Microstructure and magnetic properties of Fe–50%Ni alloy fabricated by powder injection molding," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 329, pp. 24–29, Mar. 2013.
19. J. Ma *et al.*, "Preparation of high performance sintered soft magnetic alloy by metal injection molding," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 444–448, Mar. 2013.
20. R. Bjørk, V. Tikare, H. L. Frandsen, N. Pryds, and J. Blendell, "The Effect of Particle Size Distributions on the Microstructural Evolution During Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 103–110, Jan. 2013.
21. A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer Science & Business Media, 2010.
22. A. J. Wilkinson and T. B. Britton, "Strains, planes, and EBSD in materials science," *Mater. Today*, vol. 15, no. 9, pp. 366–376, Sep. 2012.
23. J. L. Otegui, *Failure analysis: fundamentals and applications in mechanical components*. Switzerland: Springer International Publishing, 2014.
24. "MPIF Standard 35: Materials Standards for PM Structural Parts." 2009.

25. A. S. for Metals and J. R. Davis, *ASM handbook. 2. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM international, 2009.
26. T. Zhou *et al.*, "Preparation of nanocrystalline Fe-Si alloys and their magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 164, no. 1, pp. 219–224, Nov. 1996.
27. R. K. Roy, A. K. Panda, M. Ghosh, A. Mitra, and R. N. Ghosh, "Effect of annealing treatment on soft magnetic properties of Fe–6.5 wt% Si wide ribbons," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 18, pp. 2865–2870, Sep. 2009.
28. H. Shokrollahi, "The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3374–3387, Oct. 2009.
29. D. Ruiz, T. Ros-Yáñez, L. Vandenbossche, L. Dupré, R. E. Vandenberghe, and Y. Houbaert, "Influence of atomic order on magnetic properties of Fe–Si alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290–291, Part 2, pp. 1423–1426, Apr. 2005.
30. J. H. Yu *et al.*, "The effect of heat treatments and Si contents on B2 ordering reaction in high-silicon steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 307, no. 1–2, pp. 29–34, Jun. 2001.
31. C. C. Lima, M. C. A. da Silva, M. D. C. Sobral, R. E. Coelho, and C. Bolfarini, "Effects of order–disorder reactions on rapidly quenched Fe–6.5%Si alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, Supplement 1, pp. S314–S316, Feb. 2014.
32. B. Viala, J. Degauque, M. Fagot, M. Baricco, E. Ferrara, and F. Fiorillo, "Study of the brittle behaviour of annealed Fe-6.5 wt%Si ribbons produced by planar flow casting," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 212, no. 1, pp. 62–68, Jul. 1996.
33. Robert C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley, 2000.
34. M. Abshinova, "Factors Affecting Magnetic Properties of Fe-Si-Al and Ni-Fe-Mo Alloys," *Procedia Eng.*, vol. 76, pp. 35–44, 2014.

35. G. Bertotti, “Connection between microstructure and magnetic properties of soft magnetic materials,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 20, pp. 2436–2442, Oct. 2008.
36. Q. Zeng, I. Baker, V. McCreary, and Z. Yan, “Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 318, no. 1–2, pp. 28–38, Nov. 2007.
37. M. Yousefi, S. Sharafi, and A. Mehrolhosseiny, “Correlation between structural parameters and magnetic properties of ball milled nanocrystalline Fe–Co–Si powders,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 752–760, Mar. 2014.
38. M. P. C. Kalita, A. Perumal, and A. Srinivasan, “Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> powders prepared by mechanical alloying,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 21, pp. 2780–2783, Nov. 2008.
39. V. Basso and G. Bertotti, “Hysteresis in soft magnetic materials,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 215–216, pp. 1–5, Jun. 2000.
40. L. P. Lefebvre, S. Pelletier, and C. Gélinas, “Effect of electrical resistivity on core losses in soft magnetic iron powder materials,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 176, no. 2–3, pp. L93–L96, Dec. 1997.
41. M. Butt, D. Ali, F. Bashir, and M. Ishtiaq, “Effects of IR Laser Shots on the Surface Hardness and Electrical Resistivity of High-Purity Iron,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 3, pp. 772–779, Mar. 2014.
42. R. M. German, *Powder injection molding: design and applications: user’s guide*. State College, PA: Innovative Materials Solutions, 2003.

# Capítulo 8

---

## Conclusiones

CONCLUSIONES .....	197
CONCLUSIONS .....	200



## CONCLUSIONES

La presente tesis doctoral se sitúa en el contexto de la búsqueda de nuevas alternativas de procesamiento de los materiales magnéticos, para adaptarlos a los nuevos requerimientos de las tecnologías. En dicho contexto, el moldeo por inyección de metales (MIM) representa una alternativa eficiente para la producción de materiales magnéticos blandos base hierro. Esta tecnología permite la obtención de componentes con geometrías complejas, con excelentes acabados superficiales, sin la necesidad de operaciones secundarias y sin limitaciones en el contenido de elementos de aleación. Además, la utilización de MIM en la producción de estas aleaciones permite la mejora de las propiedades mecánicas y magnéticas con respecto a otras técnicas.

Las conclusiones principales obtenidas en este estudio son las siguientes:

- El desarrollo del proceso de moldeo por inyección de metales para las aleaciones magnéticas blandas base hierro de este estudio requiere la optimización de cada una de las etapas del proceso. Las leves diferencias en la distribución de tamaños de partícula, el tamaño medio de partícula y la presencia de aglomerados en los materiales de partida de esta tesis doctoral dan lugar a distintos comportamientos de los feedstocks frente a los procesos de mezclado, inyección, y eliminación del ligante. Los distintos feedstocks presentan diferentes viscosidades y diferencias en la eficiencia de la eliminación del ligante, y por tanto, los materiales finales presentan grados de densificación distintos. Esto ha dado lugar a materiales finales con variaciones en las propiedades mecánicas y magnéticas.
- Los métodos clásicos de análisis de la carga crítica de polvo en el feedstock aportan resultados diferentes para el sistema ligante de este estudio, por lo que es necesario la utilización de diferentes métodos de análisis con el fin de acotar el valor de la carga crítica de manera fiable.
- La velocidad de calentamiento durante la eliminación térmica del sistema ligante tiene una fuerte influencia en las propiedades

magnéticas de las aleaciones Fe-Si. Las velocidades de calentamiento lentas favorecen la mejora de las propiedades mecánicas y magnéticas de estas aleaciones.

- Mediante moldeo por inyección de metales se han obtenido aleaciones Fe-Si con propiedades mecánicas mejoradas con respecto a otras técnicas pulvimetalúrgicas, próximas a las de un producto obtenido por forja.
- Los parámetros de sinterización tienen una fuerte influencia en las propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Si. Dichos parámetros pueden modificarse para optimizar unas u otras, y adaptarlas a los requerimientos de la aplicación final.
- La densidad del material sinterizado, el tamaño de grano y el contenido en elementos intersticiales son los tres principales factores metalúrgicos que influyen en las propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Si. La variación de las propiedades magnéticas con respecto a dichos parámetros es un fenómeno complejo. Las condiciones de sinterización modifican en diferente medida cada uno de estos factores, por lo que no hay unas condiciones de sinterización que maximicen el conjunto de propiedades.
- De forma generalizada, se concluye que el aumento de la densidad y la disminución del contenido en elementos intersticiales mejoran la respuesta magnética del material. El crecimiento del tamaño de grano es beneficioso para algunas propiedades, sin embargo, al sobrepasar cierto límite, otras se deterioran.
- Al aumentar la temperatura de trabajo del material las diferencias en el comportamiento magnético de las aleaciones sinterizadas en diferentes condiciones se minimizan. Al incrementar la temperatura, disminuye la influencia del contenido en elementos intersticiales, la densidad y el tamaño de grano, de forma que el comportamiento magnético de la aleación está definido por la composición del material.

- Las aleaciones Fe-3.8Si y Fe-6Si muestran diferentes tendencias con respecto a la temperatura de sinterización para algunas propiedades magnéticas, como por ejemplo, la permeabilidad.

Como conclusión final, cabe destacar que de las diferentes condiciones estudiadas, la aleación Fe-6Si sinterizada en atmósfera de hidrógeno a 1350°C durante 2 horas mostró la mejor combinación de propiedades mecánicas junto con las mayores permeabilidades. La aleación Fe-3.8Si sinterizada en hidrógeno a 1400°C durante 2 horas proporcionó la mejor combinación de magnetización a saturación e imanación máxima, junto con bajos valores de imanación residual. En base a los resultados obtenidos, la aleación Fe-6Si muestra un comportamiento más adecuado para aplicaciones que requieran una respuesta rápida junto con una buena resistencia mecánica. La aleación Fe-3.8Si muestra un comportamiento más adecuado para aplicaciones en las que prime obtener una respuesta amplificada.

## CONCLUSIONS

The context of this PhD thesis is the search of an alternative processing method of magnetic materials, in order to adapt them to the new requirements of the technology. The Metal Injection Molding process (MIM) represents an effective alternative for producing soft magnetic components. This technology allows obtaining components with complex geometries, with excellent surface finish, without secondary operations and without limits on the alloying elements content. Moreover, the use of MIM in the production of these alloys allows the improvement of the mechanical and magnetic properties, if compared to other techniques.

The main conclusions of this study are described below:

- The development of the Metal Injection Molding process for the iron based soft magnetic alloys of this study requires the optimization of each stage of the process, in order to adapt them to each material's characteristics. The slight differences on the particle size distribution, the average particle size and the presence of agglomerates in the starting materials of this study, result in different behaviour of the feedstocks during mixing, injection molding and debinding processes. The differences of the feedstocks result in different viscosities and dissimilar debinding efficiencies and therefore, the final materials present different relative densities. This leads to materials with different mechanical and magnetic properties.
- The classical methods of analysing the critical powder loading on the feedstocks give rise to different results, for the binder system used in this study. Thus it is necessary to use different analysis methods, in order to limit the critical powder loading in a reliably way.
- The heating rate during thermal debinding has a strong influence on the final properties of the Fe-Si alloys. The slow heating rate improve both mechanical and magnetic properties of these alloys.

- The MIM process enables the production of Fe-Si components with improved mechanical properties with respect to other powder metallurgy routes, close to those obtained by forging.
- The sintering parameters also have a strong influence on the magnetic properties of Fe-Si alloys. These parameters can be modified in order to optimize determined properties, and to adapt the material to the requirements of the final application.
- The final density, the grain size and the interstitial elements content are the three main factors affecting the magnetic properties of the Fe-Si alloys. The variation of these properties with respect to the sintering parameters is a complex phenomenon. The different sintering conditions modify in different way each property, so there is not a specific sintering condition which maximize all the properties.
- Widely, it is concluded that the increase in the final density and the decrease of interstitial elements content enhance the magnetic response of the materials. The grain growth size is beneficial for some properties, however, over a certain grain size some properties deteriorate.
- By increasing the working temperature of the materials, the difference on the magnetic properties of sintered alloys are minimized. The higher working temperature, the slower influence of interstitial elements content, density and grain size. In this way, the magnetic behaviour of the alloys are determined by the composition of the alloy.
- The Fe-3.8Si and Fe-6Si alloys showed inverse magnetic response with respect to the sintering temperature, as in the case of the permeability.

As a final conclusion, from among the different sintering conditions, the Fe-6Si alloy sintered in hydrogen atmosphere, at 1350°C for 2 hours showed the best combination of mechanical properties with the highest permeabilities. The Fe-3.8Si alloy sintered in hydrogen atmosphere at 1400°C for 2 hours provided the best combination of high magnetization

saturation and maximum induction with low residual induction. Based on these results, the Fe-6Si alloy shows a proper performance for applications requiring a fast response with a good mechanical strength. The Fe-3.8Si alloy shows a better behaviour for applications in which an amplified response is required.

# Capítulo 9

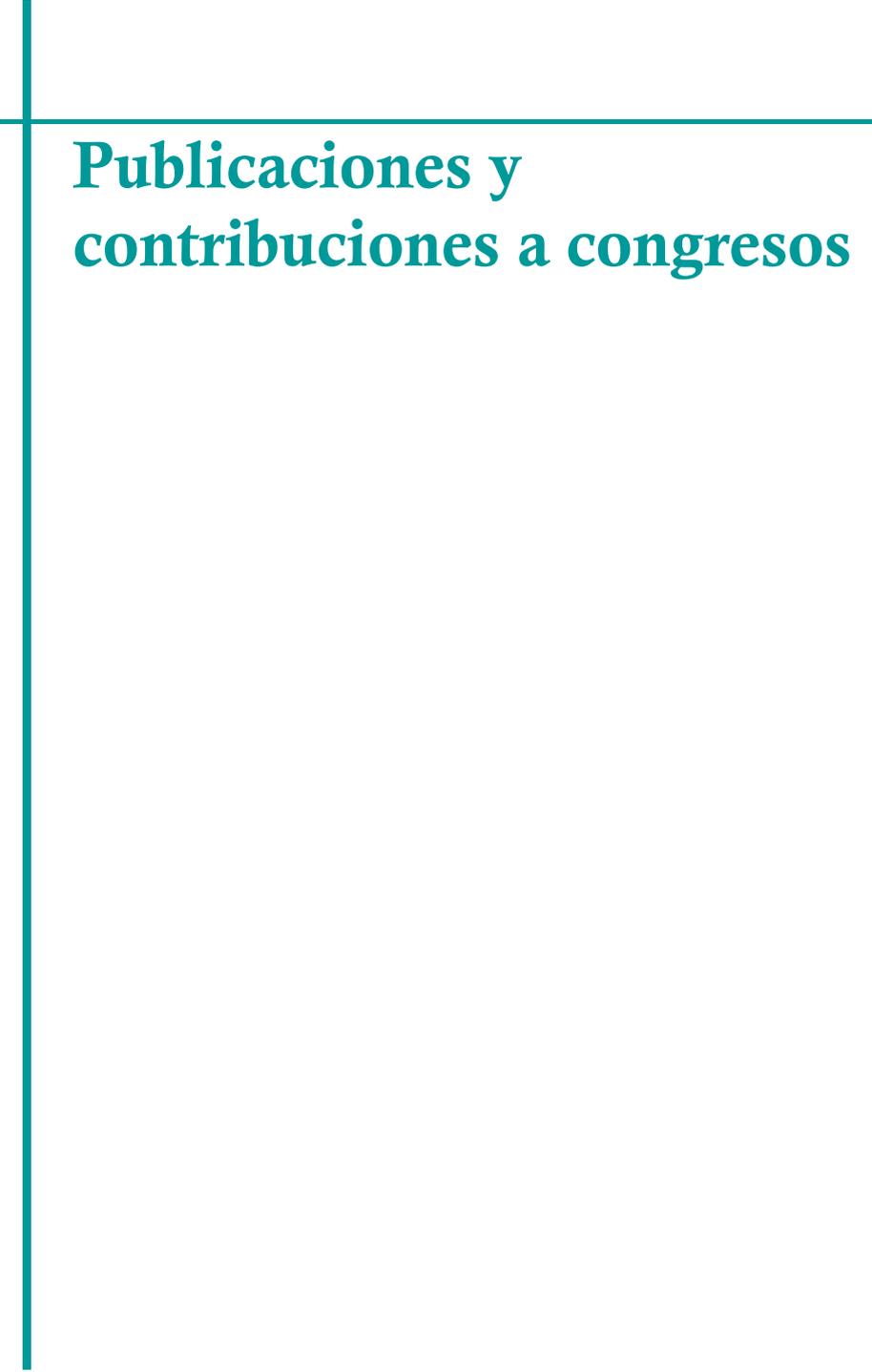
## Líneas futuras



Los resultados y conclusiones obtenidas en la presente tesis doctoral dan lugar al planteamiento de las siguientes líneas futuras de investigación:

- ✓ Optimización de los ciclos de tratamiento térmico y evaluación de su efecto en las propiedades magnéticas. La realización de un tratamiento térmico convencional (800°C en atmósfera de hidrógeno) proporcionó permeabilidades mejoradas en las aleaciones Fe-6Si y Fe-3.8Si. El diseño específico de ciclos de tratamiento térmico para estas aleaciones puede proporcionar propiedades magnéticas superiores.
- ✓ Aplicación de recubrimientos en las piezas sinterizadas. La aplicación de recubrimientos puede proporcionar dos efectos beneficiosos en las piezas finales obtenidas en este trabajo. Por un lado, mejoras en la resistencia a corrosión. Por otro, los recubrimientos pueden disminuir las pérdidas energéticas de los materiales y mejorar su eficiencia.
- ✓ Producción de piezas de las aleaciones MIM de este trabajo para su implementación en el estator de un prototipo de generador a pequeña escala (kW). Para la fabricación del estator a pequeña escala, se precisa el diseño y producción de moldes MIM de geometría específica. A partir de dichos moldes, se pueden obtener las piezas del estator de las aleaciones Fe-Si, las cuales se ensamblan para la obtención del estator completo. Con el estator completo se pueden realizar pruebas de campo y evaluar la eficiencia de los materiales de este trabajo.
- ✓ Optimización de materiales magnéticos compuestos mediante el proceso MIM. En la producción de los materiales magnéticos compuestos, el polvo recubierto con aislantes se conforma mediante compactación y tratamiento térmico o mediante procesos de inyección convencionales. De forma análoga a la optimización de los feedstocks en MIM, se propone optimizar el contenido de polvo de materiales magnéticos compuestos de aleaciones base hierro. El aumento en contenido en polvo puede incrementar las propiedades mecánicas y magnéticas de estos materiales.





# **Publicaciones y contribuciones a congresos**



## PUBLICACIONES EN REVISTAS

<b>Título</b>	<i>Influence of thermal debinding on the final properties of Fe-Si soft magnetic alloys for metal injection molding (MIM)</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón; A. Jiménez-Morales; T. Santos; L. Quintino; J. M. Torralba
<b>Publicación</b>	Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 416: pp342-347 (2016) DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.05.031

### Abstract

Metal injection moulding (MIM) may be used to produce soft magnetic materials with optimal mechanical and magnetic properties. Unlike other techniques, MIM enables the production of complex and small Fe-Si alloy parts with silicon contents greater than 3% by weight. In MIM process development, it is critical to design a proper debinding cycle not only to ensure complete removal of the binder system but also to obtain improved properties in the final part. This work is a preliminary study on the production of Fe-3.8Si soft magnetic parts by MIM using pre-alloyed powders and a non-industrialized binder. Two different heating rates during thermal debinding were used to study their effect on the final properties of the part. The final properties of the sintered parts are related to thermal debinding. It has been demonstrated that the heating rate during thermal debinding has a strong influence on the final properties of Fe-Si soft magnetic alloys.

## CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

<b>Congreso</b>	Congreso Nacional de Materiales (CNM 2014)
<b>Lugar y fecha</b>	Barcelona (España), Junio de 2014
<b>Título</b>	<i>Obtención de materiales magnéticos blandos fabricados por moldeo por inyección (MIM) para el diseño de imanes</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón; A. Jiménez-Morales; T. Santos; L. Quintino; J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral

### Resumen

El Moldeo por Inyección de polvos es una tecnología que cada vez está cobrando más importancia en el procesado de materiales magnéticos blandos. Esto es debido a que mediante esta tecnología se consiguen mayores grados de densificación y por lo tanto, mejores propiedades magnéticas, en comparación con los métodos pulvimetalúrgicos convencionales. Además, esta tecnología permite la producción de piezas finales de forma compleja sin necesidad de operaciones de acabado, lo que se traduce en reducción de costes. El objetivo de este trabajo es la fabricación de materiales magnéticos blandos base hierro mediante Moldeo por Inyección de Metales (MIM), utilizando un sistema ligante no comercial, de composición propia, basado en poliolefinas. Los materiales que se han utilizado han sido tres aleaciones base hierro, Fe-Ni, Fe-Co y Fe-Si. Se han fabricado feedstocks de alta carga de polvo, 63% en volumen, con el fin de obtener el mayor grado de densificación posible, y por lo tanto, poder obtener propiedades magnéticas óptimas. Para comprobar la homogeneidad de los feedstocks se han realizado medidas de densidad y se observó su morfología mediante SEM. Tras la obtención de las piezas en verde, se hizo una primera evaluación de las propiedades magnéticas de las mismas. A continuación se realizaron dos ciclos de debinding diferentes para comprobar cómo afectan a las propiedades finales. Finalmente, se obtuvieron las piezas sinterizadas, y se midieron sus propiedades magnéticas. También se realizó una caracterización metalográfica de las mismas, observando la microestructura por SEM, se obtuvo el grado de densificación y se hicieron ensayos de resistencia a flexión.

---

<b>Congreso</b>	Advanced Technology in Welding and Joining for Heavy, Automotive and Electronics Industries (IIW 2014)
<b>Lugar y fecha</b>	Seúl (Corea), Julio de 2014
<b>Título</b>	<i>Analysis of imperfections in PIM materials using electrical based techniques</i>
<b>Autores</b>	L. Quintino, T. G. Santos, A. Páez-Pavón, J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Abstract</b>	<p>The world's market for PIM parts has annual sales exceeding 30 billion Euros and future expansion of the sector depends directly upon its capability to manufacture high quality parts for applications with more complex mechanical characteristics, such as those for renewable energy, equipment, that require high density and defect free parts. Material homogeneity remains a critical issue in powder injection molding (PIM) because separation of the powder and binder results in defects in metal or ceramic micro parts. Analyzing the morphology of a PIM part with a non-destructive technique in a reliable way will represent a step ahead towards a wider use of the P/M technology. EC testing offers a number of advantages compared to other NDT techniques as it enables detection of surface and subsurface imperfections in contrast to dye penetrant inspection, it can be applied to non-magnetic metallic items in contrast to magnetic flux leakage, it does not require an acoustic couplant as is the case for ultrasonic inspection, and it is more economical, easily applied, and less hazardous than radiography. Measurement of electrical conductivity and magnetic fields is a non-destructive method that has been used in other cases but with potential to give indications about heterogeneities in P/M parts. The present paper analysis the capabilities of different NDT techniques used for detecting defects in welding as Eddy currents and materials morphology as electrical conductivity and magnetic fields for analyzing homogeneity and defects in PIM parts.</p>

---

<b>Congreso</b>	EuroPM 2014 Congress & Exhibition
<b>Lugar y fecha</b>	Salzburgo (Austria), Septiembre de 2014
<b>Título</b>	<i>Development of Fe-based soft magnetic alloys by Metal Injection Molding (MIM)</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón; A. Jiménez-Morales; T. Santos; L. Quintino; J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Abstract</b>	<p>Soft magnetic alloys have suitable properties for being used in applications where high permeability, low coercivity and high saturation induction are required. The goal of the present study is to produce Fe-based soft magnetic parts by metal injection molding (MIM) with optimal magnetic properties using a homemade binder, which is based on polyolefins. Feedstocks with high powder load have been produced with the purpose of obtaining high density parts and, as a consequence, high magnetic properties. Three Fe-based alloys have been used, Fe-Ni, Fe-Si and Fe-Co. The feedstocks have been produced with 63 vol.% of powder load and the binder system consists in polypropylene, paraffin wax and stearic acid. Feedstocks have been characterized by SEM and density measurements. After obtaining the green parts, a first evaluation of the magnetic properties was made. Two different thermal debinding cycles were used to study their effect on final properties. Sintered parts were characterized by SEM, density measurements and tensile strength. Finally, magnetic properties of sintered samples were measured.</p>

---

<b>Congreso</b>	V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia (VCNP 2015)
<b>Lugar y fecha</b>	Girona (España), Julio de 2015
<b>Título</b>	<i>Optimización de feedstock para el proceso de Moldeo por Inyección de Metales (MIM) de materiales magnéticos blandos Fe-Si</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón; A. Jiménez-Morales; J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	<p>Los materiales magnéticos blandos como el Fe-Si se utilizan habitualmente aplicaciones eléctricas y electrónicas. En estas aleaciones, a medida que aumenta el contenido de silicio se mejoran las propiedades magnéticas, pero la dureza y fragilidad también se incrementan, dificultando la producción de estos materiales por métodos convencionales. Sin embargo, mediante MIM se pueden obtener materiales magnéticos blandos de altas prestaciones sin limitaciones en el contenido de silicio. En este trabajo se propone la utilización de la tecnología MIM para producir piezas de geometría compleja con propiedades mecánicas y magnéticas óptimas.</p> <p>En el moldeo por inyección de metales es esencial el desarrollo de feedstocks homogéneos y con adecuada carga de polvo, que permitan obtener piezas libres de defectos y de alto grado de densificación. Por lo tanto, el objetivo de este estudio es la optimización de la carga de polvo de feedstocks de elaboración propia para la obtención de componentes de Fe-3.8Si con propiedades mecánicas y magnéticas óptimas. Para ello, se han preparado diferentes feedstocks variando la relación de polvo y sistema ligante. Para determinar la carga óptima de polvo, los feedstocks se han caracterizado mediante reometría de torque, densidad y SEM. Finalmente, se ha llevado a cabo el proceso MIM completo para el feedstock optimizado y se han caracterizado las piezas obtenidas mediante medidas de densidad y propiedades mecánicas para comprobar la mejora en las propiedades de la aleación Fe-3.8Si.</p>

<b>Congreso</b>	EuroPM 2015 Congress & Exhibition
<b>Lugar y fecha</b>	Reims (Francia), Octubre de 2015
<b>Título</b>	<i>Feedstock optimization for Metal Injection Molding (MIM) of Fe-Si soft magnetic materials</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón; A. Jiménez-Morales; J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Abstract</b>	<p>Fe-Si soft magnetic materials are widely used in electronics and electrical industry. As silicon content is increased, magnetic properties improve. However, hardness and brittleness also increase, and these alloys become difficult to produce by conventional techniques. MIM enables to obtain high performance soft magnetic materials without silicon content limitations.</p> <p>In this work we propose to use the MIM technology to produce complex shapes with optimal mechanical and magnetic properties. It is essential to develop homogeneous feedstocks containing suitable powder loading, which ensures high densification and the absence of defects in all stages of MIM process (injection, debinding and sintering). The goal of this study is to optimize the powder loading of a non-industrialized feedstock in order to obtain Fe-3.8Si soft magnetic alloy with optimal properties. In this work, different feedstocks were produced by varying the powder loading content. To determine the optimal powder loading, the feedstocks were characterized by torque rheometry, density measurements and SEM observation. The whole MIM process was developed for the selected feedstock, and the mechanical properties and densification were measured in order to check the improvement on final properties of the Fe-3.8Si soft magnetic alloy.</p>

---

<b>Congreso</b>	Advances in Materials & Processing Technologies (AMPT 2015)
<b>Lugar y fecha</b>	Leganés (España), Diciembre de 2015
<b>Título</b>	<i>Sintering optimization of Fe-Si soft magnetic materials processed by Metal Injection Molding (MIM)</i>
<b>Autores</b>	A. Páez-Pavón, A. Jiménez-Morales, M. Rodríguez-Arbaizar, E. Carreño-Morelli, J.M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Abstract</b>	<p>Soft magnetic materials are used in a wide variety of electromagnetic devices such as motors, relays and sensors. Over the years the devices are becoming smaller. Therefore, it is essential to produce small parts without compromising the final properties. Metal injection molding (MIM) is a cost-effective technique to produce small and complex soft magnetic parts with optimal mechanical and magnetic performance. These properties can be improved by maximizing the sintered density and by the reduction of impurities content. These factors are strongly related to the sintering parameters. The goal of this study is to determine the influence of the sintering parameters on the final properties of iron-silicon soft magnetic alloys processed by metal injection molding. In this work, two iron-silicon alloys were sintered under different sintering cycles. The effect of the sintering conditions on mechanical and magnetic properties was evaluated.</p>

---

<b>Congreso</b>	Electromagnetic Nondestructive Evaluation (ENDE 2016)
<b>Lugar y fecha</b>	Lisboa (Portugal), Septiembre de 2016
<b>Título</b>	<i>Material characterization using eddy current technique and solid state hall effect sensor</i>
<b>Autores</b>	Patrick L. Inácio, Luís Gonçalo Lourenço Sorger, Luísa Quintino, Alicia Páez-Pavón, José M. Torralba and Telmo G. Santos
<b>Participación</b>	Oral
<b>Abstract</b>	<p>Material characterization has an important role in the various stages of product development, from design, to production, to maintenance. In fact, the development of new products and technologies and the optimization of existing ones can be done better, if the understanding about the correlation between the chemical and physical properties of materials and their structural characteristics improves.</p> <p>Modification of the physical and chemical properties of metals can be performed using solid-state processing technologies, such as, Friction Stir Processing (FSP). FSP leads to an overall improvement of the mechanical properties of the processed material. A consequence of processing is the modification of the electrical conductivity. However, the knowledge about the changes in electrical conductivity related to physical and metallurgical alterations has not been fully exploited from a technological point of view. Powder injection molding (PIM) is an extremely versatile manufacturing technology that enables the production of small components with highly complex geometries from different materials (ceramics and metals). Complex magnetic parts have been made by PIM technology using soft and hard magnetic materials. This technology enables an easier production of higher complexity shapes than the classical approach. Nevertheless, these materials can display heterogeneities which affect their magnetic properties. In fact, studies have shown that parameters like the particle size and geometry and sintering temperature have an effect on the magnetic coercivity and magnetization.</p> <p>Some nondestructive testing (NDT) techniques, based on different phenomena can be used to characterize processed materials and to determine their properties. Electrical conductivity testing can be made using eddy currents (EC) technique.</p>

---

To evaluate the homogeneity, or the variation of properties, along a part produced by PIM technology, probes based on the Hall effect can be used to map the magnetic field intensity along the part.

---



