

Sinterización y pulverización catódica de aleaciones de Fe-Cr

S. A. Sarmiento^{1,*}, J. L. R. Muzart² y P. A. P. Wendhausen²

¹ Departamento de Física, Universidad de Pamplona, Santander del Norte

² UFSC-CTC-Laboratório de Materiais-Bloco "B"-EMC-Campus Universitário-Trindade-Caixa Postal
476-CEP.888040-900-Florianópolis-SC-Brasil

Resumen

A partir de hierro puro y de una aleación maestra de Fe-Cr en estado particulado, fueron preparadas aleaciones de Fe-Cr con contenidos de 0, 13, 18, 23 y 28 % de cromo. Para tal fin, los materiales fueron mezclados, compactados y luego sinterizadas a la temperatura de 1300°C. La microestructura de las aleaciones preparadas fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y, con la microsonda de energía dispersiva de rayos-X (EDX), fue medida su composición de cromo. Se observó un aumento en la densidad de las aleaciones, después de sinterizadas, con el contenido de cromo, como resultado del aumento de la distribución de tamaño de partículas del material a compactar. Del aumento de la densidad de la aleación con el contenido de cromo, también es responsable la disminución de la cantidad de hierro puro en el compactado, debido a que éste, a 1300°C, presenta una estructura austenítica que hace más lenta la difusión de los átomos de la aleación. La medida de la pérdida de masa de las muestras de la aleación, como resultado del proceso de pulverización catódica en una descarga luminescente a 900°C, fue realizada y los resultados comparados con simulaciones hechas utilizando el programa SRIM-2003.20.

Palabras claves: Aleaciones Fe-Cr, producción y caracterización

Abstract

From pure Fe and a Fe-Cr master alloy in a particulated state, alloys of Fe-Cr with 0, 13, 18, 23 and 28 % proportion of Cr were prepared. The precursor materials were mixed, pressed and sinterized at 1300 °C. The microstructure of alloys was characterized by SEM and EDX analysis. This was observed that the density of alloys increases with the Cr proportion. The lost of mass into the alloys was measured and compared with SRIM-2003.20 simulations.

* asarmiento2@hotmail.com

1. Introducción

La fabricación de piezas metálicas y cerámicas a partir del material en estado particulado [1, 2], es una técnica que ha presentado grandes avances en la última década, debido a la gran cantidad de piezas y formas complicadas que pueden producirse. Para la técnica de producción por moldeado por inyección, particularmente, las previsiones auguran un futuro prometedor [4], requiriéndose de sofisticados procesos en el control del moldeado, etapa de remoción de ligante y sinterización, los cuales deben emerger de los laboratorios de investigación.

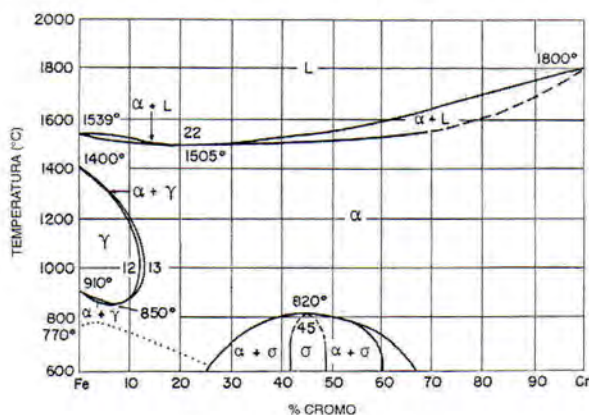


Figura 1. Diagrama de equilibrio Fe-Cr [4].

En el presente trabajo se preparan muestras de aleaciones de Fe-Cr, con diferentes contenidos de cromo, por el método de compactación. En la figura 1, se muestra el diagrama de equilibrio Fe-Cr [4]. En este sistema la fase austenítica (γ : cúbica de caras centradas) está limitada a una faja de temperatura, desde 850°C hasta 1400°C y para máximo 13 % (% en masa) de contenido de cromo a partir del cual, a cualquier temperatura, sólo existirá la fase ferrítica (α : cúbica de cuerpo centrada) del hierro. En temperaturas inferiores a 850°C además de la fase ferrítica, también puede formarse la fase σ [5] para aleaciones con 20 a 70 % de cromo. Como se puede observar en la figura 1, la temperatura de transformación α/γ , que para el hierro es de 910°C [6], disminuye a medida que aumenta el contenido de cromo, hasta un mínimo en 850°C, que corresponde al 8 % de cromo. A partir de este momento mayores contenidos de cromo aumentan la temperatura de transformación α/γ en forma progresiva hasta 1000°C, en un contenido de cromo de 13 %.

Después de sinterizadas, las aleaciones fueron sometidas al proceso de pulverización catódica en una descarga luminescente anormal, siendo evaluado, este proceso, con el programa SRIM-2003.20 [7].

2. Procedimiento experimental

Tabla 1. Características del hierro carbonila serie CL de la BASF⁽⁸⁾

COMPOSICIÓN QUÍMICA		DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO	
Elemento	% (en peso)	Tamaño (μm)	% (en peso)
Fe	> 99,5	5,0	< 10
C	\leq 0,05	10,0	< 50
O	< 0,2	25,0	< 90
N	\leq 0,01		
Ni	< 0,01		
Cr	< 0,015		
Mo	< 0,002		

Tabla 2. Características de la aleación maestra de Fe–Cr serie LCFC-TR-74xD de la E. W Winter Inc. & Co [9].

COMPOSICIÓN QUÍMICA		DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO	
Elemento	% (en peso)	Tamaño (mesh)	% (en peso)
Cr	74,7	–50*	0
C	0,033	–50 +50	0,1
Si	0,45	–60** +325***	96,1
P	0,02	–325	3,8
S	0,002		

*297 mm

**250 mm

***45 mm

Las aleaciones de Fe–Cr fueron preparadas a partir de hierro (en polvo) carbonila serie CL, suministrados por la BASF y de la aleación maestra de Fe–Cr (en polvo) serie LCFC-TR-74xD, suministrada por la E. W Winter Inc & Co. Las características de los materiales son mostradas en las tablas 1 y 2 [8, 9] La fracción de la aleación de Fe–Cr con tamaño de partícula inferior a 45 μm fue seleccionada por tamizado. Las muestras con diferentes contenido de cromo

fueron obtenidas a través de la adición de adecuadas cantidades de la aleación maestra de Fe–Cr a una determinada cantidad de hierro puro, preparándose así, muestras con composiciones de 0, 13, 18, 23 y 28 % de cromo en masa. A las diferentes mezclas de Fe+Fe–Cr fue adicionado 0,6 % de estearato de zinc ($[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2]_2\text{Zn}$), el cual actúa como lubricante y facilita el proceso de extracción de la matriz, de la muestra de compactada.

Los metales en polvo y el estearato de zinc fueron mezclados, durante una hora, en un homogeneizador rotativo en forma de “Y” a una velocidad de 45 rpm. Después de mezclados los materiales particulados, las muestras fueron compactadas a una presión de 400 MPa en una matriz cilíndrica de doble efecto, fabricada en metal duro, con diámetro de 9,5 mm. Las alturas del compactado estuvieron entre 3,5 y 4,5 mm. Terminado el proceso de compactación, se procedió a la remoción del lubricante (el estearato de zinc) a 500°C y a la sinterización de la aleación de Fe–Cr a 1300°C durante 30 y 240 min, respectivamente, en un horno resistivo con cámara de Al_2O_3 . En la cámara del horno se mantuvo una atmósfera controlada con un flujo de hidrógeno a 1 atm de presión, durante las etapas de remoción del lubricante y la sinterización. En la figura 2 se muestra el ciclo térmico utilizado para la remoción del lubricante y la sinterización de la aleación.

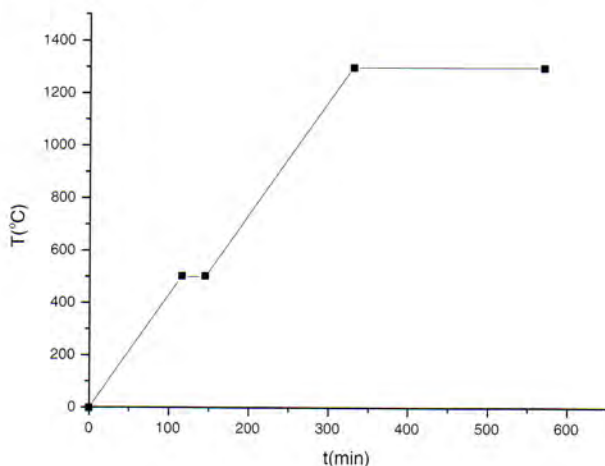


Figura 2. Ciclo térmico realizado para la remoción del lubricante y sinterización de la aleación de Fe–Cr

La superficie de las muestras fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la concentración de cromo, de cada grupo, fue medida con la microsonda de energía dispersiva de rayos-X (EDX). La densidad también

fue determinada, después del proceso de sinterización, a partir de la masa de las muestras, medida con una balanza electrónica con resolución de 0,0001 g, y su respectivo volumen calculado a partir de sus dimensiones geométricas, medidas con un micrómetro. Para este fin se seleccionaron cinco muestras de cada composición.

Las muestras fueron sometidas al proceso de pulverización catódica en el cátodo de una descarga luminescente, durante 15 minutos, en el reactor plásmico descrito en un trabajo anterior [10]. La descarga fue generada con una fuente de corriente continua (CC) pulsada de frecuencia 5 KHz, 700 V de amplitud y una anchura de pulso de 28,33 μ s, necesaria para mantener la temperatura en 900°C. La atmósfera de la descarga fue constituida por 80 % de argón y 20 % de hidrógeno, a una presión de 10 Torr y un flujo de 8 cm³/s. Tanto la atmósfera como la temperatura utilizada son las recomendables para la limpieza de aceros inoxidable [11]. La masa de las muestras fue medida antes y después de sometidas al proceso de pulverización catódica, determinándose la variación relativa de masa de cada una de ellas.

3. Resultados y discusión

3.1. Microestructura y contenido de cromo

La figura 3 muestra la micrografía obtenida por SEM de la muestra con 28 % de cromo, después de sinterizada en el horno eléctrico a 1300°C durante cuatro horas. En la micrografía se puede observar la microestructura de la superficie, compuesta por granos de la fase ferrítica formados durante el proceso de sinterización y poros redondeados que verifican el avanzado estado de sinterización alcanzado. La microestructura es similar para todas las composiciones de cromo preparadas y para el hierro puro.

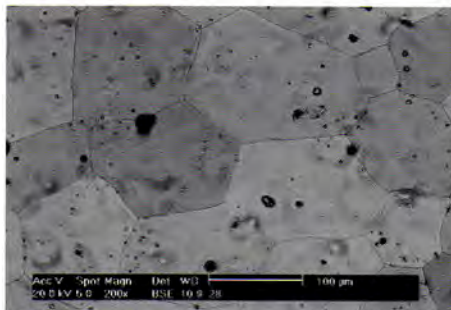


Figura 3. Micrografía obtenida por SEM de la aleación de Fe-Cr con 28 % de cromo.

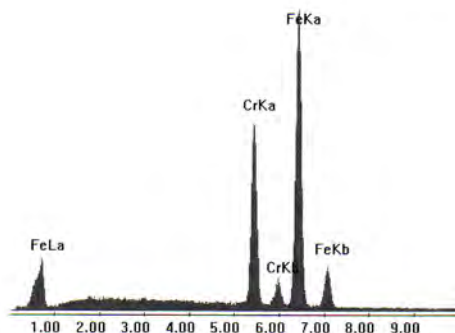


Figura 4. Espectro de EDX de la aleación de Fe–Cr con 28 % de cromo.

En la figura 4, se observa el espectro de EDX de la muestra con 28 % de cromo. Se realizaron medidas en dos posiciones diferentes de la muestra y las respectivas composiciones de cromo son mostradas en la tabla 3. Esta misma tabla, también contiene los valores del contenido de cromo para las demás muestras, medidas en dos posiciones diferentes de su superficie.

Tabla 3. Composición de cromo para cada grupo de aleaciones, obtenidas por EDX, medidas en dos posiciones diferentes de cada muestra.

Posición	% Cr (en masa)			
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
1	14.1	18.9	23.8	28.7
2	13.7	18.5	23.3	28.1

Las composiciones mostradas en la tabla 3 son próximas a las composiciones esperadas, evidenciándose una buena homogeneización de la aleación en todas las composiciones preparadas. Esta buena homogeneización es el resultado de la combinación de los siguientes parámetros:

- La temperatura de sinterización (1300°C) suficientemente alta para activar la difusión de los átomos de la aleación.
- La atmósfera reductora de hidrógeno en la cual se prevé, según el diagrama de Elingham en la temperatura de 1300°C, una reducción eficaz de los óxidos de cromo presentes en las partículas del compactado y, consecuentemente, de la barrera de difusión inherente a ellos.

- Y, finalmente, el tiempo de sinterización suficientemente largo para garantizar una buena homogeneización de los átomos de hierro y cromo en la aleación.

3.2. Densidad

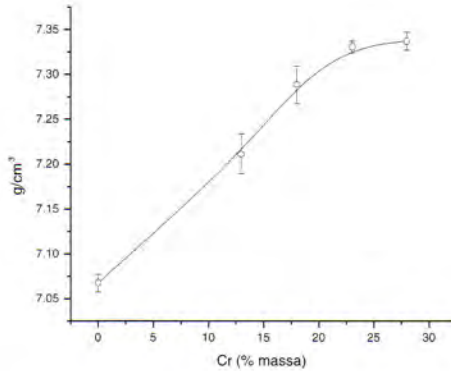


Figura 5. Densidad de las muestras como función del contenido de cromo.

La densidad (g/cm^3) de las muestras después de sinterizadas, es trazada como función del contenido de cromo en la figura 5. El aumento de la densidad se presenta en el mismo sentido del aumento del contenido de cromo de la aleación.

Esto es debido a dos factores fundamentales: El primero es la mayor densificación conseguida, en el compactado, por tenerse una distribución de tamaño de partícula más ancha cuando se aumenta el porcentaje de material más grueso [12]. De hecho, el porcentaje de material más grueso (ver tabla 1 y 2) aumenta con el contenido de la aleación maestra de Fe–Cr, que debe adicionarse, cuando mayor contenido de cromo se desea en la aleación después de sinterizada. El segundo factor, es la menor presencia de la fase austenítica, durante la etapa de sinterización, cuando se aumenta el contenido de cromo en el compactado. O sea, menor cantidad de hierro puro en el compactado, representa menor cantidad de fase austenítica (γ) al comienzo del proceso de sinterización. La difusión del cromo y el hierro en la matriz ferrítica es varios órdenes de magnitud mayor, que en la matriz austenítica [13], y la fase ferrítica se estabiliza a partir del 6% de cromo (ver figura 1), a la temperatura de 1300°C utilizada durante la sinterización de la aleación.

La reducción efectiva de los óxidos de la superficie de las partículas del material metálico, durante la sinterización en la atmósfera reductora de hidróge-

no, también puede deducirse del aumento de la densidad con el contenido de cromo de la muestra (ver figura 5), pues, a pesar de la formación de óxidos ser favorecida en las muestras con mayor contenido de cromo, estos no se presentan en cantidad significativa para dificultar la difusión de los átomos en la aleación.

3.3. Pulverización catódica

Durante la fase de calentamiento, a una rata de $\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura de 900°C y durante el tiempo de permanencia en la misma, las muestras tienen una pérdida de masa debido al bombardeo de los iones y átomos neutros rápidos generados en la atmósfera de $\text{Ar}+\text{H}_2$. Las propiedades reductoras de esta atmósfera contribuyen también a la remoción de óxido e impurezas de la superficie de la muestra [11]. El flujo gaseoso permite la renovación de la atmósfera, conservando su pureza. En la tabla 4 se muestran los resultados de la pérdida de masa, para cada composición de cromo de las aleaciones de Fe-Cr y, para el hierro puro. A pesar del cromo puro presentar un mayor rendimiento en el proceso de pulverización catódica, cuando comparado con el hierro puro [15], en la aleación de Fe-Cr la pérdida de masa es menor con respecto al hierro puro (ver tabla 4). Este efecto fue verificado realizando el cálculo de la rata de pulverización catódica de cada aleación y del hierro puro. Para tal fin, fue utilizado el programa SRIM-2003.20 [7], utilizando los valores medios del contenido de cromo de la tabla 3 y la densidad de cada aleación mostrada en la figura 4. La energía de los iones bombardeando la superficie de las muestras fue estimada en 50 eV, valor que se ajusta a las condiciones experimentales de la descarga utilizada [16, 17]. En la tabla 5 se muestran los valores calculados para la rata de pulverización catódica, de cada elemento en la aleación y, la rata de pérdida total de masa de la aleación por ion incidente, determinada mediante las respectivas masas del hierro y del cromo dadas en unidad de masa atómica (uma): $m_{\text{Fe}}=55,84$ uma y $m_{\text{Cr}}=51,99$ uma.

Tabla 4. Pérdida de masa durante el proceso de pulverización catódica en la descarga luminiscente.

% Cr (% masa)	0	13	18	23	28
Δm (% masa)		-0,01360	-0,01478	-0,01332	-0,01222
Media	-0,02617	-0,01348			

Como se puede observar en la tabla 5, la mayoría de las aleaciones de Fe-Cr

tienen menor tasa de pérdida total de masa por ion incidente, cuando comparadas con el hierro puro. Otro factor, aún no considerado y que aumentaría la tasa de pulverización catódica del hierro puro, es la temperatura a la cual el proceso fue realizado ($900^{\circ}\text{C} \pm 4,0\%$). En esta temperatura el hierro puro se encuentra bien próximo a la región de transformación de la fase ferrítica para la austenítica (de α para γ , ver figura 1) lo cual, de hecho, aumenta su tasa de pulverización catódica. La tasa de pulverización catódica aumenta en la fase austenítica del hierro, comparada con la fase ferrítica, debido a su mayor densidad⁽¹⁸⁾ ($D_{\gamma}=1,0088D_{\alpha}$). Por tanto, en este caso la densidad pasa de 7,0674 del hierro α para 7,6920 g/cm^3 del hierro γ . En el caso de las aleaciones de Fe-Cr en la temperatura y composición de cromo consideradas, estas permanecen siempre en la región ferrítica. Así, utilizando el valor de la densidad del hierro γ en los cálculos con el programa SRIM-2003.20, se obtuvo un valor de 0,2012 átomo/ion para la tasa de pulverización catódica del hierro, con el correspondiente valor de 11,24 uma/ion para la tasa de pérdida de masa. Este valor ya es superior a los calculados para las aleaciones de Fe-Cr de la tabla 5 e indica una mayor pérdida de masa de hierro durante el proceso de pulverización catódica, como fue medido experimentalmente.

Tabla 5. Tasa de pulverización catódica del hierro puro y de las aleaciones de Fe-Cr determinadas con el programa SRIM-2003.20 [7], para iones incidentes de argón con energía de 50 eV.

Parámetro		Muestra (% en masa de cromo)				
		0	13.9	18.7	23.5	28.4
D (g/cm^3)		7,0674	7,2114	7,2883	7,3306	7,3373
RCP* (átomo/ion)	Fe	0,1850	0,1578	0,1524	0,1454	0,1359
	Cr	0	0,0249	0,0338	0,0430	0,0517
RPTM** (uma/ion)		10,33	10,11	10,27	10,35	10,28

*RPC: Tasa de pulverización catódica

**RPTM: Tasa de pérdida total de masa

4. Conclusiones

Fueron preparadas muestras homogéneas de Fe-Cr, con diferentes contenidos de cromo, siguiendo los métodos de la metalurgia de materiales particulados. El aumento de la densidad con el contenido de cromo, observado en las muestras, puede relacionarse con las fases presentes en el sistema Fe-Cr durante

el proceso de sinterización. Después de sometidas al proceso de pulverización catódica, en el cátodo de una descarga luminescente, las muestras de Fe–Cr presentaron una menor pérdida de masa a la observada en el hierro puro. Este hecho concuerda con los cálculos, del mismo proceso, realizados a través del programa SRIM-2003.20.

Referencias

- [1] F. Thümmler, R. Oberacker, *Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, London, 1993.
- [2] R. M. German y A. Bose *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Metal Powder Industries Federation, New Jersey (1997)
- [3] R. M. German y R. G. Cornwall *The International Journal of Powder Metallurgy* **33**(4) 23-27 (1997)
- [4] ASM *Metallography, Structure and Phase Diagrams Metals Handbook*, 8ª edición, V 8, Metals Park, Ohio, USA, (1973)
- [5] E. C. Bain y W. E. Griffiths *Trans. AIME* **75** 116 (1927)
- [6] J. J. Demo *Structure and Constitution of Wrought Stainless Steels*, Handbook of Stainless Steels, D. Peckner (Ed.), Cap. 5, MacGraw Hill, New York (1977)
- [7] J. F. Ziegler y J. P. Biersack *SRIM-2003.20*.
www.hmi.de/people/abromeit/1-1-Production.pdf
- [8] Product Information, Carbonyl Iron Powder CL.
<http://www.powdertechologyinc.com/>
- [9] *Low Carbon Ferro-chromium (LC FeCr)*
<http://www.fwwinter.com/low-carb.html>
- [10] S. A. Sarmiento *Introdução de Nitrogênio em Ligas Sinterizadas de Fe–Cr, Submetidas a Uma Descarga Luminescente Anormal*, Teses, UFSC, Florianópolis, Brasil (2003)
- [11] M. Mafra *Sinterização por Plasma de Ar N₂ do aço Inoxidável 316L Obtido por Moldagem por Injeção*, Dissertação, UFSC, Florianópolis, Brasil (1999)

- [12] R. M. German *Powder Metallurgy Science* 2^a Ed., Metal Powder Federation (1994)
- [13] E. A. Brandes y G. B. Brook *Smithells Metals Reference Book*, Seventh Ed., Great Britain (1992)
- [14] J. Tengzelius, S-E. Grek y C-A. Blände *Limitations and Possibilities in the Utilization of Cr and Mn as Alloy Elements in High Strength Sintered Steels* New Perspectives in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, V 9, 281-301 (1990)
- [15] D. S. Rickerby y A. Matthews *Advanced Surface Coatings. a Handbook of Surface Engineering*, New York (1991)
- [16] B. Chapman *Glow Discharge Processes* John Wiley and Sons, New York (1980)
- [17] R. S. Mason y R. M. Allott *J. Phys. D. Appl. Phys.* **27** 2372 (1994)
- [18] E. C. Calister *Materials Science and Engineering. an Introduction*, John Wiley, 5 edición, New York (1999)