

BC

FD-1315

i

Daniel Rodrigues

Engenheiro Metalurgista, Faculdade de Engenharia Industrial, 1986

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS FeSi
E FeSiP SINTERIZADAS COM AUXÍLIO DE FLUXANTE.**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
USP para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

São Paulo - 1991

AGRADECIMENTOS

A André Tschipstchin pelo apoio e confiança.

A Fernando Landgraf pela oportunidade.

A Gilberto Concílio pelas discussões.

A Maria Aparecida pela voluntariedade.

Aos colegas da Divisão de Metalurgia, Lúcio Salgado, José Gabriel, Flávio Beneduce, João Batista, João Pedro, Eduardo Tanabe, Sérgio Monteiro, Marcelo Cescon, Rogério Machado, Vicente Isabel, e tantos outros que colaboraram com este trabalho.

Ao IPT pelo suporte técnico e financeiro.

A Finep-PADCT pelo suporte financeiro.

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS FeSi
E FeSiP SINTERIZADAS COM AUXÍLIO DE FLUXANTE.**

Resumo

Nesta dissertação apresentam-se resultados relativos a evolução microestrutural de amostras sinterizadas a partir de misturas de pó de ferro ou ferro-fósforo com pó atomizado de liga ferro-30%silício. A temperatura de sinterização foi o principal parâmetro, variando de 880 a 1180 °C.

A utilização de Na₂CO₃ como fluxante foi efetiva no sentido de remover a camada óxida presente na superfície das partículas de FeSi promovendo interdifusão já a partir de 880 °C. Amostras sinterizadas a 1180 °C apresentam microestrutura homogênea.

Resultados de propriedades magnéticas são apresentados. O comportamento magnético em função da frequência de ensaio é o principal aspecto investigado.

**MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF FLUXED FeSi AND FeSiP
SINTERED ALLOYS**

Abstract

The effect of sintering temperature on microstructure of fluxed FeSi and FeSiP sintered alloys produced with pre-mixed powders is the aim of this work. A pre-mix of Fe or FeP with water atomized Fe₃OSi powders was used.

The utilization of Na₂CO₃ to flux the superficial oxides on FeSi particles was efficient to promote interdiffusion already at 880 °C. Fluxed samples sintered at 1180 °C are homogeneous.

Magnetic and electrical properties are presented. The magnetic behaviour versus frequency is the more important aspect investigated.

ÍNDICE

<i>Capa</i>	<i>i</i>
<i>Agradecimentos</i>	<i>ii</i>
<i>Resumo</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Índice</i>	<i>v</i>
<i>Lista de figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de tabelas</i>	<i>xii</i>
Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Magnetismo	1
II.1 - Propriedades Magnéticas	4
II.1.1 - Domínios Magnéticos	4
II.1.2 - Magnetização e Histerese	8
II.2 - Propriedades Magnéticas e Correntes Parasitas	11
Capítulo III - Metalurgia do Pó	14
III.1 - Produção de Pós Metálicos por Atomização a Água	15
III.2 - Mistura e Compactação	16
III.2.1 - Mistura	17
III.2.2 - Compactação	18
III.3 - Sinterização	20
III.3.1 - Sinterização no Estado Sólido	21
III.3.1.1 - Estágio Inicial da Sinterização	21
III.3.1.2 - Estágio Intermediário da Sinterização .	22
III.3.1.3 - Estágio Final da Sinterização	23
III.3.2 - Sinterização com Gradiente Químico	23
III.3.3 - Sinterização com Fase Líquida	25

Capítulo IV - Ligas Sinterizadas FeSi e FeSiP	
IV.1 - Ligas Ferro-Silício Sinterizadas	27
IV.2 - Utilização de Fluxantes em Ligas FeSi	28
IV.3 - Ligas FeSiP	33
IV.4 - Propriedades Magnéticas de Ligas FeSi Sinterizadas ...	34
Capítulo V - Procedimento experimental	38
V.1 - Produção dos Pós	38
V.2 - Mistura e compactação	41
V.3 - Sinterização	41
V.4 - Caracterização	42
V.4.1 - Microestrutural e Física	42
V.4.2 - Análise Química	42
V.4.3 - Propriedades Magnéticas	43
V.4.4 - Medidas de Resistividade Elétrica	45
Capítulo VI - Resultados e Discussão	47
VI.1 - Microestrutura	47
VI.2 - Propriedades Magnéticas	67
VI.3 - Análise Química e Propriedades Mecânicas	78
VI.3.1 - Análise Química	78
VI.3.2 - Propriedades Mecânicas	81
Capítulo VII - Conclusões	82
Referência bibliográficas	83

Lista de Figuras

- Figura II.1** - Representação esquemática de dois domínios magnéticos vizinhos e antiparalelos⁽²⁾.
- Figura II.2** - Efeito de uma campo magnético externo H no alargamento dos domínios magnéticos a ele paralelos.
- Figura II.3** - Representação de parede de domínio vencendo barreira de energia devido a ação de campo magnético externo ⁽²⁾.
- Figura II.4** - Ilustração da técnica Bitter para observação de domínios magnéticos ⁽²⁾.
- Figura II.5** - Material magnético submetido ao campo H produzido no interior de uma bobina ⁽²⁾.
- Figura II.6** - Curva de magnetização esquemática.
- Figura II.7** - Curva de histerese esquemática.
- Figura II.8** - Microcorrentes parasitas agindo na parede de domínio no sentido de criar campo contrário H_{ec} ao aplicado ⁽²⁾.
-
- Figura III.1** - Fluxograma de processamento de materiais por metalurgia do pó ⁽¹⁷⁾.
- Figura III.2** - Esquema de aparato para atomização a água⁽¹⁸⁾.
- Figura III.3** - Movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação ⁽¹⁷⁾.
- Figura III.4** - Seqüência do processo de compactação ⁽¹⁷⁾.
- Figura III.5** - Classificações quanto a sinterização.
- Figura III.6** - Pescoço sendo formado entre duas partículas durante o processo de sinterização ⁽¹²⁾.
- Figura III.7** - Seção polida de fios de cobre intercalados com fios de níquel sinterizados por 50 min. a 1070 °C numa atmosfera de He. Micro-porosidades no cobre devido a efeito Kirkendall. Aumento de 100X⁽¹⁸⁾.

Figura IV.1 - Fluxograma apresentando as possibilidades relativas ao processamento de ligas FeSi sinterizadas⁽⁸⁾.

Figura IV.2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Si.

Figura IV.3 - Diagrama de equilíbrio Na₂O - SiO₂.

Figura IV.4 - Diagrama de equilíbrio Fe-P.

Figura IV.5 - Propriedades mecânicas em função do teor de silício para amostras de Fe-Si-0,45P sinterizadas por uma hora a 1100°C (12).

Figura IV.6 - Efeito do teor de silício na constante de anisotropia (K_1), na indução de saturação (B_S), na resistividade elétrica e no alongamento⁽²⁾.

Figura IV.7 - Indução magnética a 800 A/m (B_{10}) em função da frequência de ensaio⁽⁷⁾.

Figura IV.8 - Curvas de magnetização para amostras Fe-3%Si. Duas frequências de ensaio, 60 e 600 Hz. Comparação entre material sinterizado (densidade = 7,1 g/cm³) e trabalhado⁽⁷⁾.

Figura IV.9 - Permeabilidade magnética máxima em função do teor de silício para três temperaturas diferentes (4).

Figura V.1 - Micrografias eletrônicas dos pós utilizados: a) pó de ferro atomizado (Ancor 1000B-Hoeganaes); b) pó de Fe 0,45% de P (Ancor 45P-Hoeganaes); pó de Fe 30%Si atomizado (Lote 6-IPT).

Figura V.2 - Traçador de curvas de histerese: diagrama eletrônico⁽²⁴⁾.

Figura V.3 - Suporte para medida de resistividade elétrica em anéis seccionados

Figura VI.1 - Micrografia óptica da liga Fe-1,5%Si sinterizada a 1180 °C por 3,0 horas em hidrogênio. Não foi introduzido fluxante. Observa-se matriz de Fe com partículas intactas de Fe₃Si.

Figura VI.2 - Micrografia eletrônica com perfil de Si para mesma amostra da figura VI.1. Não houve interdifusão.

Figura VI.3 - Micrografia óptica de liga Fe-1,5%Si-0,45% sinterizada a 1180 °C por 3,0 horas em hidrogênio. Não houve adição de fluxante. As partículas de Fe₃Si permanecem intactas.

Figura VI.4 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 880 °C.

Figura VI.5 - Micrografia óptica para liga FeSi sinterizada a 940 °C.

Figura VI.6 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1000 °C.

Figura VI.7 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1060 °C.

Figura VI.8 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1120 °C.

Figura VI.9 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1180 °C.

Figura VI.10 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 880 °C.

Figura VI.11 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 940 °C.

Figura VI.12 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1000 °C.

Figura VI.13 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1060 °C.

Figura VI.14 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1120 °C.

Figura VI.15 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1180 °C.

Figura VI.16 - Teor de carbono em função da temperatura de sinterização para amostras FeSi e FeSiP fluxadas.

Figura VI.17 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 880 °C.

Figura VI.18 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 940 °C.

Figura VI.19 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1000 °C.

Figura VI.20 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1060 °C.

Figura VI.21 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1120 °C.

Figura VI.22 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1180 °C.

Figura VI.23 - Fractografia da amostra FeSiP fluxada e sinterizada a 880 °C. Perfil de Si. Constata-se partícula não dissolvida.

Figura VI.24 - Fractografia da amostra FeSiP fluxada e sinterizada a 1180 °C. Dissolução completa.

Figura VI.25 - Micrografia eletrônica de amostra FeSiP sinterizada a 1180 °C. Perfil de Si evidenciando presença de silicato no superfície da partícula originalmente de Fe₃₀Si.

Figura VI.26 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 880 °C. Campo escuro.

Figura VI.27 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 940 °C. Campo escuro.

Figura VI.28 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1000 °C. Campo escuro.

Figura VI.29 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1060 °C. Campo escuro.

Figura VI.30 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1120 °C. Campo escuro.

Figura VI.31 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1180 °C. Campo escuro.

Figura VI.32 - Coercividade em função da temperatura de sinterização para liga FeSi. Indução de 1,0 T. Frequência de 0 (DC) a 60Hz.

Figura VI.33 - Coercividade em função da temperatura de sinterização para liga FeSiP. Indução de 1,0 T. Frequência de 0 (DC) a 60 HZ.

Figura VI.34 - Coercividade em função da frequência para liga FeSi. Indução de 1,0 T. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C

Figura VI.35 - Coercividade em função da frequência para liga FeSiP. Indução de 1,0 T. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

Figura VI.36 - Curvas de histerese para liga FeSiP sinterizada a 1000 °C. Frequências de 6, 30 e 60 Hz.

Figura VI.37 - Curvas de magnetização comparando resultados da amostra Pf1120 e resultados da referência 7.

Figura VI.38 - Indução a 800 A/m (B_{10}) em função da frequência para liga FeSi. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

Figura VI.39 - Indução a 800 A/m em função da frequência para liga FeSiP. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

Figura VI.40 - Permeabilidade máxima em função da frequência para liga FeSi. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

Figura VI.41 - Permeabilidade máxima em função da frequência para liga FeSiP. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

Figura VI.42 - Coercividade em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60Hz e DC.

Figura VI.43 - Permeabilidade máxima em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60 e 100 Hz.

Figura VI.44 - Indução a 800 A/m (B_{10}) em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60 e 100 Hz.

Lista de tabelas

Tabela IV.1 - Características e propriedades mecânicas de Ligas Fe-3%Si sinterizadas em hidrogênio ou argônio (10).

Tabela V.1 - Composição química dos pós utilizados.

Tabela V.2 - Percentual em massa de cada um dos pós da mistura.

Tabela VI.1 - Identificação e densidades das amostras investigadas.

Tabela VI.2 - Coercividade em função da frequência e da temperatura de sinterização.

Tabela VI.3 - Permeabilidade magnética máxima em função da temperatura de sinterização para várias frequências (0,6, 6, 30, 60 e 100Hz).

Tabela VI.4 - Indução a 800 A/m ($B_{(10)}$) em função da temperatura de sinterização para várias frequências (0,6, 6, 30, 60 e 100Hz).

Tabela VI.5 - Propriedades magnéticas AC, 60Hz, em função da resistividade elétrica.

Tabela VI.6 - Composição química das amostras de FeSi e FeSiP sinterizadas entre 880 e 1180 °C.

Tabela VI.7 - Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas a metalurgia do pó tem se tornado de extrema importância na produção de materiais magnéticos de um modo geral. No caso de materiais magneticamente moles, onde incluem-se as ligas FeSi, do total produzido 40% o são por metalurgia do pó (1), incluindo aqui as ferritas cerâmicas.

Diferentemente das ligas sinterizadas, chapas laminadas de FeSi (Aço-Silício) com teores que vão de 1,0 a 3,0% em massa de silício vem sendo investigadas de longa data (2). Chapas estampadas podem ser "empacotadas" configurando núcleos ferromagnéticos. Para núcleos de pequeno porte, genericamente utilizados em relés, esta solução apresenta-se como anti-econômica comparada à conformação por microfusão ou por metalurgia do pó (M/P).

Para aplicações em corrente alternada o pacote de chapas tem como vantagem adicional o isolamento elétrico artificialmente criado entre as chapas, que minimiza os efeitos das correntes parasitas reduzindo perdas (2). Em peças sinterizadas e microfundidas a redução das perdas pode ser alcançada com o aumento da resistividade elétrica associado à utilização de teores de silício mais elevados. Chapas com teores de Si superiores a 3,0% são de difícil conformação.

No caso de peças sinterizadas há a possibilidade adicional de utilizar a porosidade como elemento elevador da resistividade elétrica (1,3).

Vários são os artigos publicados (4,5,6,7,8,9) enfocando o processamento de ligas FeSi sinterizadas. Normalmente parte-se de pré-misturas de ferro mais portador de silício, já que pós de pré-liga apresentam baixíssima compressibilidade (8,9). Os portadores de Si geralmente são pós, atomizados, de ligas Fe-xSi onde x varia de 17,0 a 80,0% em massa de Si.

Partindo-se de pré-misturas há o compromisso de se atingir homogeneidade química na sinterização. Pelo fato dos portadores de silício serem atomizados, geralmente a água, há a formação de uma camada óxida (óxidos de silício e ferro) superficialmente às partículas (10). Esta camada constitui uma barreira para difusão, principalmente no estado sólido. É portanto comum sinterizar estas ligas em temperaturas nas quais se produza fase líquida, proveniente do portador, que fluxando ou dissolvendo as camadas óxidas possibilita interdifusão. As temperaturas onde isto ocorre são superiores a 1200 °C. Sinterizações nestas temperaturas tem custo elevado, ligado ao custo do equipamento, custo da energia elétrica, e baixa produtividade (fornos descontínuos).

Uma possibilidade de atingir-se homogeneidade em baixas temperaturas é a introdução de fase líquida sintética (10). Isto poderia ser obtido com a utilização de carbonatos de metais alcalinos. Estes carbonatos, após decomposição durante a sinterização, reagiriam com as camadas óxidas produzindo compostos de baixo ponto de fusão (silicatos). Estes compostos fluxariam os óxidos permitindo interdifusão.

No caso específico da adição de carbonato de sódio numa mistura Fe + Fe-xSi, o óxido de sódio (produto da decomposição do carbonato) formaria com a sílica, que reveste as partículas de Fe-xSi, um silicato ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) cujo ponto de fusão é 874°C. A partir desta temperatura a interdifusão do Si no Fe, e vice-versa, não sofreria mais a interferência de barreiras óxidas.

Outra possibilidade no sentido de otimizar a interdifusão também é sugerida por Lund (11,12). Trata-se da ferritização (estabilização da estrutura CCC) do Fe durante a sinterização, contando com a mais alta difusividade do Si numa estrutura CCC. Isto poderia ser obtido

com a introdução do fósforo (ferritizante), que se difundiria rapidamente no Fe-gama transformando-o total ou parcialmente em ferro-alfa, facilitando a posterior difusão do silício.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da utilização de FeP e adição de carbonato de sódio na evolução microestrutural e nas propriedades elétricas e magnéticas de ligas FeSi e FeSiP.

A utilização de 0,4% em massa de Na_2CO_3 mostrou-se eficiente na remoção da camada oxidada. A utilização de FeP como solvente (matriz) em ligas fluxadas promoveu homogeneização em temperaturas inferiores àquelas observadas quando utiliza-se Fe como solvente.

A literatura não apresenta resultados de propriedades magnéticas de materiais fluxados. Devido à presença de partículas de silicato, deve-se esperar um efeito negativo no sentido de reduzir permeabilidade magnética e aumentar coercividade^(1,2). No entanto este efeito pode não ser muito intenso se considerarmos que os resíduos (silicatos) presentes nas ligas fluxadas são grosseiros e a interação destes com paredes de domínio magnético em movimento deve ser pequena.

A principal variável investigada foi a temperatura de sinterização. Serão apresentados resultados sobre o efeito desta na interdifusão e as conseqüências da interdifusão na resistividade elétrica e parâmetros magnéticos como permeabilidade e coercividade.

Especial atenção foi dada ao comportamento magnético quando a frequência de excitação é variável. Para altas frequências o papel da resistividade elétrica é fundamental no sentido de limitar o efeito deletério das correntes parasitas^(2,13). Propriedades magnéticas a 60Hz para ligas FeSiP sinterizadas a 1120 °C são comparáveis àquelas apresentadas por Itoh⁽⁷⁾ para ligas $\text{Fe}_{3,0}\text{Si}$ sinterizadas a 1300 °C.

CAPÍTULO II - MAGNETISMO

Neste capítulo serão abordados aspectos fundamentais mínimos do magnetismo que permitam traçar uma correlação entre propriedades magnéticas e microestrutura. Esta correlação tem por base a existência dos domínios magnéticos.

II.1 - Propriedades Magnéticas

Existem vários textos (2,13,14,15,16) enfocando propriedades magnéticas do ponto de vista do material, ou seja, como um determinado material responderia quando sujeito a um campo magnético externo.

II.1.1 - Domínios Magnéticos (2)

A estrutura básica de um material ferromagnético é o chamado domínio magnético, que é uma porção (volume) de um material ferromagnético na qual os momentos magnéticos atômicos encontram-se alinhados.

Momento magnético atômico é resultado da somatória do momento magnético criado pelo movimento de elétrons ao redor do núcleo atômico (momento magnético angular) e do momento resultante da rotação dos elétrons (momento magnético de spin). Este último é de maior importância para os fenômenos ferromagnéticos.

Simplificadamente considera-se o elétron como sendo uma esfera cuja concentração de carga elétrica é superficial. A rotação desta esfera produzirá um campo magnético da mesma forma que uma espira de cobre quando percorrida por uma corrente elétrica.

Num material magnético a interação entre os átomos vizinhos resulta no alinhamento de seus momentos magnéticos. A região na qual os momentos magnéticos são paralelos é denominada de domínio magnético.

A interação que promove alinhamento dos momentos magnéticos de átomos vizinhos é resultado da força de troca (exchange force) (2). Não entraremos aqui em detalhes quanto às origens desta força.

A magnetização é um fenômeno cristalograficamente anisotrópico. Os referidos momentos magnéticos alinham-se segundo direções cristalográficas preferenciais. Existem portanto direções cristalinas de fácil magnetização, ou seja direções nas quais o momento magnético resultante tem condições energeticamente favoráveis para alinhar-se. No caso do Fe-alfa as direções (100) são as de fácil magnetização.

A figura II.1 apresenta esquematicamente dois domínios magnéticos antiparalelos. Como pode-se observar a interface entre os domínios possui uma espessura definida. Esta interface é denominada parede de domínio.

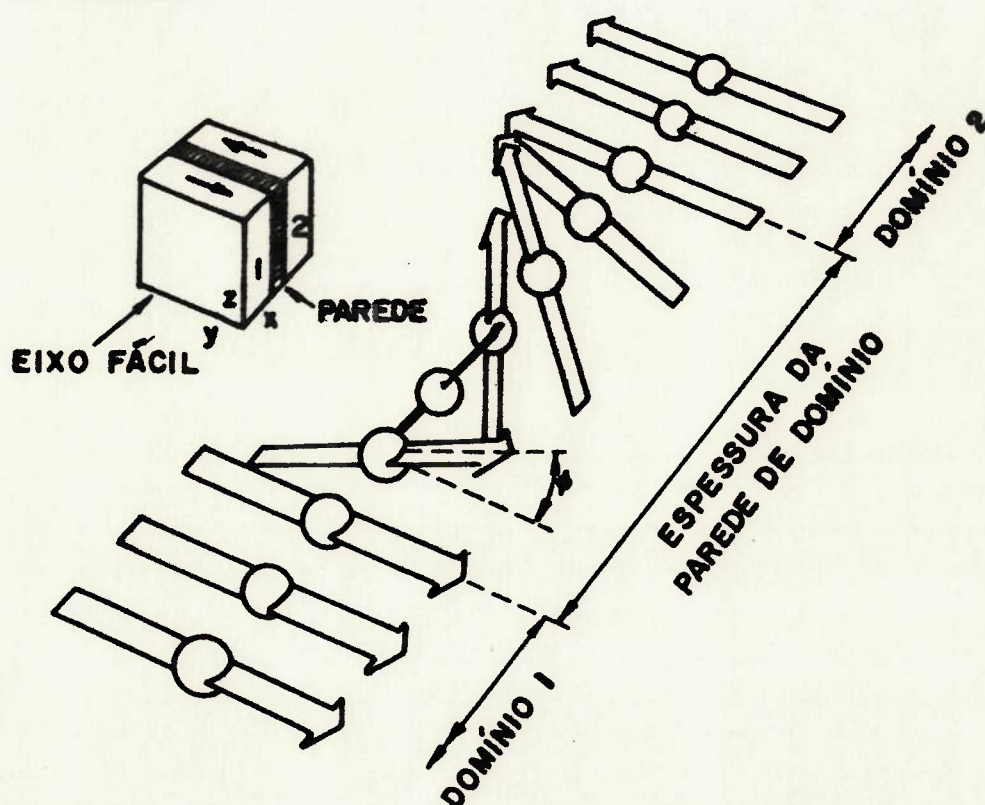


Figura II.1 - Representação esquemática de dois domínios magnéticos vizinhos e antiparalelos (2).

No interior da parede de domínio existem momentos magnéticos em posições energeticamente desfavoráveis (fora das direções fáceis). No entanto se não houvesse parede os átomos vizinhos com momentos antiparalelos teriam que se opor à mencionada força que age no sentido de alinhar estes momentos magnéticos. Fato é que colocar átomos vizinhos com momentos antiparalelos é ainda energeticamente mais desfavorável que vencer a anisotropia cristalina. Portanto a mudança gradual das direções dos momentos magnéticos, que é o que define a parede, é uma condição energeticamente favorável.

Mais importante que a existência da parede de domínio é a sua mobilidade quando imersa num campo magnético externo. A figura II.2 ilustra o alargamento do domínio paralelo ao campo aplicado as custas do estreitamento do domínio vizinho antiparalelo. Isto pode ser entendido como uma reorientação dos momentos magnéticos dos átomos da parede em função (alinhando-se) do campo aplicado. Tudo se passa como a parede se movesse.

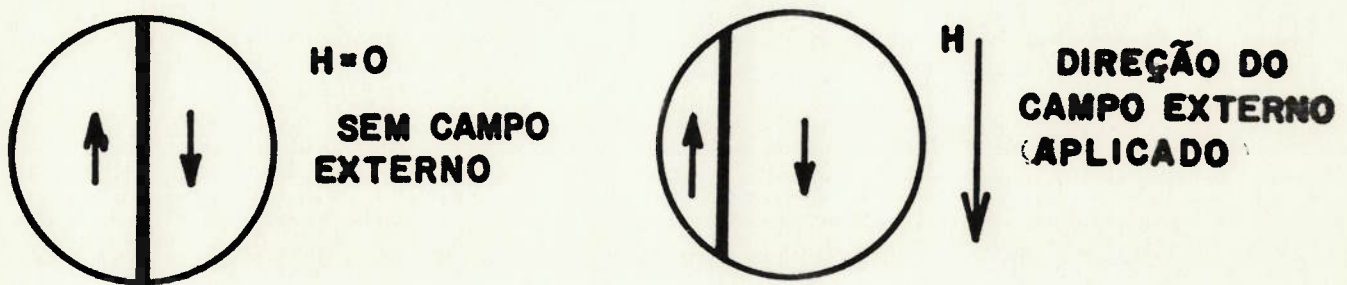


Figura II.2 - Efeito de uma campo magnético externo H no alargamento dos domínios magnéticos a ele paralelos.

As paredes de domínio estão para as propriedades magnéticas assim como as discordâncias estão para as propriedades mecânicas.

Raciocinemos do seguinte modo: um determinado material quando sujeito a uma tensão oferece dificuldades para a movimentação de discordâncias. Esta movimentação de discordâncias é função da tensão aplicada. Da mesma forma as paredes de domínio irão movimentar-se quando sujeitas a um campo magnético externo. Quanto maior esta mobilidade, maior será a permeabilidade magnética, ou seja, maiores serão os campos induzidos para um mesmo campo aplicado. Em muitos casos os obstáculos para movimentação de discordâncias são os mesmos que se apresentam no caso de paredes de domínio. Precipitados, contornos de grão, porosidade, tensões internas, etc., são exemplos destes obstáculos.

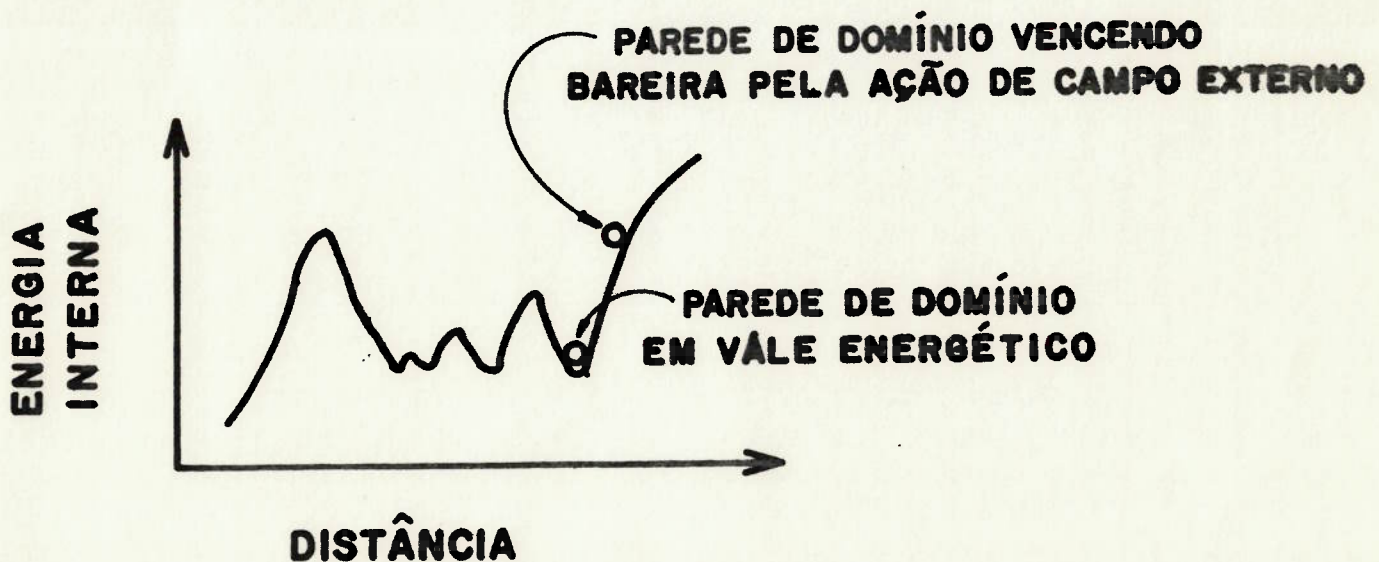


Figura II.3 - Representação de parede de domínio vencendo barreira de energia devido a ação de campo magnético externo ⁽²⁾.

Estes obstáculos podem ser representados por picos de energia (figura II.3), que devem ser vencidos pelas paredes de domínio quando do processo de magnetização. A posição da parede de domínio é que definirá a reversibilidade do processo. Se o campo aplicado for suficientemente forte para vencer o primeiro pico de energia o processo de magnetização passa a ser irreversível.

Domínios magnéticos podem ser observados utilizando-se técnicas metalográficas adequadas. Uma destas técnicas é a técnica Bitter ilustrada na figura II.4. Um colóide com finas partículas ferromagnéticas em suspensão (Fe_3O_4) é colocada na superfície polida das amostras. Estas partículas irão depositar-se na região da parede de domínio pela atração criada pelos momentos magnéticos fora do plano polido (vide figura II.1). As paredes de domínios serão portanto linhas escuras quando observadas em microscópio ótico.

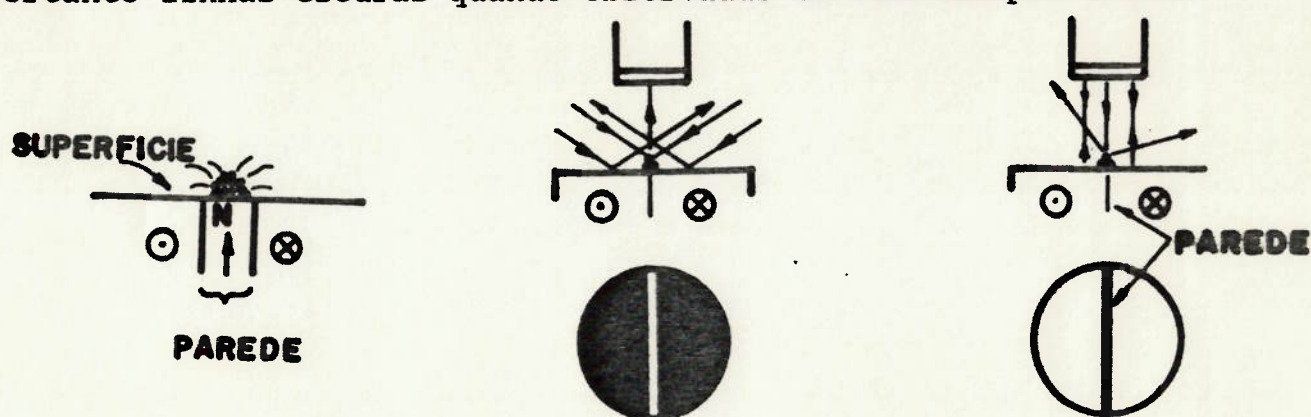


Figura II.4 - Ilustração da técnica Bitter para observação de domínios magnéticos ⁽²⁾.

II.1.2 - Magnetização e histerese (2,14,15,16)

Uma bobina de N espiras percorrida por uma corrente contínua I (A) produzirá em seu interior um campo magnético $H = NI/l$, onde l é o comprimento da bobina (Figura II.5).

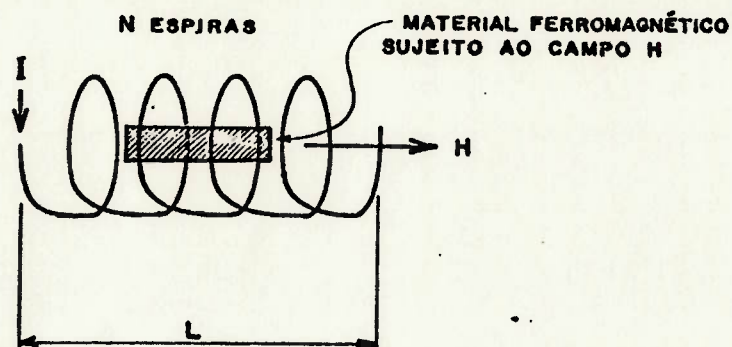


Figura II.5 - Material magnético submetido ao campo H produzido no interior de uma bobina ⁽²⁾.

Como vimos este campo H movimentará paredes de domínio transformando regiões segundo a sua orientação. Esta magnetização M é, em materiais magneticamente moles, muitas vezes maior que o campo H que a originou. Neste caso o material magnético (mole) é um amplificador de campo e por isso extensivamente utilizado em máquinas elétricas.

A soma de H com M resulta na indução magnética segundo a relação:

$$B = H + 4 M$$

B geralmente é apresentado em Gauss (G), H em A/m (ou Oe) e M em emu/cm³. Lembrando que 10000G = 1 Tesla (T), 79,6 A/m = 1 Oersted (Oe), e emu = ergs/Oe.cm³.

Em um gráfico de B contra H teremos uma curva como a apresentada na figura II.6. Esta curva é denominada de curva de magnetização virgem. Podemos dividi-la em três regiões distintas:

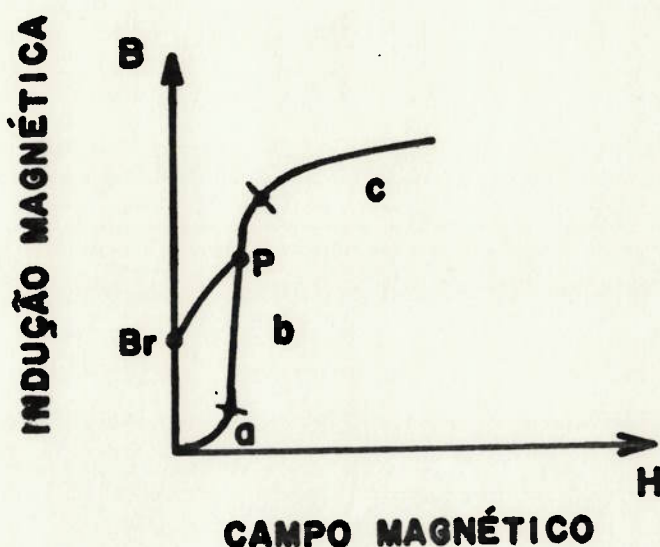


Figura II.6 - Curva de magnetização esquemática.

A região a, região de movimento reversível de paredes de domínio. O campo aplicado não é suficiente para permitir que as paredes de domínio ultrapassem os primeiros picos de energia (figura II.3). Zerando-se a corrente as paredes retornam para a posição de origem e a curva de magnetização retornará pelo mesmo "caminho".

Na região b temos movimento irreversível de paredes de domínio. Zerando-se por exemplo a corrente no ponto P (Figura II.6) a indução voltará para um valor remanente B_r , não retornando para zero.

A região c é caracterizada por rotações de domínios. Todas as paredes que podiam ser movimentadas o foram. O alinhamento em relação ao campo externo é então realizado por rotação.

Tendo como base a curva de magnetização podemos definir como sendo permeabilidade magnética a razão entre B e H em cada ponto da curva. Permeabilidade magnética máxima é o valor máximo desta razão. Quanto maior a permeabilidade menor será o campo H (menor I) necessário para atingir-se uma determinada indução B.

Invertendo-se a corrente até um valor de H igual a zero e a partir daí aumentando-se I para valores negativos até um máximo, retornando-se posteriormente ao ponto de partida, teremos então a chamada curva de histerese (figura II.7). Nesta figura encontram-se representados os valores da indução remanente B_r , campo coercivo H_c , indução máxima B_{max} e campo máximo H_{max} .

O parâmetro coercividade é tão importante quanto a permeabilidade e representa o campo necessário (no sentido oposto ao campo magnetizante) para levar a indução a zero. Um material magneticamente mole deve ter a menor coercividade possível, ou seja uma curva de histerese "magra".

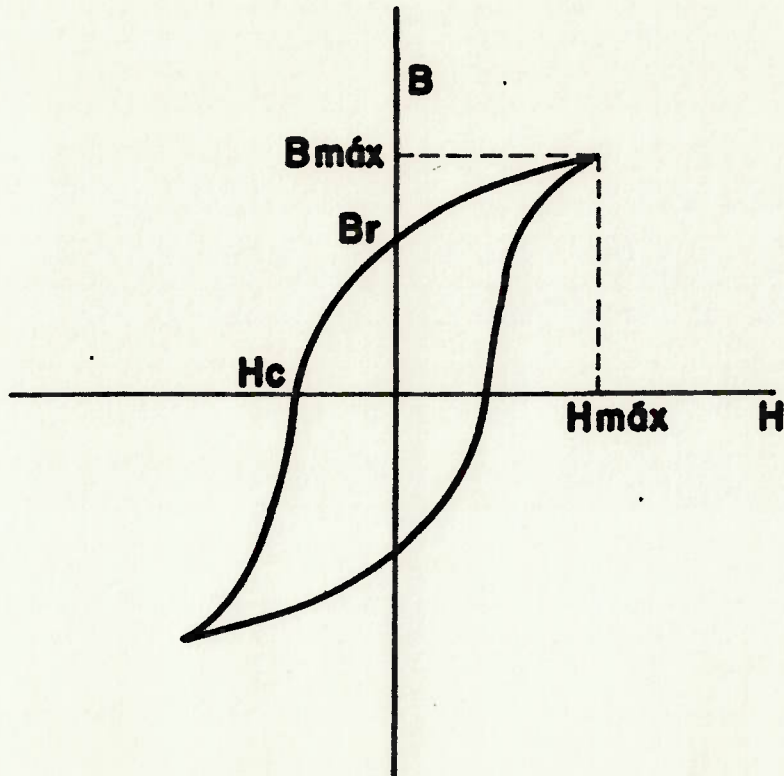


Figura II.7 - Curva de histerese esquemática.

II.2 - Propriedades Magnéticas e Correntes Parasitas (2,13)

Vimos que a facilidade em se magnetizar e desmagnetizar um determinado material está ligada à mobilidade das paredes de domínio. Esta mobilidade também está relacionada com o tipo de campo magnetizante, "campo alternado" ou "campo contínuo", ou seja, campos criados por correntes alternadas (AC) ou contínuas (DC) respectivamente.

Com a movimentação das paredes de domínio temos uma variação de fluxo magnético localizado. Toda variação de fluxo está associada a uma diferença de potencial elétrico que por sua vez está associada a

uma corrente elétrica. Segundo a Lei de Lenz esta corrente será de tal forma a produzir um campo (ou fluxo) magnético de direção oposta ao que lhe deu origem. Estas correntes são denominadas de microcorrentes parasitas ("micro eddy currents")⁽²⁾. A figura II.8 esquematiza as microcorrentes parasitas (ao redor do percurso de uma parede de domínio) e o campo magnético H_{ec} devido a elas. Simplificadamente podemos imaginar que o movimento da parede tenderá a ser "freado" pela ação deste campo contrário (H_{ec}).

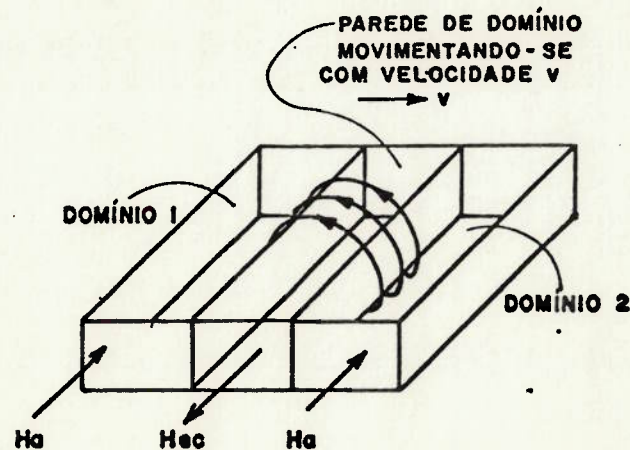


Figura II.8 - Microcorrentes parasitas agindo na parede de domínio no sentido de criar campo contrário H_{ec} ao aplicado ⁽²⁾.

Existe uma possibilidade de diferenciação entre microcorrentes parasitas e correntes parasitas. As micro-correntes se dariam mesmo nos processos de magnetização em corrente contínua, simplesmente pela movimentação de paredes de domínio. Já as correntes parasitas seriam as produzidas pela variação de campo magnético, ou seja, variação da corrente elétrica. Correntes parasitas estariam portanto associadas a frequência de excitação.

Na verdade esta diferenciação é fictícia⁽²⁾. Mesmo em corrente contínua há uma variação de corrente entre o instante em que ela é gerada e o instante em que ela atinge o valor determinado. Esta variação da corrente com o tempo (milésimos de segundo) já se enquadraria na Lei de Lenz.

É fato conhecido o efeito das correntes parasitas nos processos de fusão por indução. Estes processos são aplicados a materiais ferromagnéticos ou não. Num material não ferromagnético (cobre por exemplo) não temos, evidentemente, a presença das micro-correntes parasitas. A fusão se dá, neste caso, somente pelas correntes induzidas devido a variação de campo magnético da bobina (cadinho). O material tem que ser portanto condutor elétrico.

O efeito das correntes parasitas nas propriedades magnéticas pode ser minimizado com a utilização de materiais magnéticos de mais alta resistividade elétrica. No caso do ferro percebe-se aumento acentuado de resistividade elétrica com a introdução de elementos de liga como o Si e P.

CAPÍTULO III - METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um processo de conformação aplicado a metais e que tem como principal característica a possibilidade de obtenção, de maneira economicamente viável, de peças acabadas de alta qualidade e formato complexo através da compactação e posterior sinterização de pós metálicos. A termodinâmica, a mecânica e a cinética fundamentam cientificamente tal processo (17).

Basicamente são duas as razões que levam o emprego da metalurgia do pó como rota de conformação. Uma é a econômica, competindo principalmente com a microfusão. Aqui a M/P pode ser caracterizada como um processo que apresenta alta produtividade, boa precisão dimensional, e alto grau de automação. A outra razão é a técnica, onde a M/P é rota necessária no sentido de alcançar determinadas propriedades. Metais porosos, metal duro, imãs permanentes anisotrópicos, etc, são alguns exemplos de materiais nos quais a M/P apresenta-se como rota tecnicamente indispensável.

A figura III.1 (17) apresenta um fluxograma genérico incluindo vários aspectos ligados a materiais conformados a partir de pós.

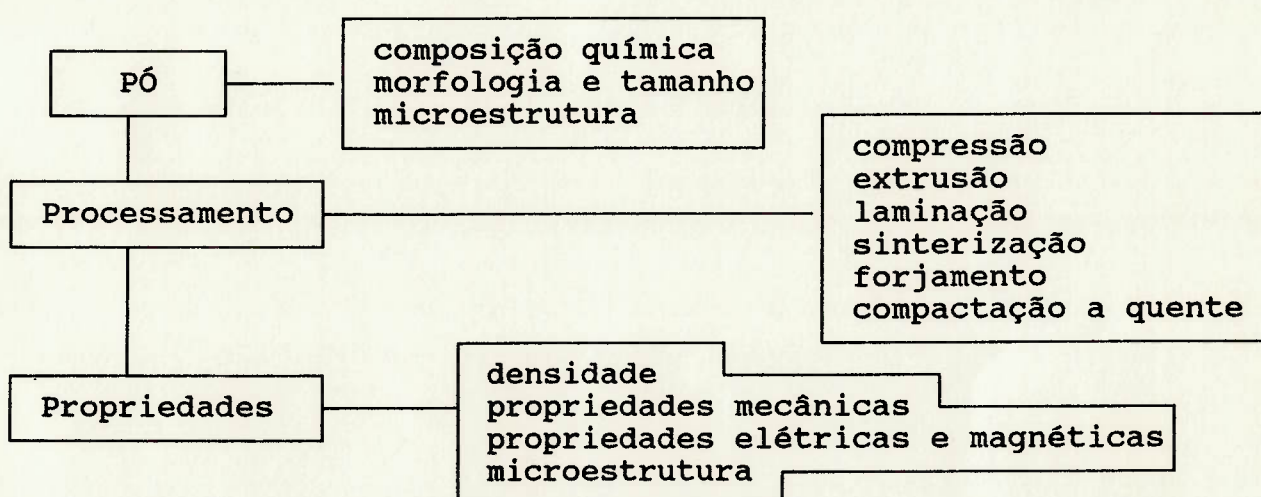


Figura III.1 - Fluxograma de processamento de materiais por metalurgia do pó (17).

A seguir serão discutidos separadamente aspectos ligados a cada uma das etapas inerentes ao processo de conformação de pós metálicos como: atomização; mistura e compactação; e sinterização.

III.1 - Produção de Pós Metálicos por Atomização a Água

Divide-se os processos de obtenção de pós metálicos em três tipos: processos mecânicos como moagem; processos químicos como eletrólise, redução, precipitação e decomposição; e processos físicos como atomização. Dentre estes a atomização a água é o mais utilizado, podendo ser aplicado na produção de pós de metais puros ou ligados. Na figura III.2 (18) são apresentados esquemas exemplificando a técnica bem como parâmetros envolvidos na mesma.

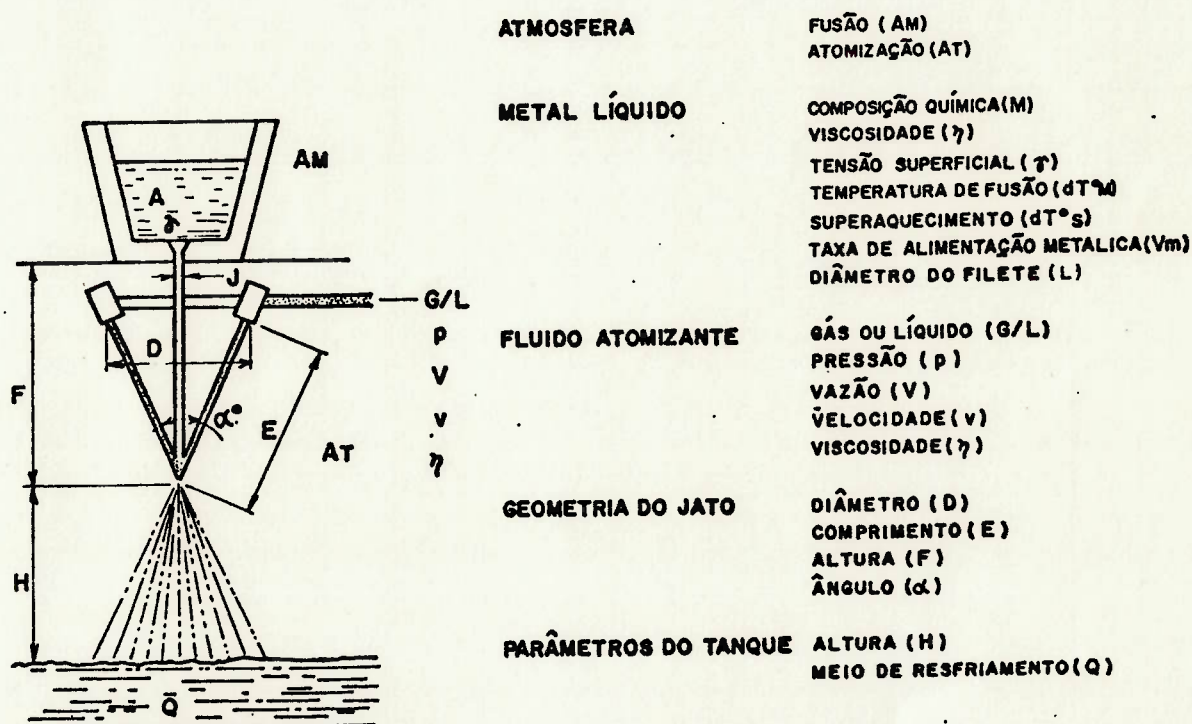


Figura III.2 - Esquema de aparato para atomização a água (18).

A interação de um fluido (no caso água) pressurizado com um filete de metal líquido promove a desintegração do mesmo. Trata-se de uma transferência de energia (cinética) do fluido para o filete no sentido de criar superfícies (energia de superfície) e arremessar as partículas (energia cinética). No aspecto energético a atomização é um processo de rendimento bem baixo, já que uma pequena fração da energia de entrada é transformada em energia de superfície (18). Cabe lembrar aqui que uma fonte de energia durante o processo de sinterização é justamente a energia de superfície.

Propriedades do pó como tamanho médio e granulometria (distribuição), morfologia, topografia, composição química e microestrutura são controladas por variáveis ligadas a atomização (figura II.2). Partículas finas são obtidas quando o metal líquido possui baixa viscosidade, baixa tensão superficial e está superaquecido. Alta pressão, grandes volumes e alta velocidade do fluido atomizante também favorecem a obtenção de partículas finas.

A questão do tamanho de partícula será de importância no presente estudo já que aspectos ligados a difusão durante a sinterização, partindo-se de misturas de pós de composição química diferente, será um dos mais discutidos. Distância é um parâmetro envolvido na difusão e é afetada pelo tamanho das partículas. Quanto menores as partículas menores serão as distâncias envolvidas na difusão, para uma mesma composição química média, e mais rapidamente será atingida a homogeneidade.

III.2 - Mistura e Compactação

A compactação e mistura são as operações de maior importância dentre as que antecedem a sinterização. Muito do comportamento do pó durante a compactação deve-se à mistura. Aspectos gerais ligados à mistura e compactação serão abordados a seguir.

III.2.1 - Mistura

Em muitos casos de conformação de peças por M/P, como já mencionado, a liga é formada por difusão durante a sinterização de pós com diferentes composições químicas. Em sendo assim a mistura tem um papel bastante importante já que pode promover o que podemos chamar de uma pré-homogeneização. No presente estudo a mistura ainda é de maior importância já que houve a introdução de um aditivo não metálico (carbonato), que irá interagir quimicamente com os pós metálicos durante a sinterização. Quanto maior for a eficiência da mistura menor será a quantidade de aditivo necessária para atendimento dos objetivos aos quais se destina.

Industrialmente a mistura tem também como finalidade a introdução de lubrificantes, geralmente estearatos, com a finalidade de reduzir o atrito entre as partículas metálicas e destas com as paredes da matriz de compactação. Neste estudo não foi adicionado lubrificante já que seria mais uma variável a ser considerada dentre as muitas já existentes.

Cabe mencionar aqui que o lubrificante promove um aumento na densidade a verde quando a pressão de compactação é baixa (400 MPa). Para altas pressões de compactação (800 MPa) o efeito do lubrificante na densidade a verde é pequeno.

Várias são as possibilidades em termos de equipamentos utilizados para mistura. Um equipamento simples, e o empregado neste estudo, é o misturador tipo "V", que associa convecção e cisalhamento no sentido de homogeneizar a mistura.

III.2.2 - Compactação

Na compactação uma massa de pó é comprimida numa cavidade fechada (matriz) que restringe a movimentação das partículas resultando num aglomerado com forma definida e resistência mecânica mínima que permita manuseio. Durante a compactação o rearranjo e a deformação das partículas favorecem a interação entre as mesmas. Tal interação é que confere a chamada resistência a verde. A Figura III.3 ilustra o rearranjo entre as partículas sujeitas a uma pressão externa crescente.

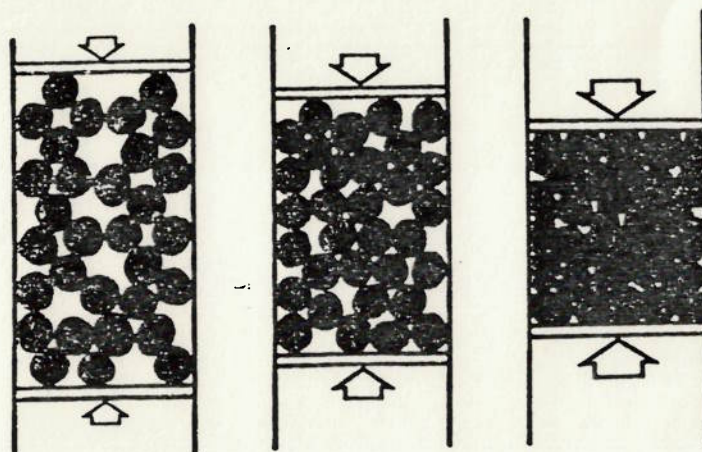


Figura III.3 - Movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação ⁽¹⁷⁾.

No início da compactação o pó tem uma densidade igual à densidade aparente (razão entre massa de pó solto por volume ocupado, ASTM B212 - 82). Com o início da compressão as partículas procuram ocupar os espaços vazios aumentando o número de contatos. A compressão inicial tem efeito análogo ao de uma vibração, como por exemplo a vibração utilizada para determinação da densidade batida (ASTM B527 - 85). O aumento da pressão reduz a porosidade como resultado do rearranjo e da deformação. Durante a deformação a ocorrência de solda a frio nas regiões de contato entre as partículas contribui para o aumento da resistência a verde.

Para baixas pressões de compactação o escoamento plástico se dá nas regiões de contato entre as partículas. Com o aumento da pressão este escoamento se dá homogeneamente em todo o compactado. Com a deformação segue-se o endurecimento das partículas (encruamento), chegando-se a um limite. As curvas de pressão de compactação contra densidade a verde são assintóticas por este motivo.

Por ser o escoamento plástico fundamental para a resistência a verde, a compactação de partículas duras é de difícil execução. Em sendo assim é desaconselhável a utilização de pós pré-ligados quando observa-se acentuado endurecimento por solução sólida, como no caso das ligas Fe-Si. Neste caso, utiliza-se um pó base macio, como pó de ferro atomizado, sendo os elementos de liga introduzidos na forma elementar ou através de portadores.

A compactação convencional é realizada em matrizes como a esquematizada na figura III.4. As matrizes utilizadas neste trabalho diferem da apresentada na figura por serem de ação simples, ou seja não há movimento ascendente do punção inferior.

Em processos contínuos de compactação a alimentação do pó é feita através de sapatas que promovem além de alta produtividade uma maior homogeneidade de densidade ao longo da peça compactada. Quando se trabalha em escala laboratorial, ou seja compactação descontínua, a questão do enchimento da cavidade deve ser considerada cuidadosamente.

Várias são as relações entre pressão de compactação, densidade e resistência a verde. Não cabe aqui discutí-las. As referências 13 e 18 apresentam uma discussão detalhada quanto a isto.

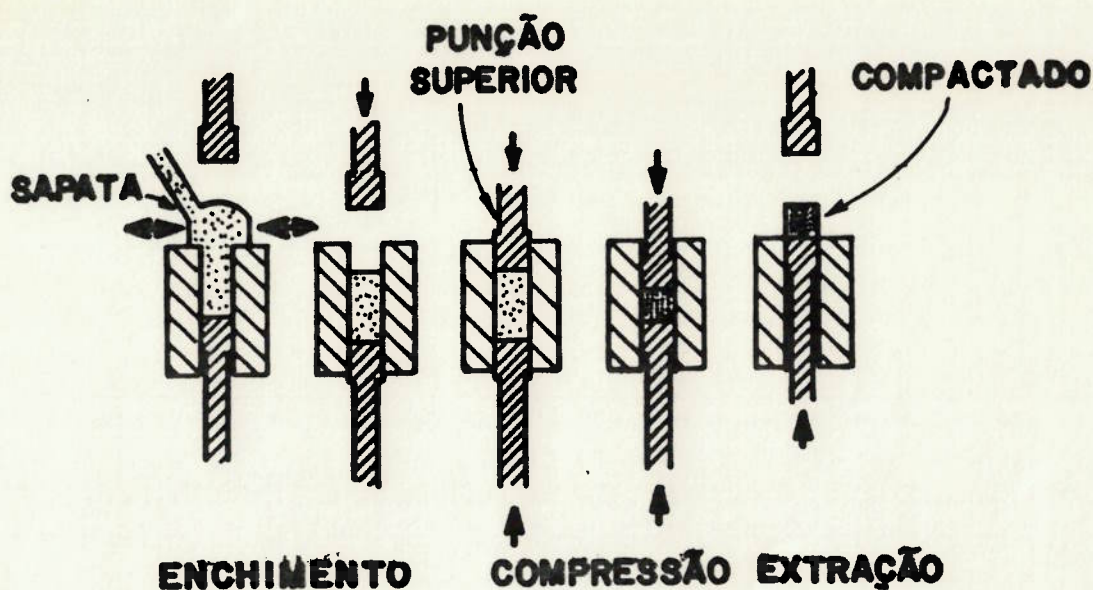


Figura III.4 - Seqüência do processo de compactação (17).

III.3 - Sinterização

De todas as etapas envolvidas na conformação de pós metálicos a sinterização apresenta-se como a mais importante pois nela serão contabilizadas todas as operações anteriores. Desta forma há a necessidade de adequar-se o procedimento de sinterização a estas operações prévias considerando as propriedades objetivadas. Variáveis tais como temperatura, tempo e atmosfera, podem ser manipuladas com base nas características do compactado a ser sinterizado.

Divide-se a sinterização em duas classes: sinterização em fase líquida e sinterização no estado sólido. A sinterização em fase líquida pode ainda ser dividida em: sinterização com fase líquida transiente e sinterização com fase líquida persistente. O diagrama da figura III.5 apresenta esta subdivisão.

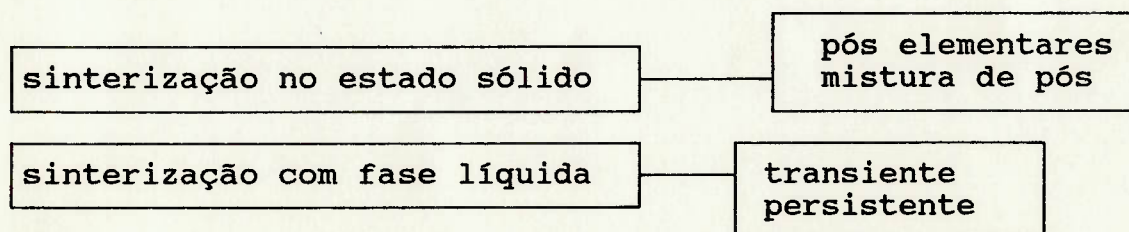


Figura III.5 - Classificações quanto a sinterização.

Segue-se uma discussão breve da teoria ligada a sinterização, e que tem por base a sinterização no estado sólido. Posteriormente alguns aspectos específicos ligados a sinterização com fase líquida serão apresentados.

III.3.1 - Sinterização no Estado Sólido

Boa parte da teoria da sinterização baseia-se na sinterização em estado sólido de um sistema monofásico. Podemos dividi-la em três estágios: inicial, intermediário e final^(17,18).

III.3.1.1 - Estágio Inicial da Sinterização

No estágio inicial observa-se um aumento na área de contato entre as partículas, arredondamento dos poros, e contração de agregados de pó envolvendo aproximação de partículas⁽¹⁷⁾.

A Figura III.6 apresenta esquematicamente um pescoço se formando entre duas partículas.

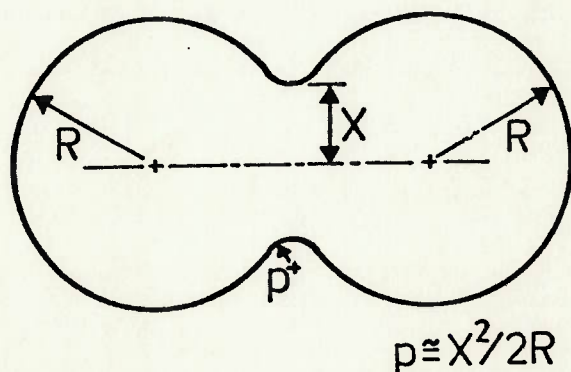


Figura III.6 - Pescoço sendo formado entre duas partículas durante o processo de sinterização⁽¹⁷⁾.

O ponto de contato entre as partículas registrará um alargamento (empescoçamento) numa taxa que dependerá dos mecanismos de transporte de massa envolvidos, que por sua vez dependem do material, do tamanho de partícula, das variáveis de sinterização, etc.

Podemos destacar os seguintes mecanismos de transporte de massa possíveis (12)

- escoamento viscoso
- escoamento plástico
- evaporação/condensação
- difusão volumétrica
- difusão por contorno do grão
- difusão superficial

Embora a sinterização tenha por objetivo geral a densificação, o fato é que, dependendo do mecanismo e do sistema, expansão pode ser observada. Dos mecanismos apresentados os únicos que podem promover expansão são os ligados à difusão. São vários os casos em que expansão pode ser relacionada com interdifusão em sistemas com mais de um componente.

III.3.1.2 - Estágio Intermediário da Sinterização

No estágio intermediário observa-se uma competição entre crescimento de grão e densificação. Este estágio praticamente determina as propriedades do sinterizado.

A posição relativa entre contornos de grão e porosidade controla a taxa de sinterização. Nos instantes iniciais do estágio intermediário os contornos de grão interceptam os poros. O transporte de massa é portanto facilitado pela junção poro e contorno de grão, o qual se comportaria como um "túnel" para difusão. Neste instante tem-se duas possibilidades: ou os poros são "carregados" pelos contornos durante o crescimento de grão, ou os contornos de grão são ancorados pelos poros. Com o decorrer da sinterização observa-se uma separação entre contornos de grão e poros, isto devido a menor mobilidade destes em relação aos contornos de grão.

Na situação em que os poros ocupam regiões de contornos de grão, o sistema apresenta uma menor energia livre, já que o poro reduz a área total de contorno de grão. O isolamento dos poros no interior dos grãos seria uma condição energeticamente desfavorável. Com a densificação, redução da porosidade, a capacidade de ancoramento dos contornos de grão pelos poros é reduzida. Neste instante o crescimento de grão passa a ser energeticamente mais favorável.

III.3.1.3 - Estágio Final de Sinterização

O estágio final da sinterização é um processo lento onde poros já isolados e esféricos contraem-se por difusão volumétrica. Os poros funcionariam como emissores de lacunas, principalmente para contornos de grão.

Neste estágio observa-se o coalescimento dos poros ("Ostwald ripening"). Se os poros forem ocupados por gases, a densificação será influenciada pela solubilidade destes gases na matriz metálica. Neste sentido sinterizações sob vácuo facilitarão principalmente o estágio final de sinterização.

III.3.2 - Sinterização com Gradiente Químico

Até o momento apenas sinterização de partículas monofásicas sem a presença de líquido foi tema de análise. A composição de ligas a partir de misturas de pós é uma técnica muito empregada. Neste caso deve-se considerar questões como interdifusão e homogeneização.

Os parâmetros que afetam a homogeneização durante a sinterização são principalmente o tamanho de partícula, o tempo, e a temperatura de sinterização (18). O tamanho de partícula é importante por estar relacionado com distâncias para difusão. A temperatura afeta a taxa de homogeneização por alterar a difusividade dos elementos envolvidos.

Existem vários modelos que tem por objetivo a quantificação dos fenômenos envolvidos na interdifusão. Boa parte deles baseiam-se em simetrias e simplificações geométricas. Mesmo assim tem sido possível a aplicação destes modelos quando o sistema apresenta número reduzido de variáveis.

Um aspecto interessante relacionado com a interdifusão durante a sinterização é a relação entre a difusividade dos elementos envolvidos e a microestrutura resultante. Um caso particular é o chamado efeito Kirkendall, que resumidamente é a ocorrência de microporosidades resultantes das diferentes taxas de interdifusão e conseqüente acúmulo de lacunas.

A figura III.7 apresenta microestrutura decorrente da sinterização de fios de cobre e níquel intercalados. A difusividade do cobre no níquel é bem maior que a do níquel no cobre. O resultado é a presença de micro-porosidades no interior do cobre.

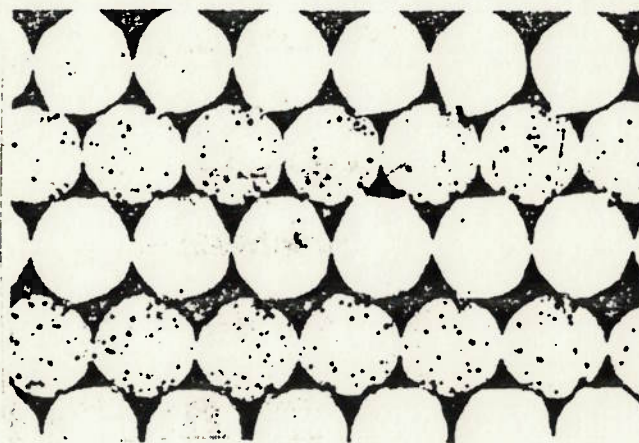


Figura III.7 - Seção polida de fios de cobre intercalados com fios de níquel sinterizados por 50 min. a 1070°C numa atmosfera de He. Micro-porosidades no cobre devido a efeito Kirkendall ⁽¹⁸⁾. Aumento de 100X.

Fato semelhante será apresentado para as ligas investigadas, já que a difusividade do silício no ferro é bem diferente que a do ferro no silício.

III.3.3 - Sinterização com Fase Líquida

Uma questão a ser considerada aqui é quanto à solubilidade mútua, ou seja, a solubilidade do sólido no líquido e vice-versa.

Considerando-se o caso clássico de sinterização com fase líquida onde partículas sólidas de um metal refratário (tungstênio por exemplo) encontram-se imersas num líquido (níquel por exemplo) que dissolve parcialmente o sólido, três estágios podem ser definidos:

- rearranjo das partículas
- dissolução e reprecipitação
- sinterização no estado sólido

Nos casos em que não há solubilidade do sólido no líquido, somente o primeiro estágio é alcançado (22). Em observações diretas no sistema W-Cu (estágio quente em MEV) observa-se que o rearranjo é um processo descontínuo, ou seja, num determinado instante apenas grupos de partículas assumem novas posições enquanto as outras partículas comportam-se como um esqueleto rígido.

Quando houver solubilidade entre líquido e sólido haverá densificação e crescimento das partículas no segundo estágio da sinterização em fase líquida. Este crescimento se dará justamente por dissolução e reprecipitação(23).

Considerando-se por exemplo o caso de esferas de W imersas em Ni líquido (o W se dissolve no Ni). Com a solução e reprecipitação haverá crescimento de grão. Num determinado instante grãos irão tocar-se. Neste instante o crescimento de regiões com interface sólido líquido será favorecido(21). O resultado disto será a presença de grãos poliédricos.

No momento em que há o encontro de partículas sólidas anteriormente separadas por um líquido define-se o terceiro estágio

da sinterização com fase líquida. Mudanças microestruturais como crescimento adicional de grãos são observados nesta etapa.

O perfeito entendimento dos fenômenos envolvidos na sinterização com fase líquida ainda não foram atingidos. Vários tem sido os modelos propostos, mas boa parte do desenvolvimento tem sido possível com base no experimentalismo.

CAPÍTULO IV - LIGAS SINTERIZADAS FeSi e FeSiP

Este capítulo apresentará uma revisão bibliográfica específica referente as ligas FeSi e FeSiP produzidas por metalurgia do pó e que tenham aplicações magnéticas. A referência 19 apresenta uma revisão parcial, e as referências 20, 8 e 21 apresentam resultados experimentais preliminares.

IV.1 - Ligas Ferro-Silício Sinterizadas

Como mencionado na introdução (capítulo I) vários são os artigos publicados nesta área. As grandes diferenças entre eles estão relacionadas ao processamento. Questões como composição química dos pós (tipo de portador), condições de compactação e sinterização, composição química final (teor de silício), etc, tem sido discutidas.

A figura IV.1 apresenta um fluxograma que resume as possibilidades de processamento das ligas Fe-Si.

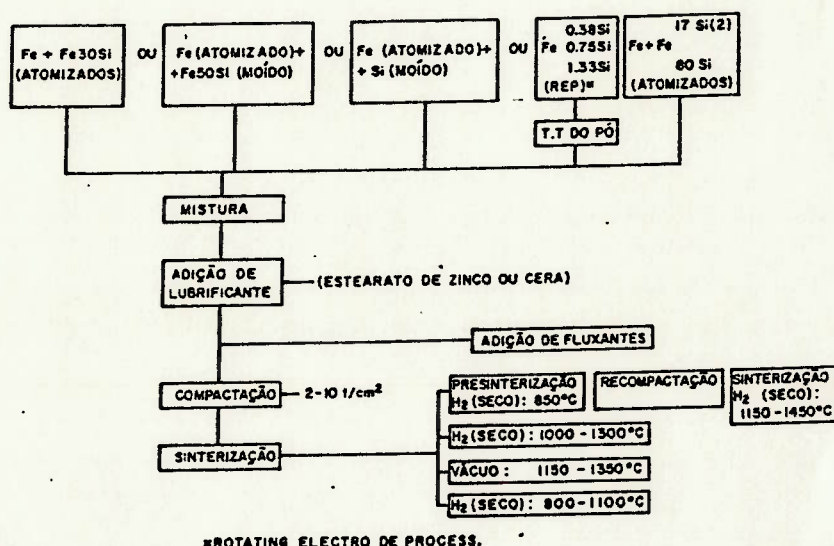


Figura IV.1 - Fluxograma apresentando as possibilidades relativas a processamento de ligas Fe-Si sinterizadas (8).

Tomando-se por base o diagrama de equilíbrio Fe-Si apresentado na figura IV.2 é possível constatar que portadores com teor de silício superior a 21,5 % em massa apresentam fase líquida em temperaturas superiores a 1200 °C que, como mencionamos, tem papel importante na sinterização, uma vez que fluxaria a camada óxida presente na superfície das partículas de Fe-Si. Um portador bastante utilizado é o Fe₃₀Si, uma liga de ferro com 30 % em massa de silício.

O aspecto principal que será tratado aqui é o relativo à camada óxida presente no portador, como ela interfere na interdifusão durante a sinterização, e alternativas de convivência sem prejuízo da homogeneidade do sinterizado.

Sendo o portador silício metálico, a camada óxida tem origem na moagem, mesmo que cuidados especiais sejam tomados, já que o óxido de silício é bastante estável. Sendo uma liga FeSi a oxidação se dá no processo de atomização. É de se esperar que se tenha tanto óxidos de silício (sílica) como óxidos de ferro.

A convivência da metalurgia do pó com óxidos é relativamente boa desde que eles sejam de fácil redução (em hidrogênio) quando da sinterização. Este não é o caso da sílica. Temperaturas superiores a 1200 °C e baixíssima relação p_{H₂O}/p_{H₂} (baixíssimo ponto de orvalho) são necessários para redução da sílica. A 1250 °C a sílica só seria redutível por H₂ se este tivesse um ponto de orvalho de -70 °C⁽¹⁸⁾, ou seja, milésimos percentuais em volume de H₂O. Uma atmosfera deste grau de pureza é bastante difícil de se atingir.

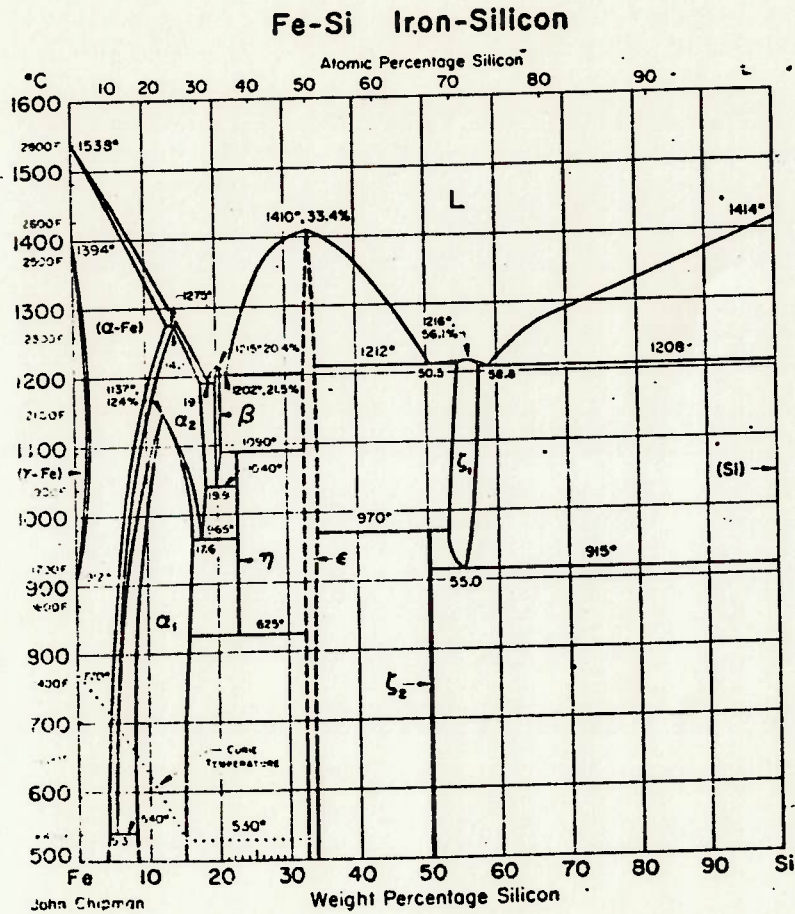


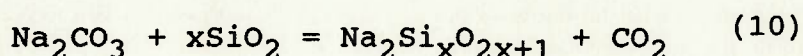
Figura IV.2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Si

A sílica estará portanto presente. A quantidade, ou a espessura da camada óxida, dependerá das condições de atomização. As condições de sinterização devem levar isto em consideração.

IV.2 - Utilização de Fluxantes em Ligas FeSi

A referência 10 é toda dedicada ao estudo da influência de fluxantes no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas Fe-Si sinterizadas. O portador de silício utilizado foi pó de silício metálico produzido por moagem. O principal objetivo foi reduzir as temperaturas de sinterização para as quais ocorreria interdifusão.

A principal conclusão desta referência a possibilidade de se ter interdifusão já a 800 °C quando da utilização de fluxantes. Como modelo foi sugerido que a camada óxida (sílica) presente na superfície do portador dificultaria a interdifusão entre Fe e Si. A sílica reagiria com o fluxante produzindo fase líquida e promovendo contato direto entre Si e Fe. No caso específico em que o fluxante é o carbonato de sódio (Na_2CO_3) ocorreria uma reação entre o Na_2O (produto da decomposição do Na_2CO_3), durante a sinterização, com a sílica (SiO_2) no sentido de produzir um silicato com baixo ponto de fusão. A figura IV.3 apresenta diagrama de equilíbrio $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Neste diagrama é possível identificar o composto $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, que é líquido em temperaturas superiores a 874 °C. A reação possível para produção deste composto seria:



Foi observado⁽¹⁰⁾ que a 1100 °C numa atmosfera de hidrogênio amostras fluxadas ou não fluxadas apresentaram extensiva interdifusão. No entanto as propriedades mecânicas das amostras fluxadas foram superiores. Isto poderia ser uma comprovação de que tanto o empescoamento entre partículas como interdifusão foram mais intensas nas ligas fluxadas.

Lund⁽¹⁰⁾ sugere que a camada de sílica se romperia promovendo contato entre superfícies "limpas" com alto gradiente químico

Lund (10) sugere que a camada de sílica se romperia promovendo contato entre superfícies "limpas" com alto gradiente químico relativo ao teor de Si, facilitando interdifusão. O hidrogênio teve papel importante na redução de óxidos de ferro.

A tabela IV.1 apresenta resultados da referência 10 relativos a ligas Fe com 3% em massa de Si sinterizadas em temperaturas entre 800 e 1100 °C.

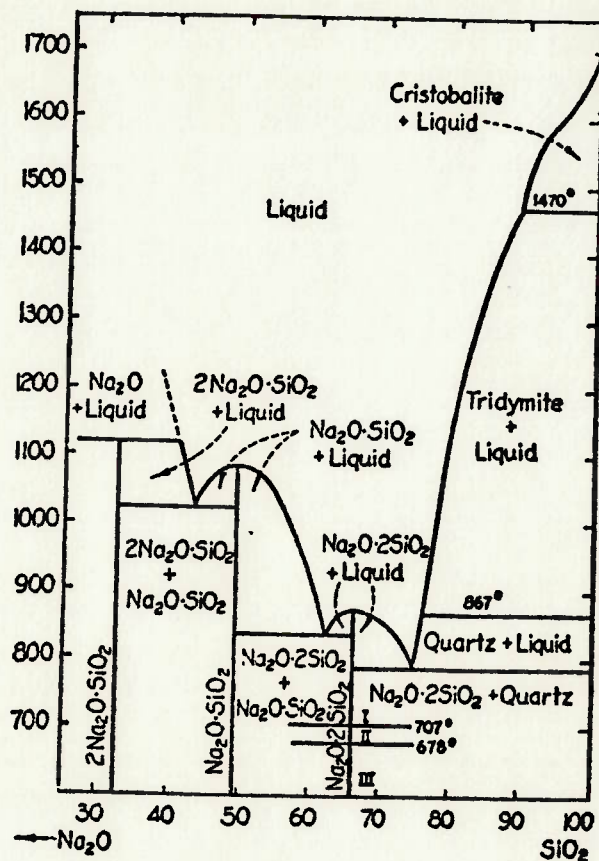


Figura IV.3 - Diagrama de equilíbrio Na₂O - SiO₂.

P _{comp} (Mpa)	d _{verde} (g/cm ³)	T _s /atm (°C)	Na ₂ CO ₃ (%massa)	dL/L (%)	L. E. (Mpa)	L. R. (Mpa)	along. (%)
700	6,58	800/H ₂	-	-0,05	-	20	0,0
700	6,62	900/H ₂	-	-0,17	-	61	0,0
700	6,61	1000/H ₂	-	-0,28	-	136	0,0
700	6,59	1100/H ₂	-	-1,08	228	270	3,2
700	6,49	900/Ar	0,4	-0,60	254	269	0,8
700	6,47	950/Ar	0,4	-0,83	272	292	1,1
700	6,54	1000/Ar	0,4	-1,11	300	342	2,8
700	6,50	1050/Ar	0,4	-1,44	305	358	4,0
700	6,54	1100/Ar	0,4	-1,67	298	385	7,3
700	6,50	800/Ar	0,1	-0,11	-	23	0,0
800	6,57	850/Ar	0,1	-0,33	-	86	0,0
800	6,52	900/Ar	0,1	-0,50	-	121	0,0
800	6,52	950/Ar	0,1	-0,78	-	213	0,6
800	6,56	1000/Ar	0,1	-0,89	202	256	1,8
800	6,50	1050/Ar	0,1	-1,38	288	330	3,2
800	6,55	1100/Ar	0,1	-1,89	304	392	8,0

Tabela IV.1 - Características e propriedades mecânicas de Ligas Fe-3%Si sinterizadas em hidrogênio ou argônio ⁽¹⁰⁾.

Com os dados da tabela IV.1 constata-se o efeito do fluxante no sentido de permitir interdifusão. Dois aspectos podem ser realçados: a maior contração (dL/L) das amostras fluxadas, e maiores valores de limite de escoamento (L.E.), limite de resistência (L.R.) e alongamento.

Um outro aspecto interessante é com relação a fração de fluxante utilizada. Com 0,1% a contração e as propriedades mecânicas são inferiores, quando comparadas com amostras onde 0,4% de carbonato foi adicionado. A exceção é para temperatura de sinterização de 1100 °C. Neste caso os valores são muito próximos.

Esta referência não apresenta resultados de propriedades magnéticas. Comenta apenas que os valores não devem ser bons por se estar introduzindo impurezas.

IV.3 - Ligas FeSiP

As referências 11 e 12 apresentam informações de processamento e resultados de propriedades mecânicas de ligas ternárias FeSiP.

A idéia foi utilizar FeP ao invés de Fe puro. O P é um agente ferritizante como é possível constatar pelo diagrama de equilíbrio apresentado na figura IV.4. Já que a difusão do silício numa estrutura ferrítica é mais fácil que numa austenítica, a introdução de P facilitaria a interdifusão, mesmo considerando a existência de uma camada óxida. A existência desta camada foi desconsiderada visto que as sinterizações foram levadas a 1100 °C. Nesta temperatura os autores constataram interdifusão. Como será visto a seguir no presente estudo não constatou-se interdifusão mesmo a 1180 °C. Deve-se considerar no entanto que o processamento foi ligeiramente diferente.

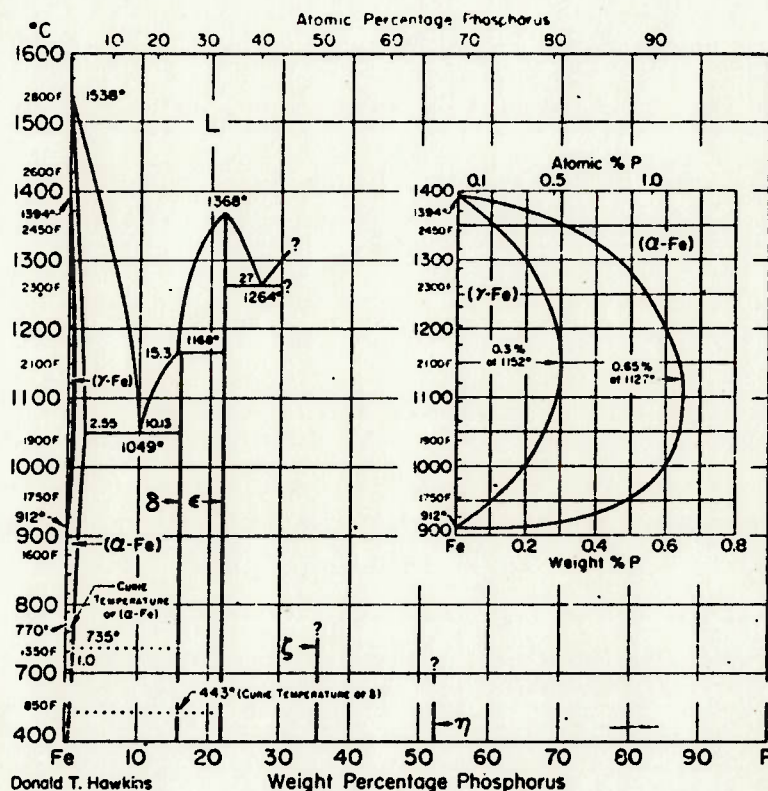


Figura IV.4 - Diagrama de equilíbrio Fe-P.

A figura IV.5 apresenta propriedades mecânicas em função do teor de silício para amostras Fe-Si-0,45P sinterizadas por uma hora a 1100 °C. Com 4,0% em massa de silício atinge-se um pico de L. E. e L. R.

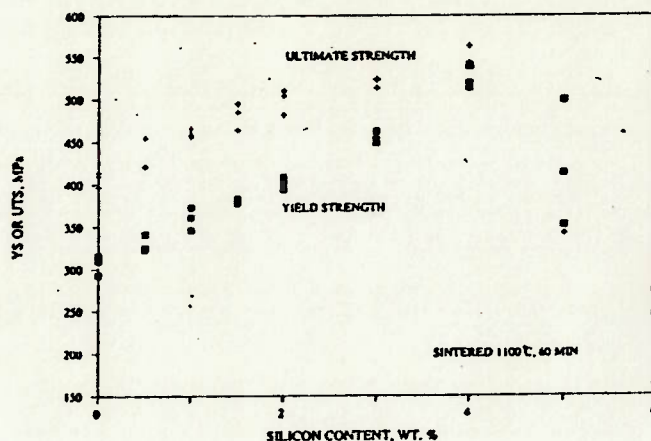


Figura IV.5 - Propriedades mecânicas em função do teor de silício para amostras de Fe-Si-0,45P sinterizadas por uma hora a 1100°C (12).

Estas referências (11 e 12) não apresentam resultados de propriedades magnéticas. Sabe-se no entanto que o fósforo, da mesma forma que o silício, reduz a constante de anisotropia K_1 e aumenta a resistividade elétrica do ferro. Os efeitos não são tão intensos como quando da introdução de silício. As ligas Fe-P são comercialmente produzidas por metalurgia do pó. Elas podem tanto ser utilizadas estruturalmente como magneticamente.

IV.4 - Propriedades Magnéticas de Ligas Fe-Si Sinterizadas

Os efeitos do silício nas propriedades magnéticas, elétricas e mecânicas do ferro já são bastante conhecidos. A figura IV.6 apresenta a a constante de anisotropia K_1 , a indução de saturação B_s , a resistividade elétrica, e o alongamento. A constante de anisotropia K_1 está associada a coercividade e a permeabilidade.

Simplificadamente pode-se considerar que a redução de K_1 é acompanhada da redução da coercividade e do aumento da permeabilidade magnética (2).

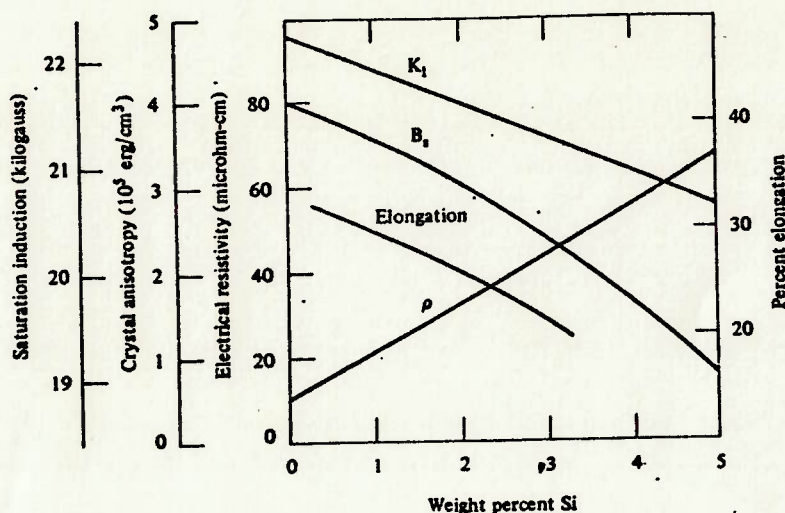


Figura IV.6 - Efeito do teor de silício na constante de anisotropia (K_1), na indução de saturação (B_s), na resistividade elétrica e no alongamento. (2)

A diminuição de K_1 conjuntamente com o aumento de resistividade elétrica tornam as ligas Fe-Si altamente interessantes principalmente para aplicações em corrente alternada. Apesar disto boa parte da literatura ligada a Fe-Si sinterizado apresenta resultados em corrente contínua.

Itoh (7) é um dos poucos a apresentar resultados em corrente alternada. A Figura IV.7 apresenta o comportamento da indução magnética a 800 A/m (B_{10}) com a frequência de ensaio para uma liga 3,0% de silício com densidade de $7,1 \text{ g/cm}^3$. A figura IV.5 apresenta curvas de magnetização para a mesma liga a 60 e 600 Hz comparando um material sinterizado com material trabalhado. O efeito da frequência

é claro, e as propriedades dos materiais processados diferentemente são comparáveis.

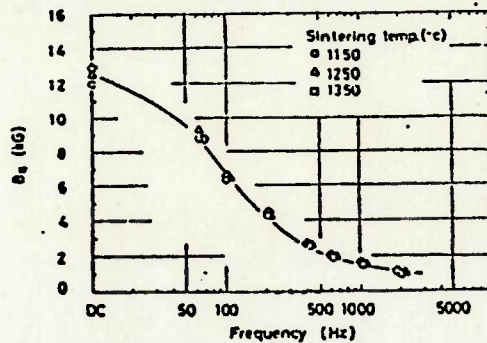


Figura IV.7 - Indução magnética a 800 A/m (B_{10}) em função da frequência de ensaio. (7)

Em termos de propriedades DC a literatura é bastante rica. Sakay (4) maximiza a permeabilidade magnética alterando o teor de Si e a temperatura de sinterização. A figura IV.9 apresenta estes dois aspectos. Os valores de permeabilidade máxima aumentam muito quando o teor de Si varia de 1,0 a 3,0%, e são apresentados valores altíssimos de permeabilidade para amostras sinterizadas a 1400 °C.

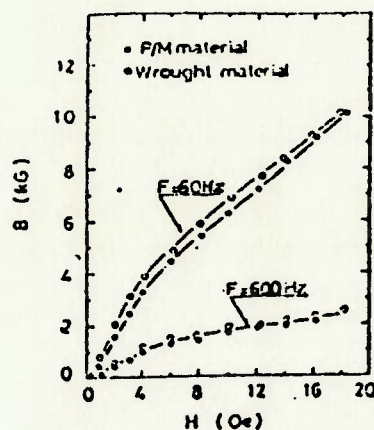


Figura IV.8 - Curvas de magnetização para amostras Fe-3%Si. Duas frequências de ensaio, 60 e 600 Hz. Comparação entre material sinterizado (densidade = 7,1 g/cm³) e trabalhado (7).

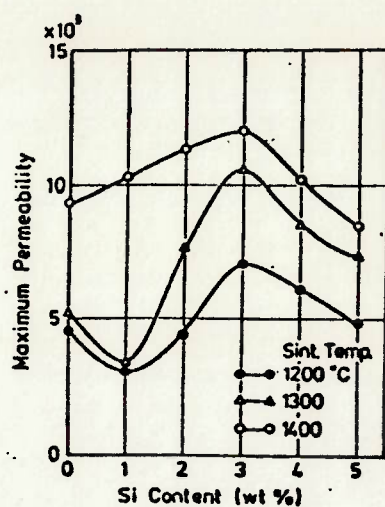


Figura IV.9 - Permeabilidade magnética máxima em função do teor de silício para três temperaturas diferentes (4).

A questão do efeito do teor de silício nas propriedades magnéticas é discutida na literatura. A referência 6 apresenta como sendo 6,0% em massa de silício o valor ideal, contrapondo aos valores apresentados na figura IV.9(4).

Este trabalho não tem por objetivo a avaliação do efeito do teor de silício. Optou-se por utilizar-se 1,5% em massa. Com teores mais elevados de silício seria necessária a utilização de uma fração de carbonato maior que a utilizada, o que poderia comprometer a avaliação da eficiência do mesmo.

CAPÍTULO V - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Segue-se uma descrição do procedimento experimental adotado na produção e caracterização das amostras.

V.1 - Produção dos Pós

Para composição das amostras foram utilizados quatro diferentes pós. Dois deles são pós comerciais produzidos pela Hoeganaes: o Ancor 1000B, que é um pó de ferro de alta pureza produzido por atomização, e o Ancor 45P, que é uma mistura do 1000B com partículas de Fe_3P visando um teor de fósforo médio de 0,45% em massa. Como fluxante foi utilizado pó de Na_2CO_3 , para análise, produzido pela Merck. Como portador de silício foi utilizado pó de liga de ferro com 30% em massa de silício atomizado a água nas instalações do IPT. Ensaio preliminares (20) mostraram que o $Fe_{30}Si$ é mais conveniente que pós com mais alto teor de Si. A tabela V.1 apresenta a composição química dos pós utilizados.

Amostra	C (%m)	S (%m)	O (ppm)	N (ppm)	P (%m)
Fe30Si	0,020	0,014	1363	281	
1000B	0,001	0,008	839	94	
45P	0,034	0,010	923	190	0,42

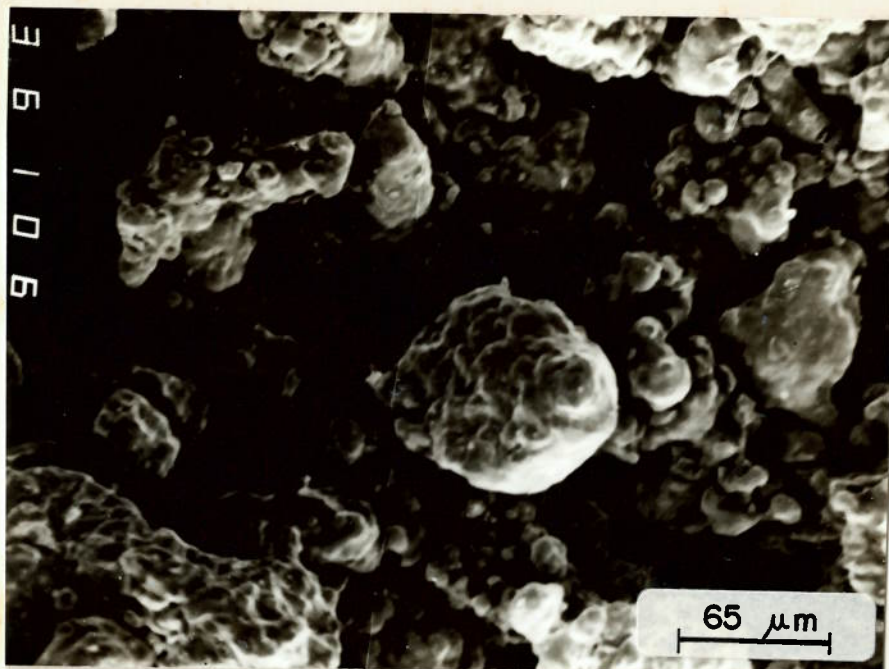
Tabela V.1 - Composição química dos pós utilizados.

Reportando-se a figura III.2 apresentam-se a seguir os parâmetros utilizados na atomização:

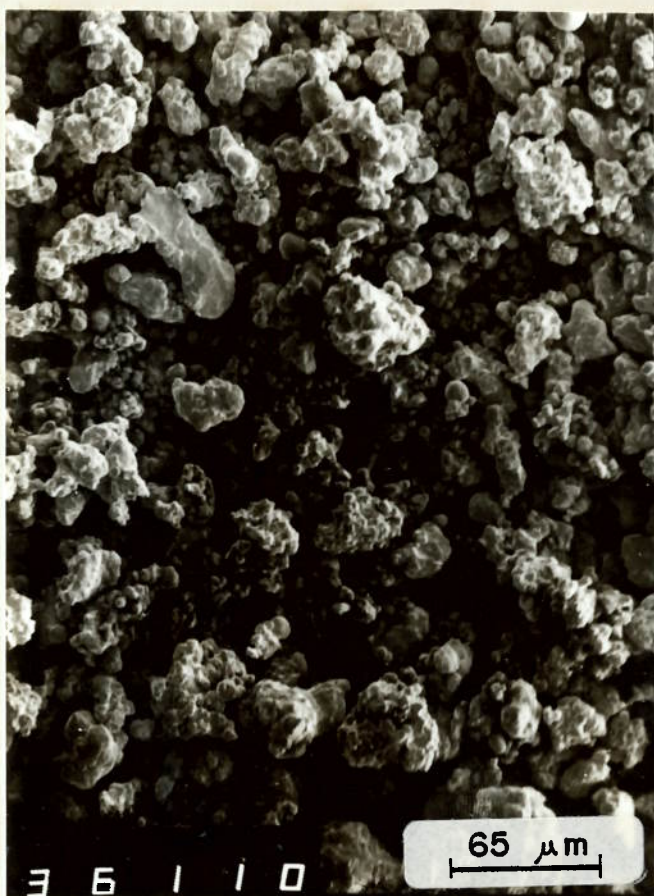
A_m	ar
A_T	ar
M	Fe 30% em massa de Si
dT_m°	1700 °C
dT_s°	300 °C
J	5 mm
L	água
P	10 MPa (1500 psi)
D	5.5 cm
E	20 cm
F	26 cm
alfa	16 °
H	1,9 m
Q	água

Após atomização o pó foi seco e classificado numa faixa estreita, entre 270 e 325 mesh (53 e 45 μm). A classificação em faixa estreita tinha por objetivo um estudo quantitativo ligado a interdifusão Si/Fe. Tal estudo não faz parte deste trabalho.

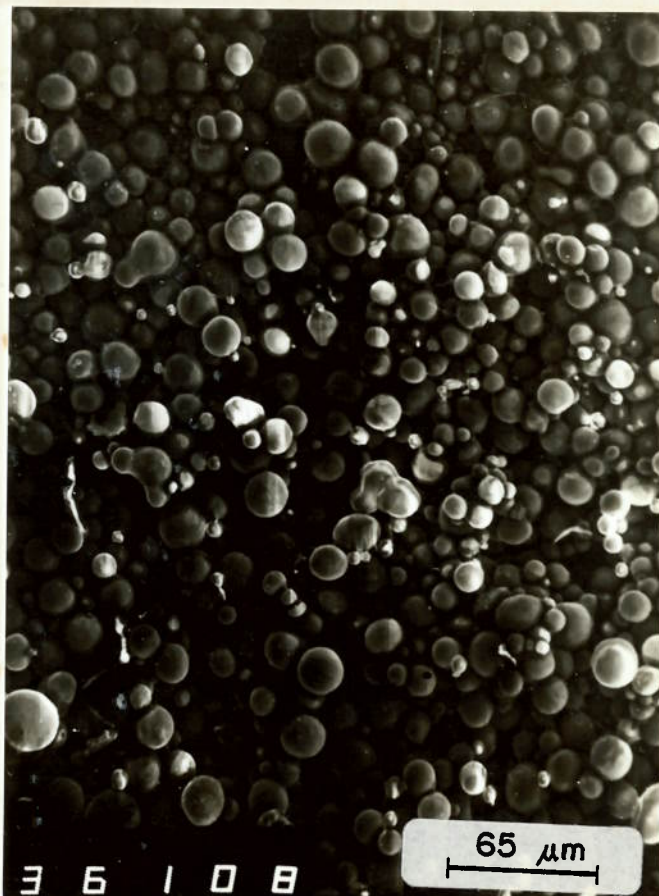
A figura V.1 apresenta micrografias (MEV) dos pós utilizados. Observa-se que os pós 1000B e 45P apresentam morfologia irregular diferentemente do pó 6 (Fe30Si) que é acentuadamente esférico mas com topografia irregular, o que pode ser um indício de oxidação.



a



b



c

Figura V.1 - Micrografias eletrônicas dos pós utilizados: a) pó de ferro atomizado (Ancor 1000B-Hoeganaes); b) pó de Fe 0,45% de P (Ancor 45P-Hoeganaes); pó de Fe 30%Si atomizado (Lote 6-IPT).

V.2 - Mistura e Compactação

Duas misturas de composição química diferentes foram produzidas. O objetivo foi avaliar o efeito do fósforo na interdifusão Si/Fe para amostras fluxadas com 0,4% em massa de carbonato de cálcio. A tabela V.2 apresenta a composição das misturas. O carbonato foi previamente moído em almofariz, classificado menos 400 #, e misturado com o pó de Fe₃₀Si.

Amostra	1000B (%m)	45P (%m)	Fe ₃₀ Si (%m)	Na ₂ CO ₃ (%m)
f	95	-	5	0,4
Pf	-	95	5	0,4

Tabela V.2 - Percentual em massa de cada um dos pós da mistura.

A homogeneização se deu em misturador tipo "V" por duas horas. A massa de pó ocupou cerca de 20% do volume do misturador, e a rotação empregada foi de 40 rpm.

A compactação foi realizada em prensa uniaxial de 200 toneladas. As pressões de compactação foram de 800 Mpa.

Foram produzidos anéis, amostras para ruptura transversal, e amostras para ensaio de tração em matrizes de ação simples.

V.3 - Sinterização

As sinterizações foram realizadas em forno tubular tipo "pusher".

Seis conjuntos de amostras foram sinterizados em temperaturas entre 880 e 1180 °C. Cada conjunto era composto de anéis, amostras de ruptura transversal, e amostras para tração, sempre para as duas composições químicas (com e sem fósforo).

A atmosfera utilizada foi gás verde, uma mistura de 10% de hidrogênio e 90% de nitrogênio.

Os tempos de sinterização foram sempre de 3,0 horas. O forno era aquecido até 750 °C, e a partir daí até o "set point". As 3,0 horas foram estabelecidas a partir da passagem de 750 °C para o "set-point".

O desvio de temperatura na região onde foram sinterizadas as amostras é de no máximo 5 °C.

Após as 3,0 horas a temperatura era reduzida para 750 °C sendo então as amostras empurradas para a zona fria, permanecendo lá por 1,0 hora. Após este período as amostras foram retiradas do forno e identificadas.

V.4 - Caracterização

V.4.1 - Microestrutural e Física

A caracterização microestrutural foi realizada através de metalografia convencional. A microscopia ótica foi realizada em banco metalográfico tipo Neophot 30 e a microscopia eletrônica em microscópio com análise por dispersão de energia. As amostras atacadas o foram com nital 3,0%.

Medidas de dureza Rockwell B foram realizadas em equipamento convencional.

Os valores de densidade foram levantados geometricamente nas amostras para ruptura transversal.

V.4.2 - Análise Química

As análises de carbono e enxofre foram realizadas em analisador Leco assim como as análises de oxigênio e nitrogênio. O sódio foi realizado em equipamento de absorção atômica (Perkin-Elmer).

V.4.3 - Propriedades Magnéticas

Os ensaios magnéticos foram realizados em traçador de curva de histerese (TCH) desenvolvido pelo IFUSP. A referência 24 apresenta detalhadamente as características do equipamento. A figura V.2 apresenta um "lay-out" eletrônico do TCH (24).

O TCH é constituído de um gerador de corrente variável que conectado a um enrolamento (primário) em torno da amostra gera um campo magnético (H). Um integrador eletrônico conectado ao enrolamento secundário gera um sinal proporcional a indução magnética (B). A partir daí é possível obter-se tanto as curvas de magnetização virgem como as curvas de histerese.

Utilizando-se o procedimento de ensaio desenvolvido no laboratório (IPT) foram determinados parâmetros como: permeabilidade magnética máxima (μ_{max}); indução para um campo aplicado de 800 A/m (B_{10}); indução remanente (B_r); e coercividade (H_c).

Os valores de H_c e B_r foram determinados para um valor de B igual a 1,0 Tesla. Foram também determinados estes mesmos valores para campo máximo aplicado, que não serão aqui apresentados, já que os valores levantados a 1,0 T possuem maior significado e são constantemente apresentados na literatura.

Como os materiais investigados tem aplicação típica quando a excitação é em corrente alternada, a frequência apresentou-se como variável importante. O TCH foi concebido para operação em frequência até 1000Hz, mas o que se constatou é que só possível a realização de ensaios até 100Hz, já que com valores de frequência desta ordem a deformações nas curvas de histerese passam a ser acentuadas.

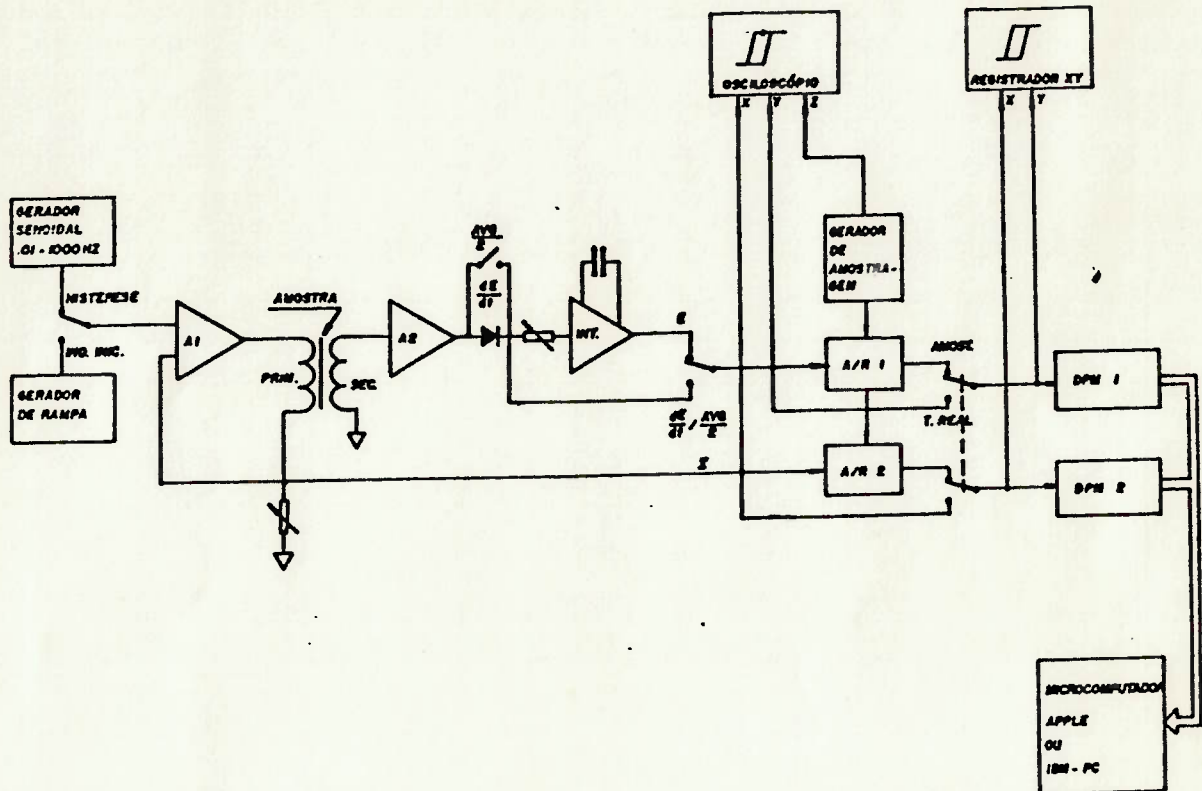


Figura V.2 - Traçador de curvas de histerese: diagrama eletrônico (24).

V.4.4 - Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com base na norma ASTM A712-85.

Não foi possível confeccionar amostras com a geometria descrita na norma. Em sendo assim, foi projetado e construído um suporte que possibilitasse a medida de resistividade nos próprios anéis utilizados para ensaios magnéticos. A figura V.3 apresenta um desenho deste suporte. Na vista de topo encontra-se representado o anel, mesmo utilizado no ensaio magnético, já sem o enrolamento de cobre e seccionado. Quatro pontos de contato são assinalados. Os dois próximos ao corte são pontos onde temos uma ddp. Esta ddp produzirá uma corrente elétrica, entre os outros dois contatos. Esta corrente é medida por uma ponte Kelvin de alta precisão. Tendo-se a corrente calcula-se a resistência R. Com R é possível determinar-se os valores de resistividade ρ através da expressão:

$$\rho = R.S/l , \quad \text{onde}$$

R.... resistência

S.... seção transversal do anel (função da espessura medida)

l.... distância entre pontos de corrente (igual a 0,0842m)

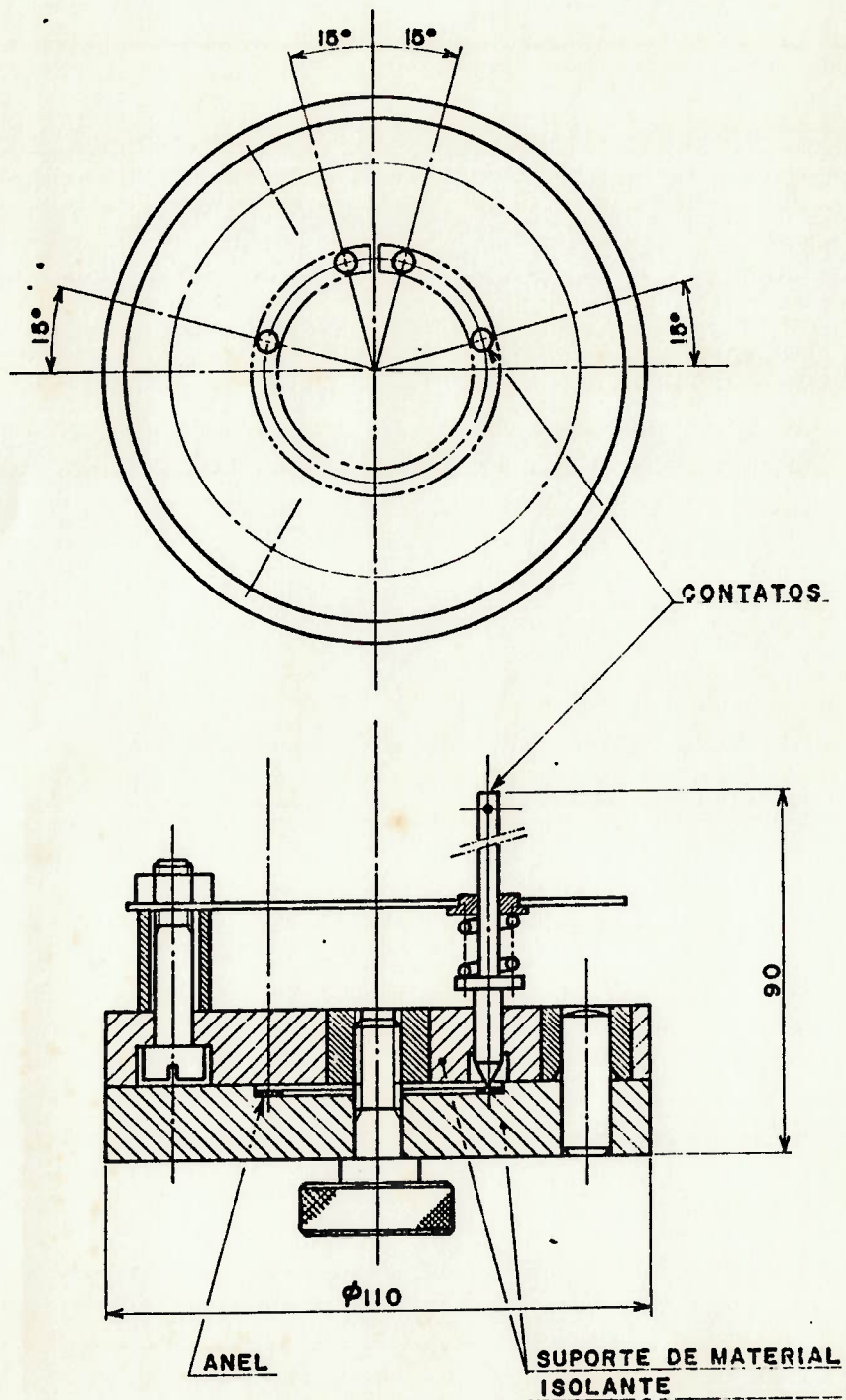


Figura V.3 - Suporte para medida de resistividade elétrica em anéis seccionados

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1 - Microestrutura

O aspecto microestrutural de maior relevância talvez tenha sido o efeito do fluxante na interdifusão.

Na micrografia da figura VI.1 é possível constatar que, numa amostra, sem fluxante, sinterizada a 1180 °C, e nas mesmas condições que todas as demais que serão apresentadas a seguir, não houve interdifusão. As partículas de Fe₃Si apresentam-se praticamente intactas. É também interessante notar a presença de pelo menos duas fases interiormente às partículas de FeSi. A figura VI.2 apresenta micrografia eletrônica com análise por dispersão de energia (Si), da mesma amostra, onde é possível constatar que realmente a interdifusão foi inexistente. A variação do teor de Si no interior da partícula também confirma a imagem ótica anterior quanto a presença de mais de uma fase.

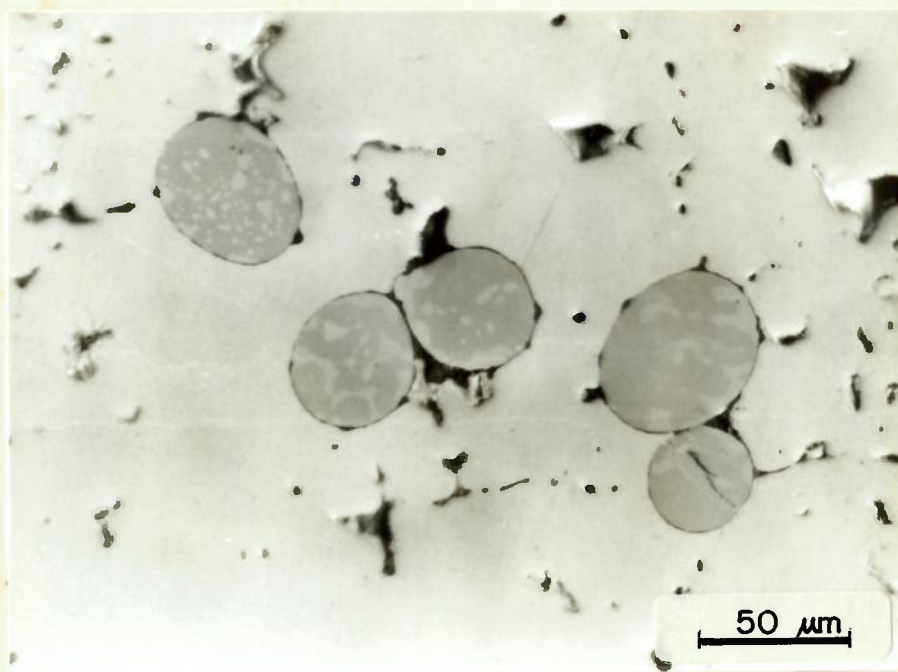


Figura VI.1 - Micrografia óptica da liga Fe-1,5%Si sinterizada a 1180 °C por 3,0 horas em hidrogênio. Não foi introduzido fluxante. Observa-se matriz de Fe com partículas intactas de Fe₃Si.

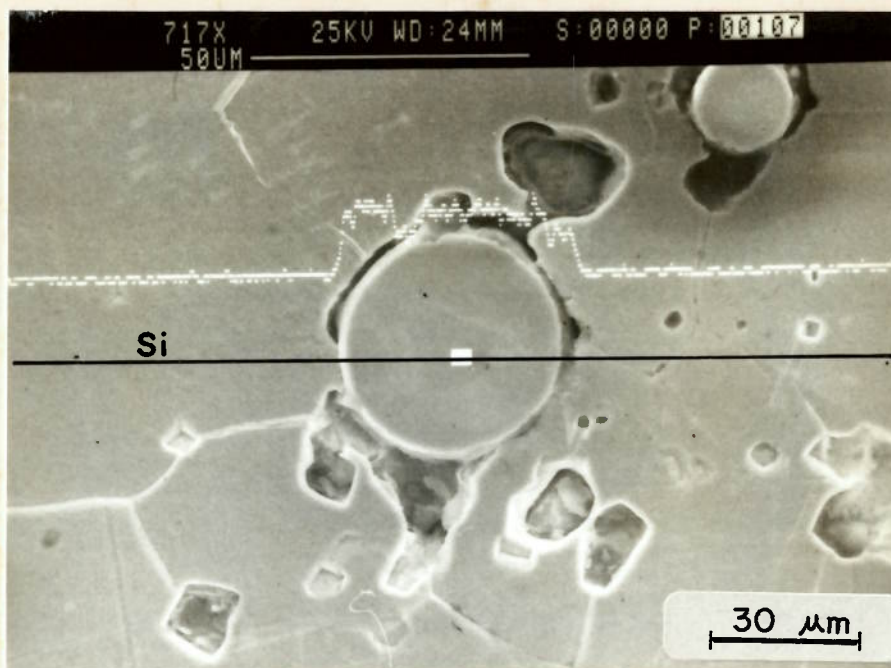


Figura VI.2 - Micrografia eletrônica com perfil de Si para mesma amostra da figura VI.1. Não houve interdifusão.

A adição de fósforo na matriz não foi suficiente para possibilitar interdifusão. A micrografia da figura VI.3 mostra que as partículas de FeSi ainda permanecem intactas. A barreira óxida (provavelmente sílica) parece ser determinante.

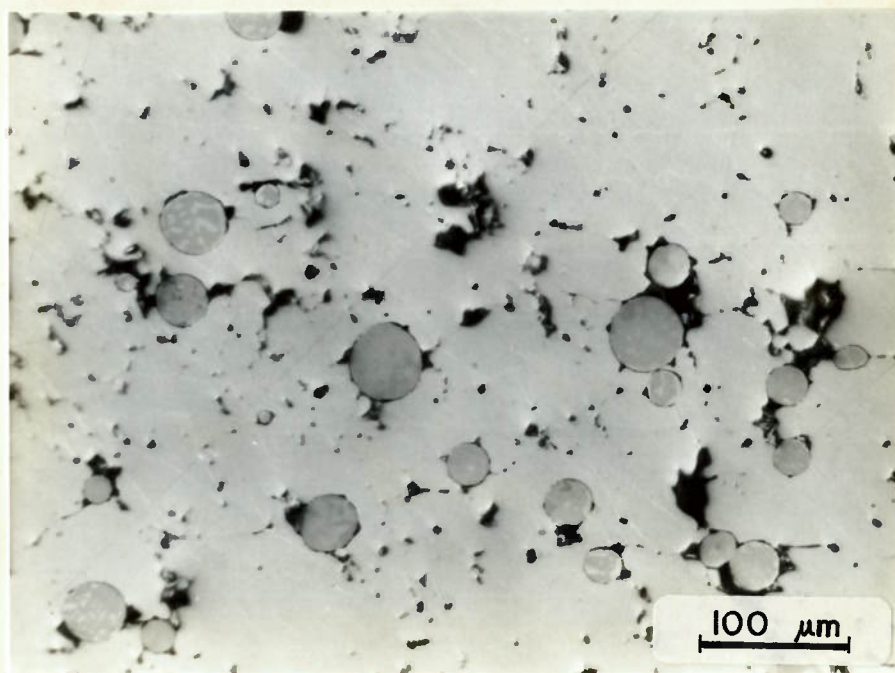


Figura VI.3 - Micrografia óptica de liga Fe-1,5%Si-0,45%P sinterizada a 1180 °C por 3,0 horas em hidrogênio. Não houve adição de fluxante. As partículas de Fe₃₀Si permanecem intactas.

As figuras VI.4 até VI.15 apresentam as micrografias das amostras de FeSi e FeSiP sinterizadas entre 880 °C e 1180 °C, todas com utilização de fluxante.

Discutamos primeiramente as ligas sem fósforo. Para todas as temperaturas de sinterização ainda é possível distinguir as partículas originais de Fe₃OSi (arredondadas). A 880 °C já é possível observar o início da interdifusão, já que somente no centro das partículas é observada fase rica em silício. A 940 °C, com a condição de ataque utilizada, é possível identificar as regiões da matriz de ferro afetadas pela difusão do silício. Não há a presença de fase escura rica em silício. A microestrutura evolui com a temperatura de sinterização e a 1060 °C ainda é possível detectar interfaces, aparentemente em relevo, entre regiões com diferentes concentrações de silício. Somente a partir de 1120 °C é que a microestrutura fica aparentemente homogênea no que se refere a difusão do silício para o ferro e vice-versa.

É interessante notar que surpreendentemente não há variação de tamanho de grão com a temperatura de sinterização.

Em todos os casos é possível distinguir fases, provavelmente silicatos, formadas pela reação do Na₂O com a sílica presente na superfície das partículas de Fe₃OSi. Estas fases juntamente com contornos de grão delinham as partículas originais de Fe₃OSi.

Chamamos a atenção aqui para o fato de que já a 880 °C é possível constatar interdifusão e que a 1120 °C a microestrutura é aparentemente homogênea, diferentemente do que observamos para amostras produzidas de maneira semelhante e sinterizadas a 1180°C porém sem adição de fluxante.

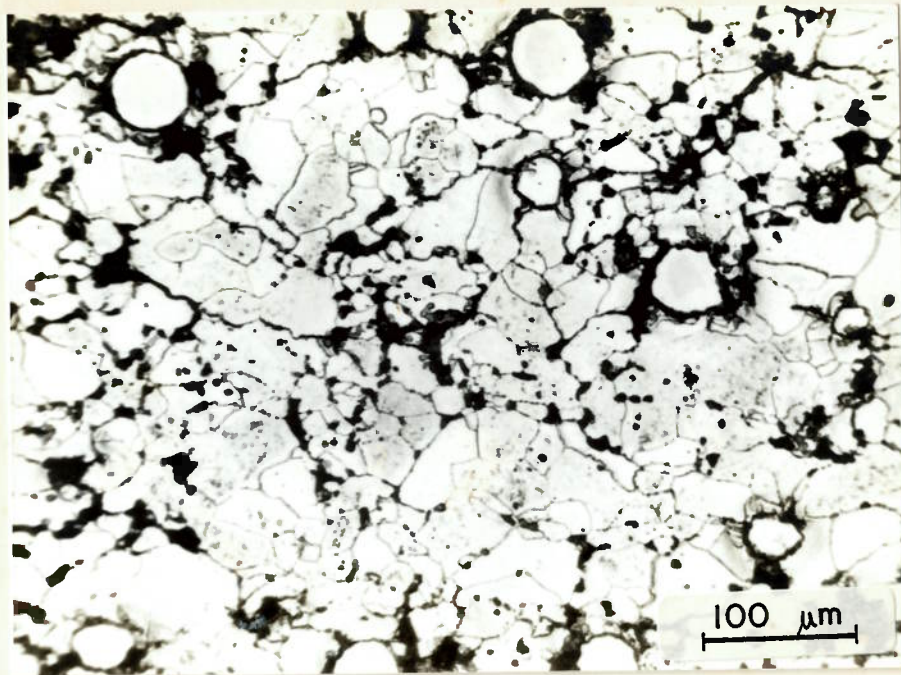


Figura VI.4 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 880 °C.

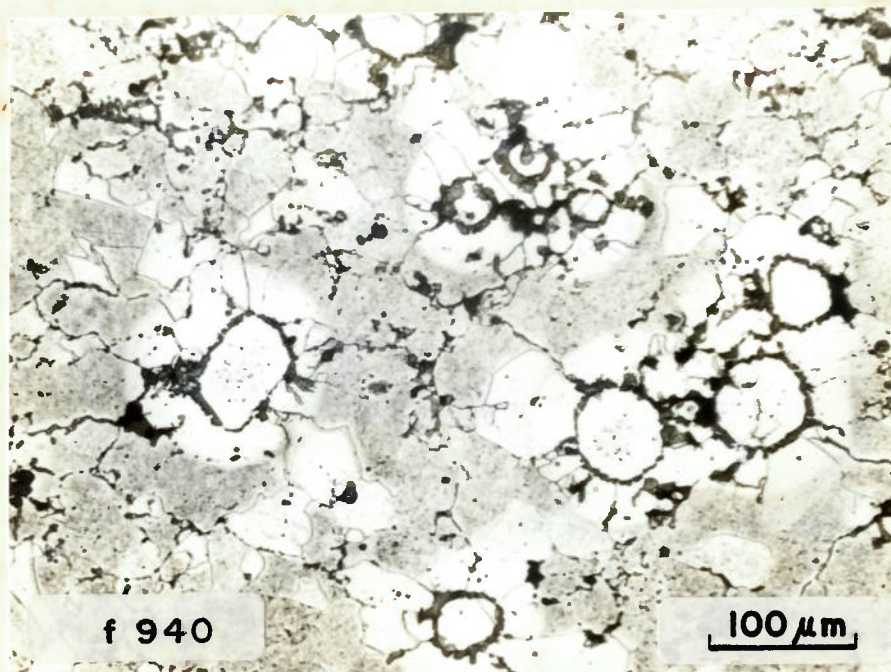


Figura VI.5 - Micrografia óptica para liga FeSi sinterizada a 940 °C.

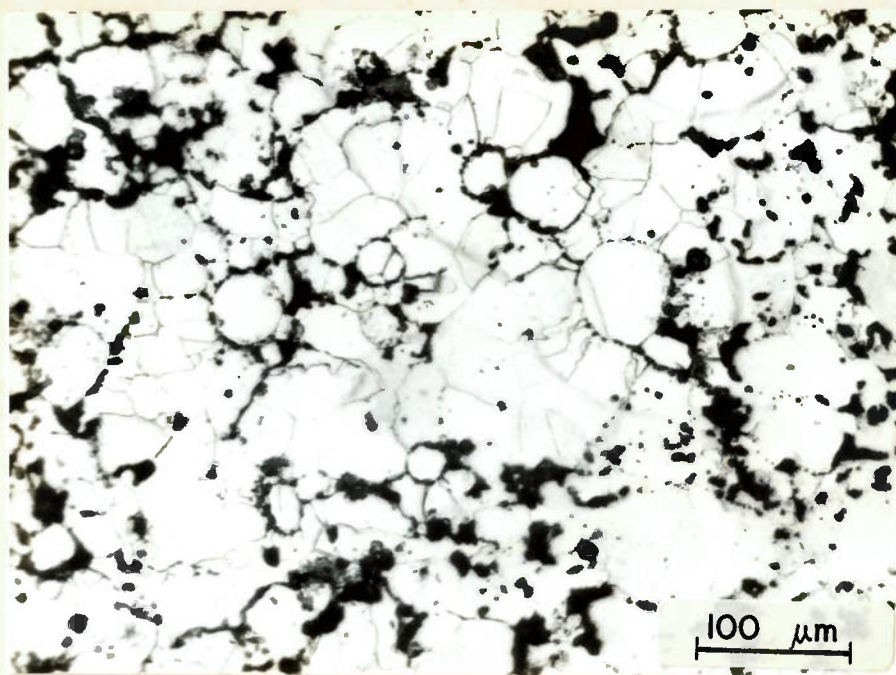


Figura VI.6 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1000 °C.

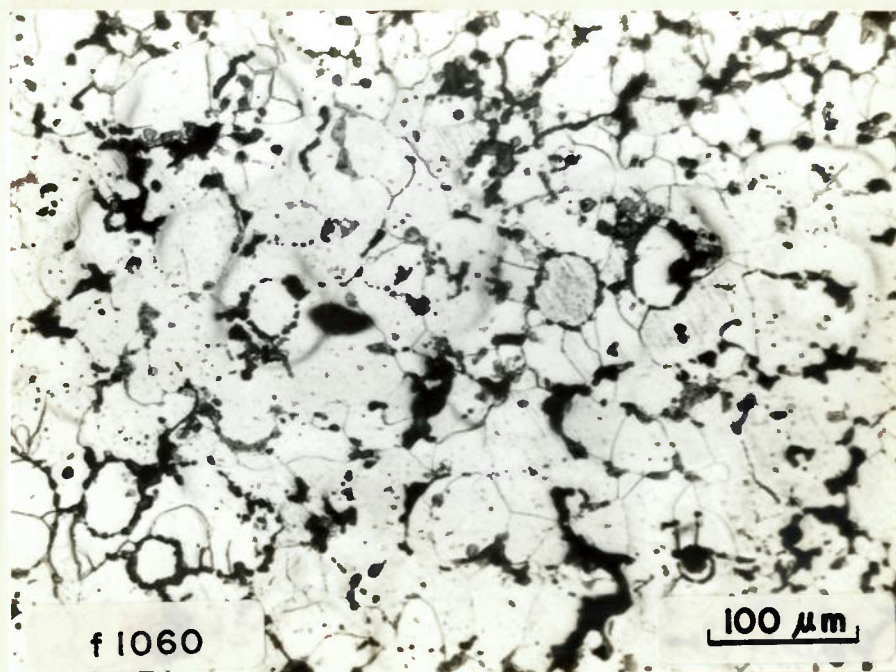


Figura VI.7 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1060 °C.

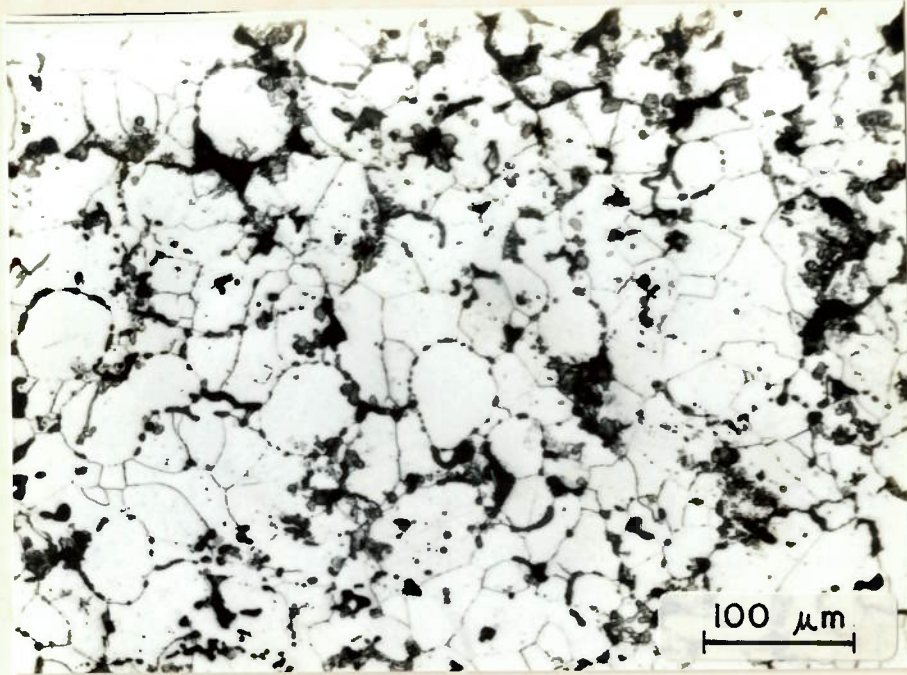


Figura VI.8 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1120 °C.

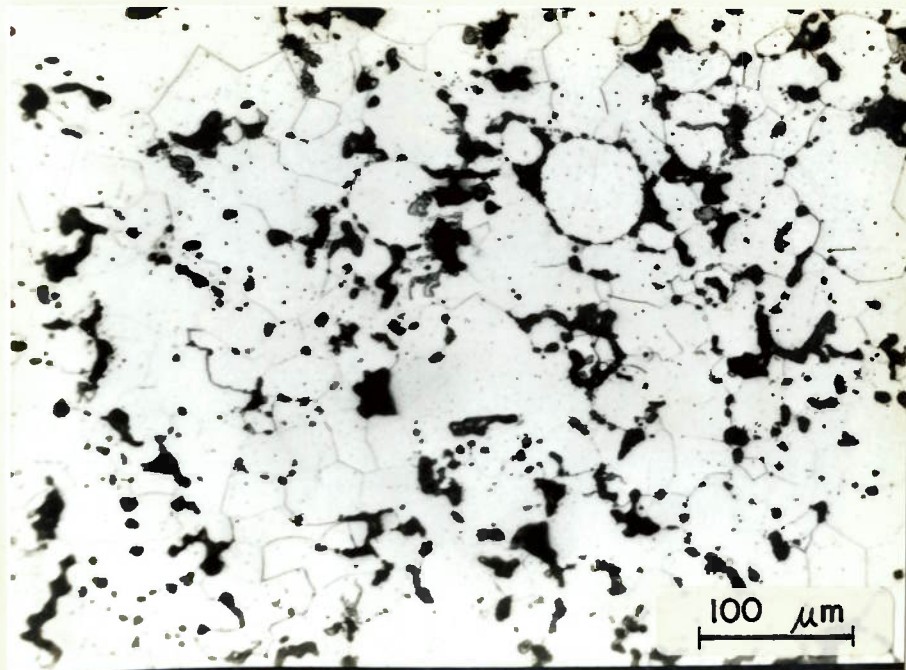


Figura VI.9 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1180 °C.

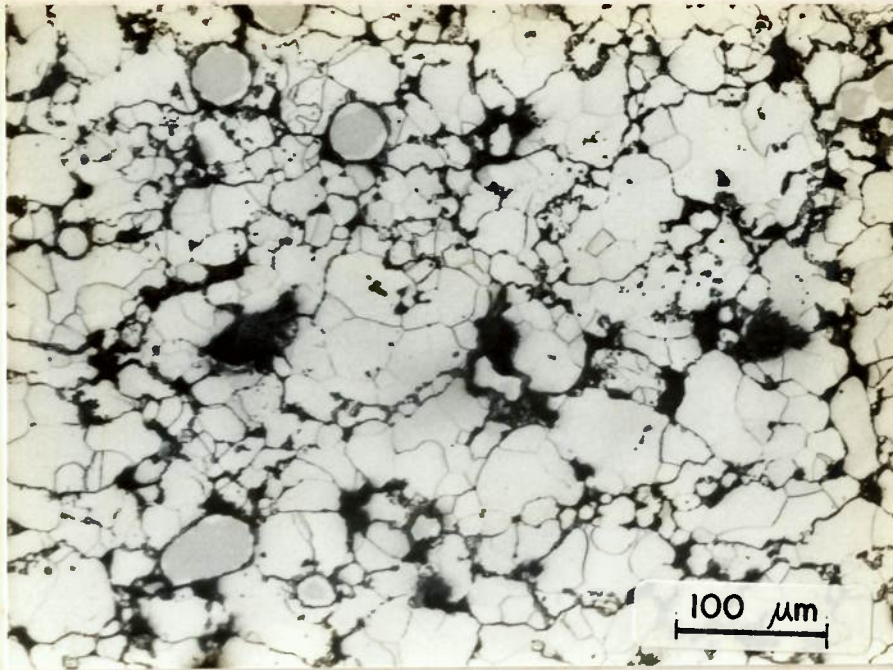


Figura VI.10 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 880 °C.

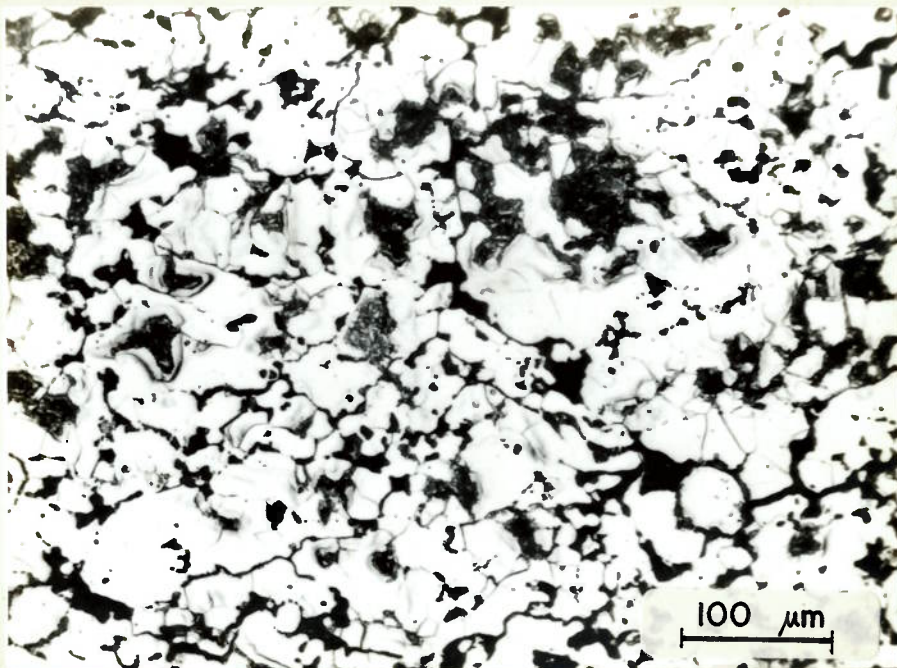


Figura VI.11 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 940 °C.

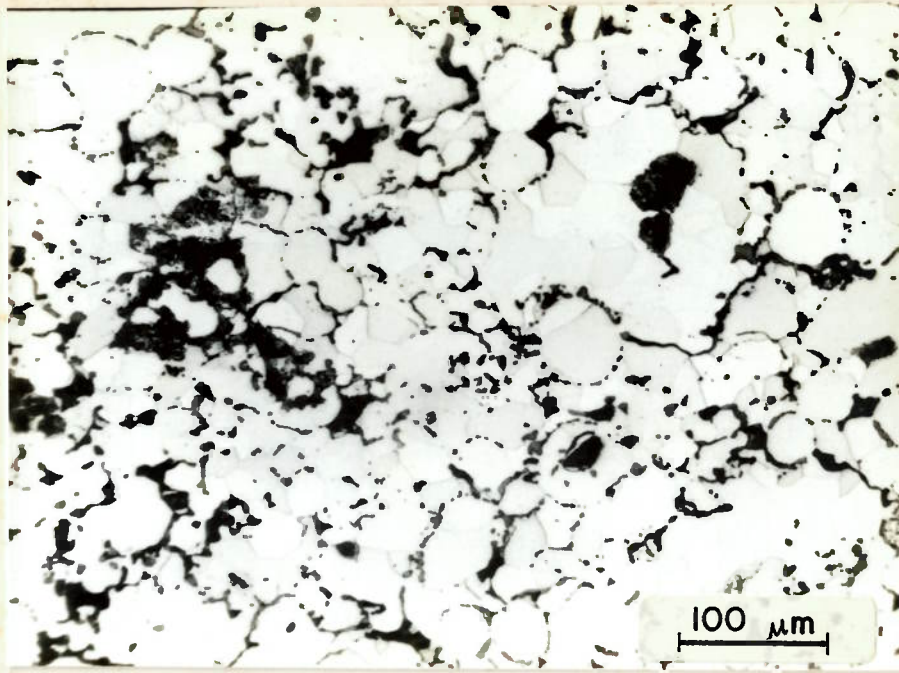


Figura VI.12- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1000 °C.

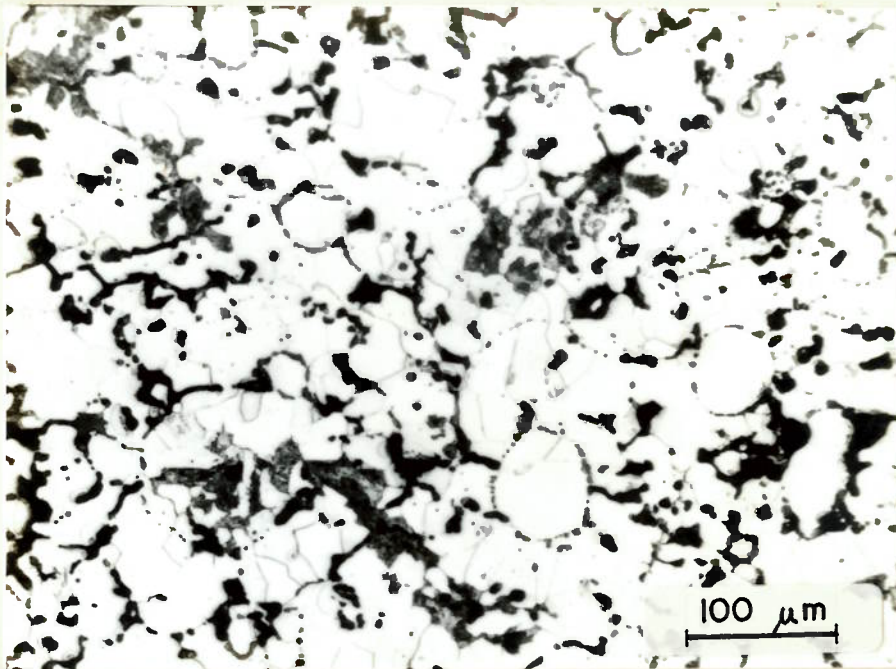


Figura VI.13- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1060 °C.

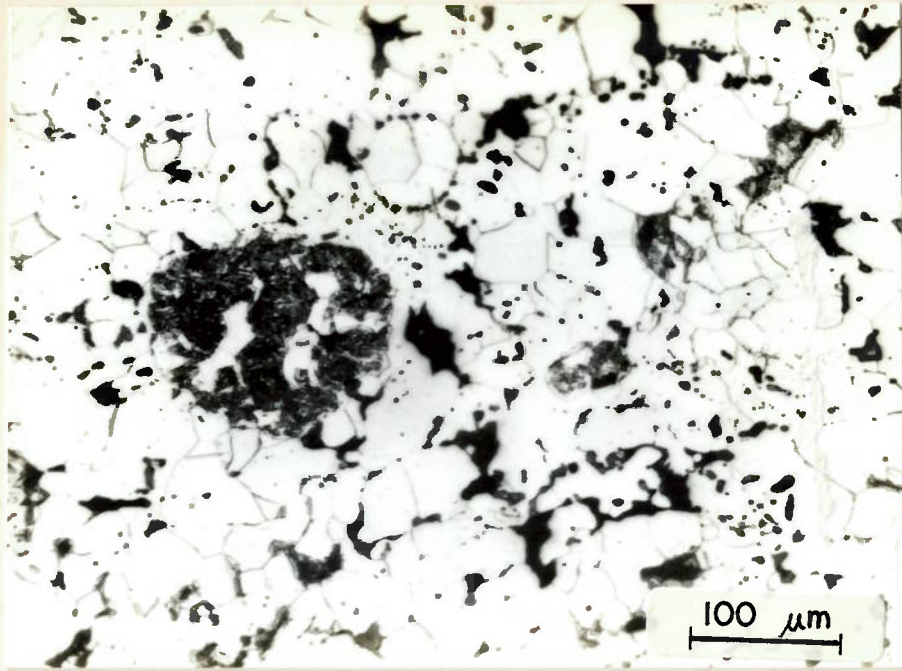


Figura VI.14- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1120 °C.

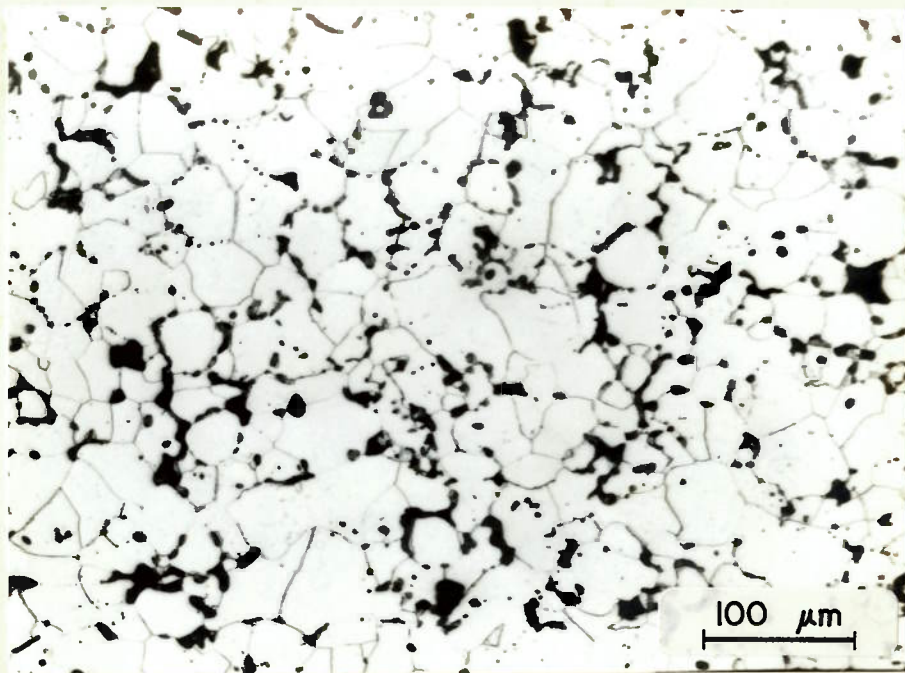


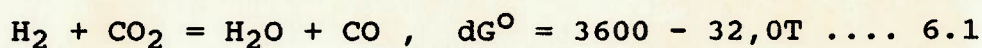
Figura VI.15- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1180 °C.

Passando agora para as micros da liga FeSiP. É importante lembrar que estas ligas foram produzidas pela mistura de Fe, Fe₃P e Fe₃Si. Temos aqui portanto a sinterização com fase líquida persistente (silicato acima de 874 °C) associada a sinterização com fase líquida transiente (produto da reação entre alfa e Fe₃P a 1049 °C).

Antes de se discutir a evolução microestrutural observada nas ligas FeSiP cabe aqui tecer comentários quanto à carbonetação das amostras, devido a presença do carbonato (fluxante), durante a sinterização. A figura VI.16 apresenta o teor de carbono em função da temperatura de sinterização para as ligas FeSi e FeSiP. Ambas as ligas carbonetam e descarbonetam com o aumento da temperatura de sinterização. A 940 °C a carbonetação das ligas FeSiP é bem mais acentuada que a observada nas liga FeSi. Esta diferença persiste para as demais temperaturas de sinterização. Em ambos os casos existe um máximo de carbono para uma temperatura de sinterização entre 900 e 1100 °C.

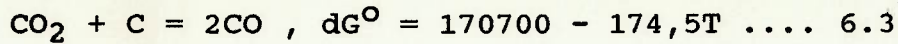
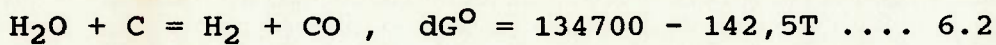
Neste trabalho não foi realizado um monitoramento da atmosfera de sinterização. Entretanto uma análise qualitativa pode ser oportuna.

No início da sinterização apenas H₂ e N₂ (ambos do gás verde) estão presentes. Com a decomposição do Na₂CO₃ uma pequena quantidade de CO₂ passa a compor a atmosfera de sinterização. Este CO₂ formado reagem com o H₂ segundo a reação:



Desta forma CO e H₂O são também introduzidos na atmosfera de sinterização.

O carbono dissolvido no ferro pode reagir com os gases então presentes das seguintes formas:



Os dados termodinâmicos determinam que em temperaturas superiores a aproximadamente 700 °C as reações 6.2 e 6.3 ocorrem, no sentido de produzir H₂ e CO. As concentrações de CO e H₂O são mais elevadas nas proximidades das amostras (nas proximidades das partículas que compõem as amostras) que as concentrações médias da atmosfera durante os estágios iniciais de sinterização. Portanto as reações 6.2 e 6.3 ocorrerão no sentido da formação de carbono mesmo em temperaturas superiores às previstas pela termodinâmica. Isto poderia explicar os altos valores de carbono em amostras sinterizadas mesmo a 1060 °C.

É de se esperar que a emissão de CO₂ para atmosfera termine com a completa decomposição do carbonato. A descarbonetação que se observa em temperaturas de sinterização superiores a 1060 °C deve estar ligada à presença de umidade no gás verde utilizado (reação 6.2).

É interessante notar que na sinterização a 880 °C a atmosfera apresentou-se carbonetante para as ligas FeSi e descarbonetante para as ligas FeSiP. A partir de 940 °C a atmosfera carboneta, diferenciadamente, ambas as ligas. A explicação para este comportamento diferenciado deve ser a seguinte: o fósforo promove ferritização (a passagem de fósforo para a matriz de ferro é rápida). A difusividade do carbono numa estrutura ferrítica é maior quando comparada com a difusividade numa estrutura austenítica. Considerando que a solubilidade do carbono na austenita é bem maior, podemos imaginar que o carbono, presente principalmente na atmosfera

de sinterização como resultado da decomposição do carbonato, se difundiria rapidamente em "canais" de ferrita, criado pelo fósforo, na direção da interface ferrita/austenita, dissolvendo-se então na austenita.

Nas micrografias (figuras VI.10-VI.15) observa-se que a 880 °C também é possível identificar início de interdifusão da mesma forma como o foi para as ligas FeSi. A 940 °C constata-se o aparecimento de perlita. Observa-se perlita mesmo em sinterizações a 1120 °C. Ela só desaparece a 1180 °C justamente quando o teor de carbono cai para valores da ordem de 10 ppm.

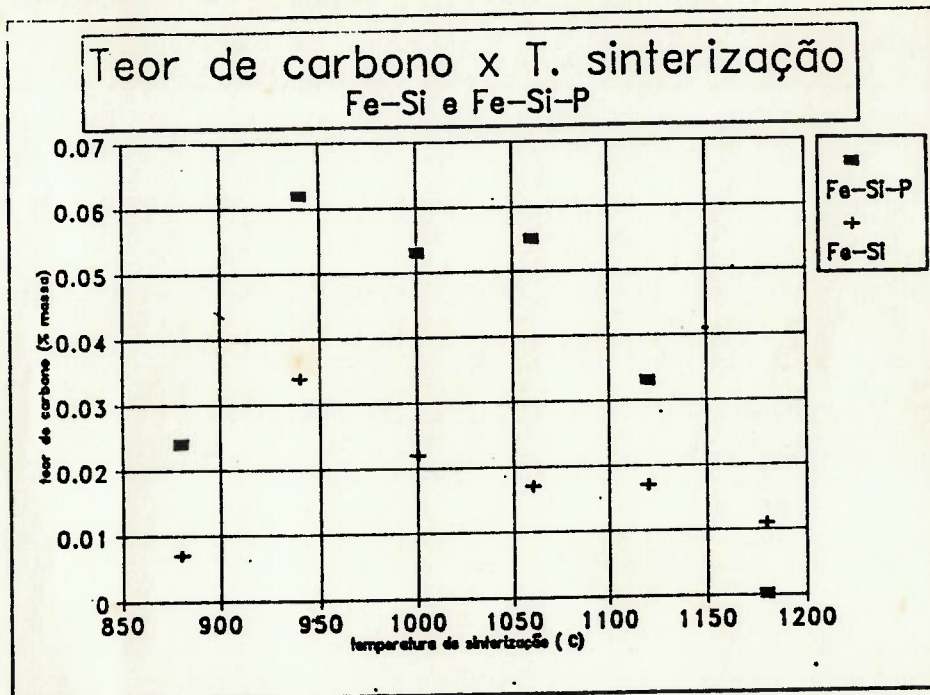


Figura VI.16 - Teor de carbono em função da temperatura de sinterização para amostras FeSi e FeSiP fluxadas.

A seqüência de micros apresentadas nas figuras VI.17-VI.22 mostra com maior aumento as microestruturas da liga FeSiP para as várias temperaturas de sinterização. A presença de perlita fica mais evidente. Aspectos microestruturas como a presença de fases com alto Si no caso das amostras sinterizadas a 880 °C e a presença de silicatos principalmente ao redor das partículas originais de Fe₃₀Si também ficam mais claros nesta seqüência.

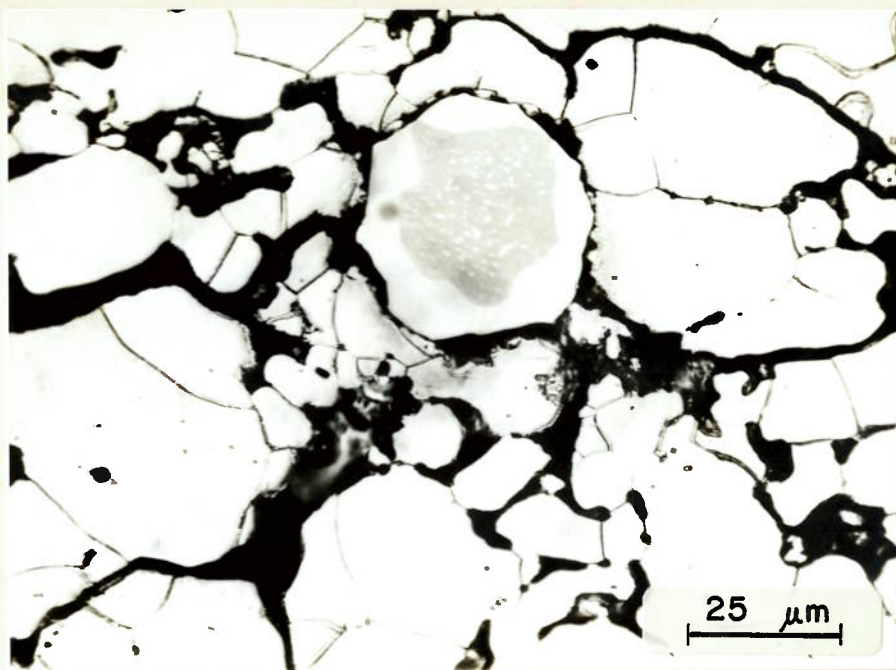


Figura VI.17 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 880 °C.

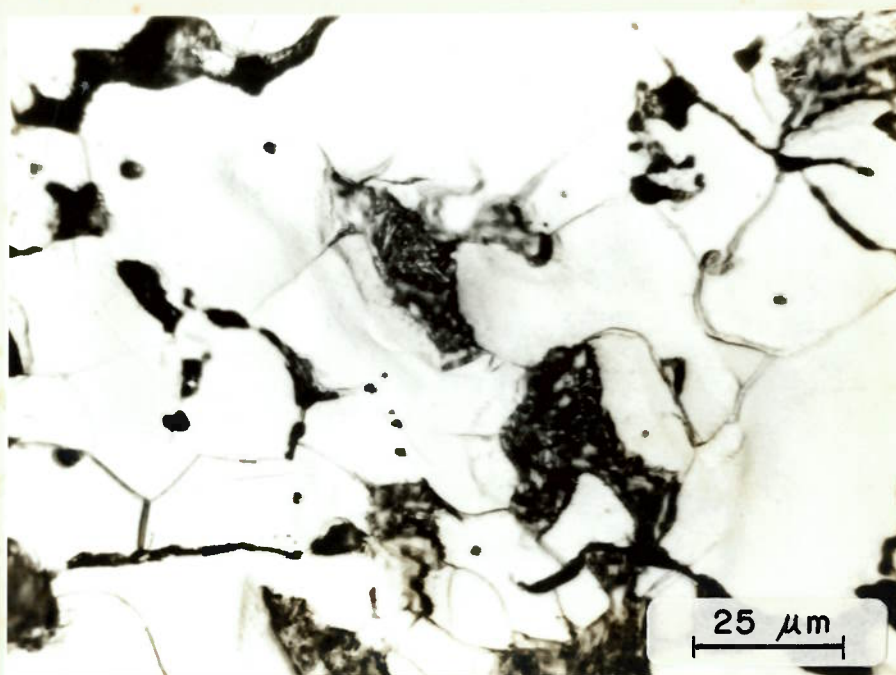


Figura VI.18 - Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 940 °C.

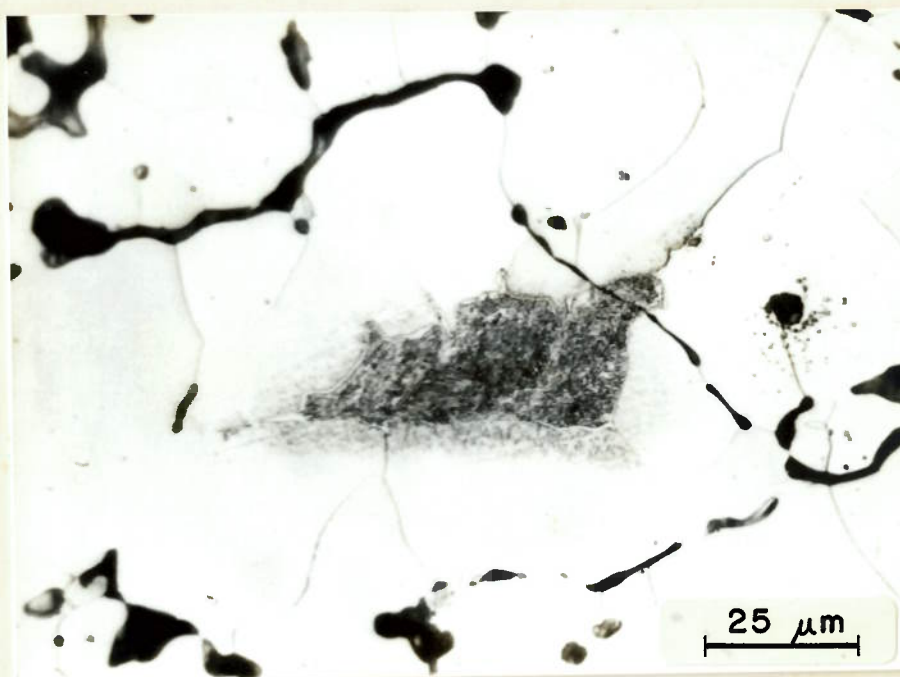


Figura VI.19- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1000 °C.

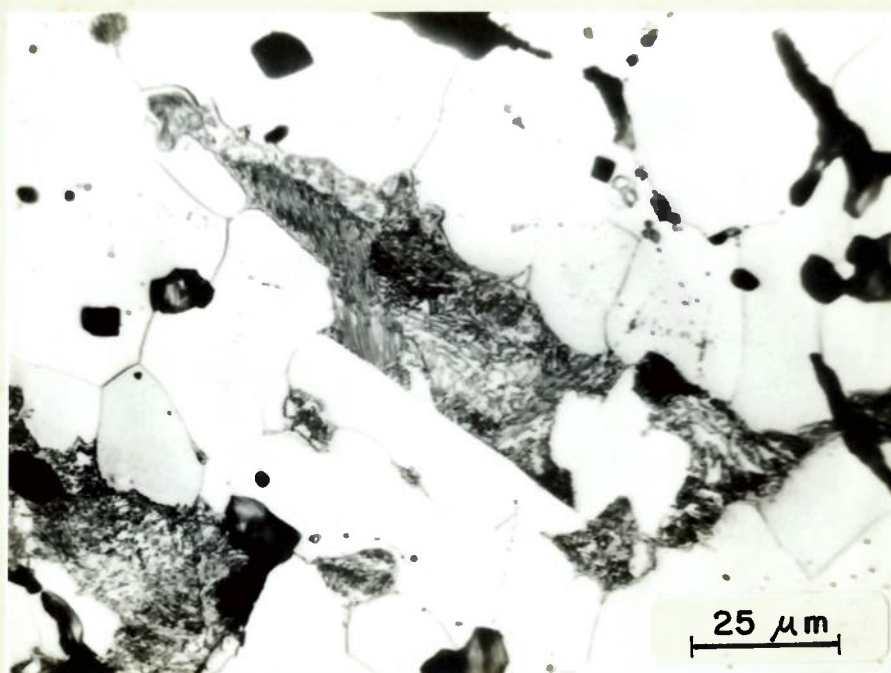


Figura VI.20- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1060 °C.



Figura VI.21- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1120 °C.

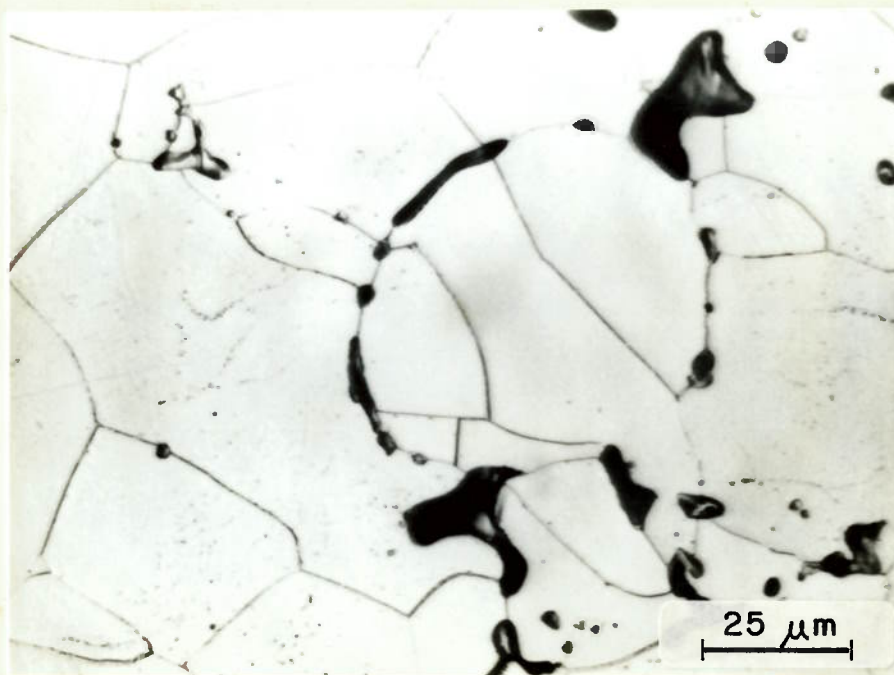


Figura VI.22- Micrografia óptica da liga FeSiP sinterizada a 1180 °C.

As figuras VI.23 e VI.24 apresentam fractografias com análise por dispersão de energia de amostras FeSiP sinterizadas a 880 e 1180 °C. Em ambas temos o perfil de Si traçado em partícula de Fe₃₀Si. A 880 °C constata-se heterogeneidade, diferentemente do observado a 1180 °C.

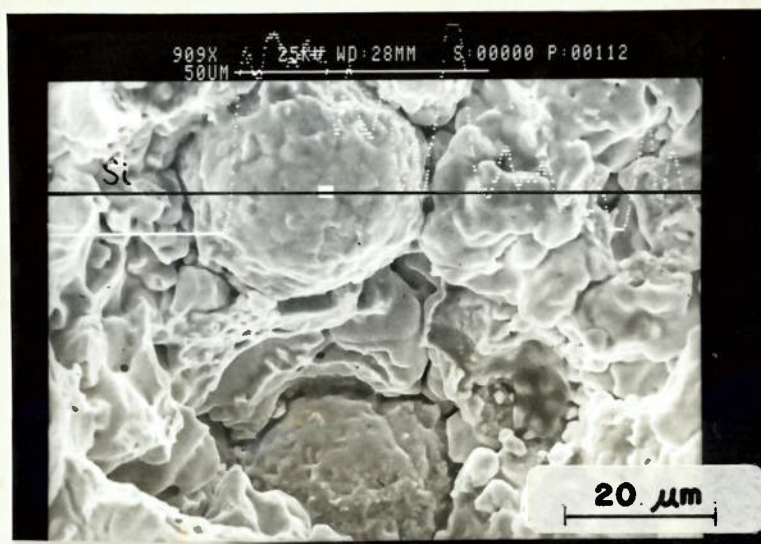


Figura VI.23 - Fractografia da amostra FeSiP fluxada e sinterizada a 880 °C. Perfil de Si. Constata-se partícula não dissolvida.

A micrografia eletrônica da figura VI.25 apresenta o perfil de Si para amostra FeSiP sinterizada a 1180 °C. A presença de silicato na superfície da partícula original de Fe₃₀Si é evidenciada.

Uma outra constatação microestrutural importante foi ligada às diferenças de difusividade do silício no ferro (a 1100 °C $D = 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e do ferro no silício (a 1100 °C $D = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

A seqüência de micros em campo escuro das figuras VI.26-VI.31 referentes as amostras de FeSi sinterizadas entre 880 e 1180 °C exemplificam isto, ou seja uma direcionalidade de difusão do Fe para o silício. As evidências são as microporosidades sempre presentes nas proximidades (e externamente) das partículas originais de Fe₃₀Si.

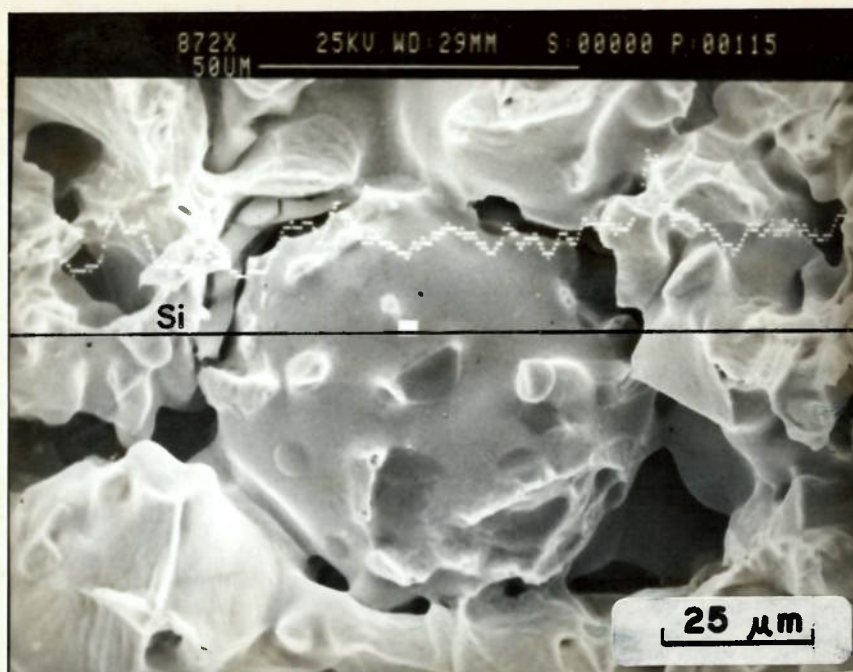


Figura VI.24 - Fractografia da amostra FeSiP fluxada e sinterizada a 1180 °C. Dissolução completa.

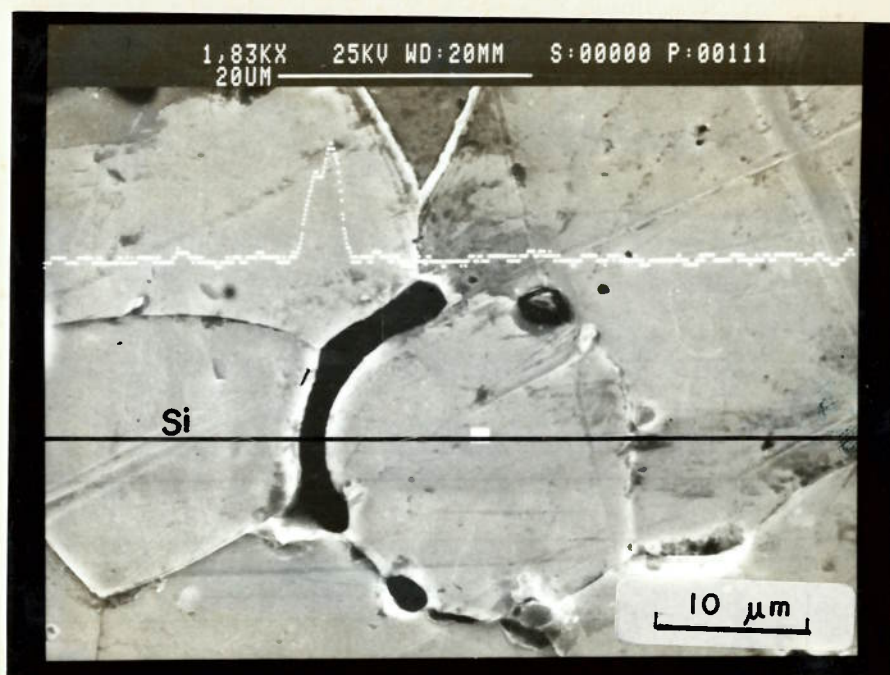


Figura VI.25 - Micrografia eletrônica de amostra FeSiP sinterizada a 1180 °C. Perfil de Si evidenciando presença de silicato no superfície da partícula originalmente de Fe₃₀Si.

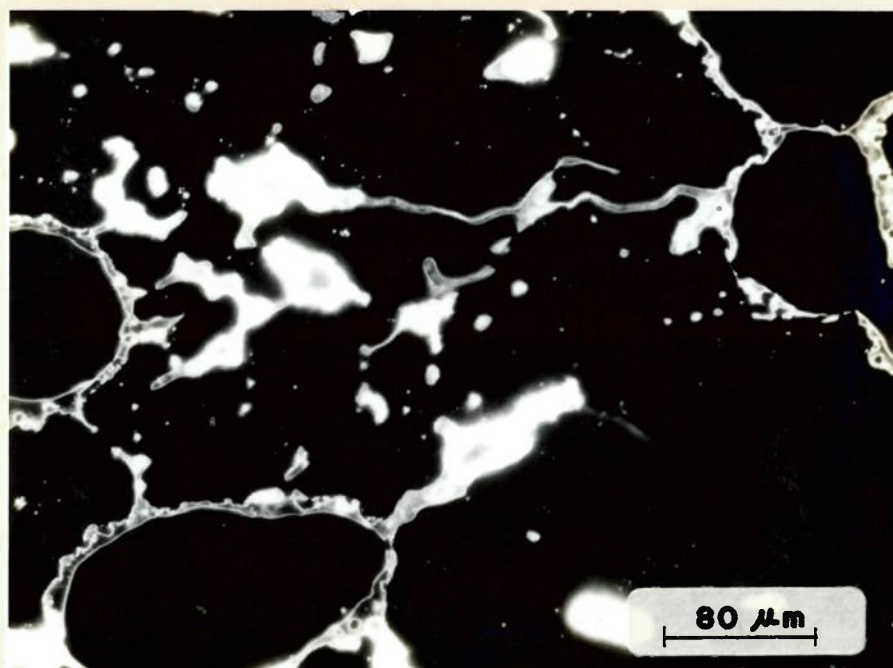


Figura VI.26 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 880 °C.
Campo escuro.

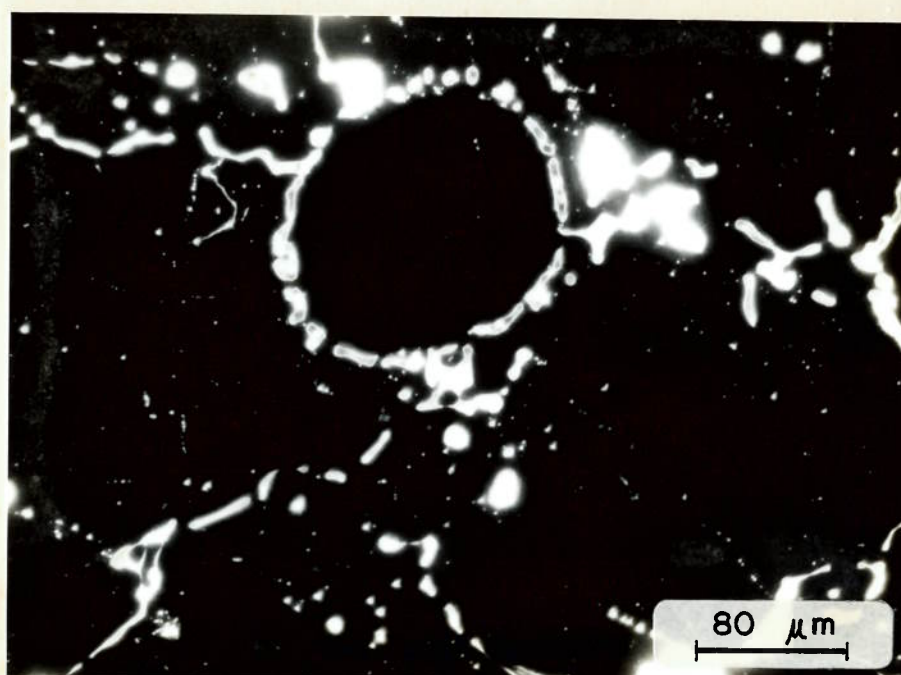


Figura VI.27 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 940 °C.
Campo escuro.

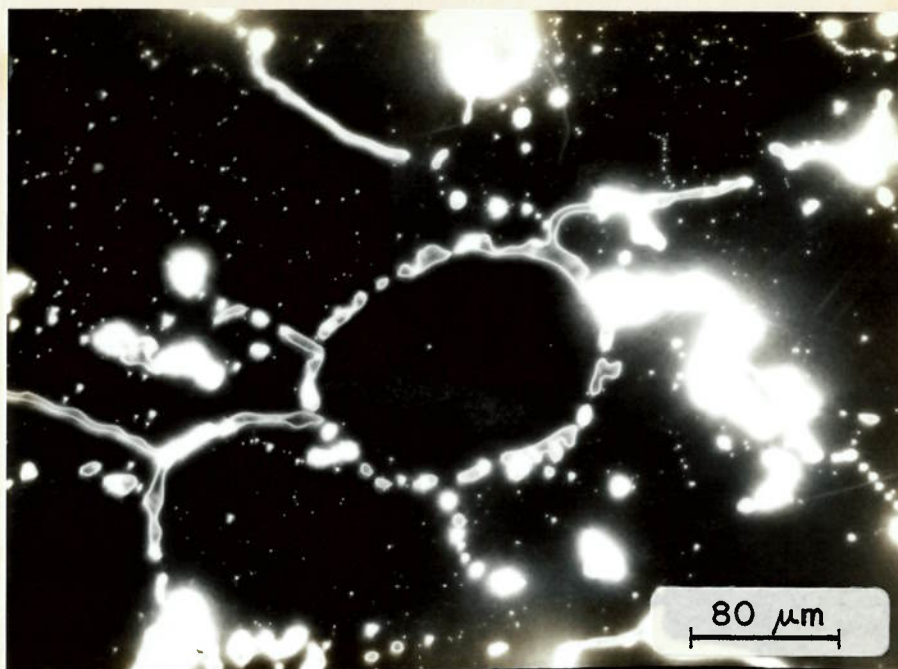


Figura VI.28 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1000 °C.
Campo escuro.

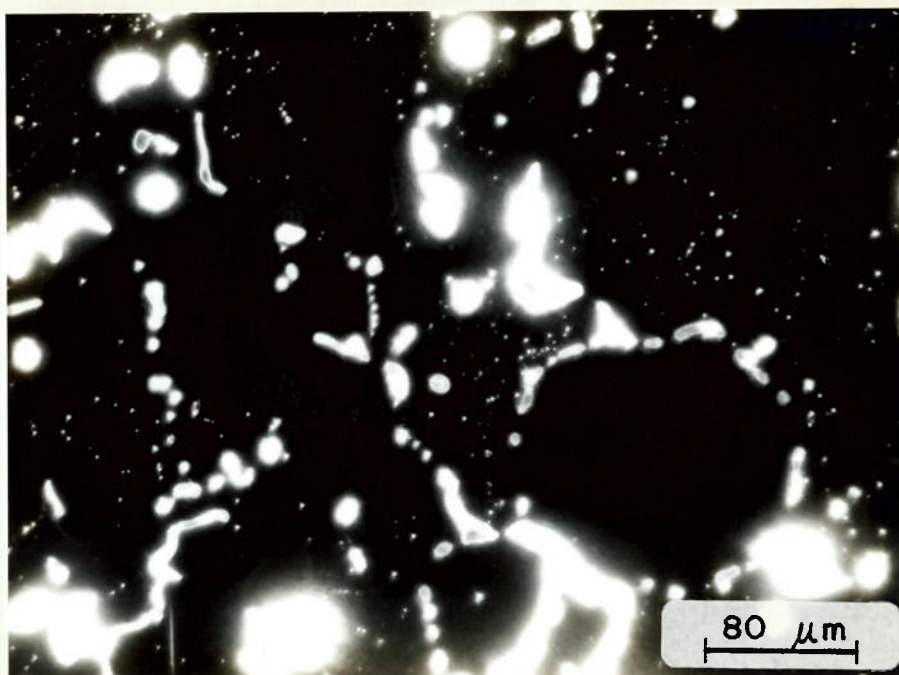


Figura VI.29 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1060 °C.
Campo escuro.

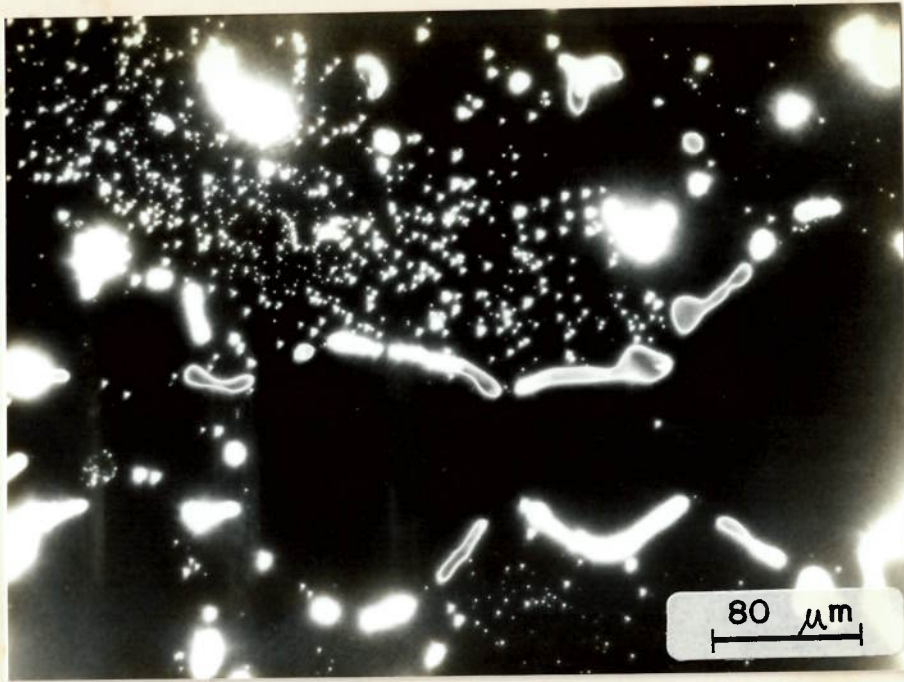


Figura VI.30 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1120 °C.
Campo escuro.

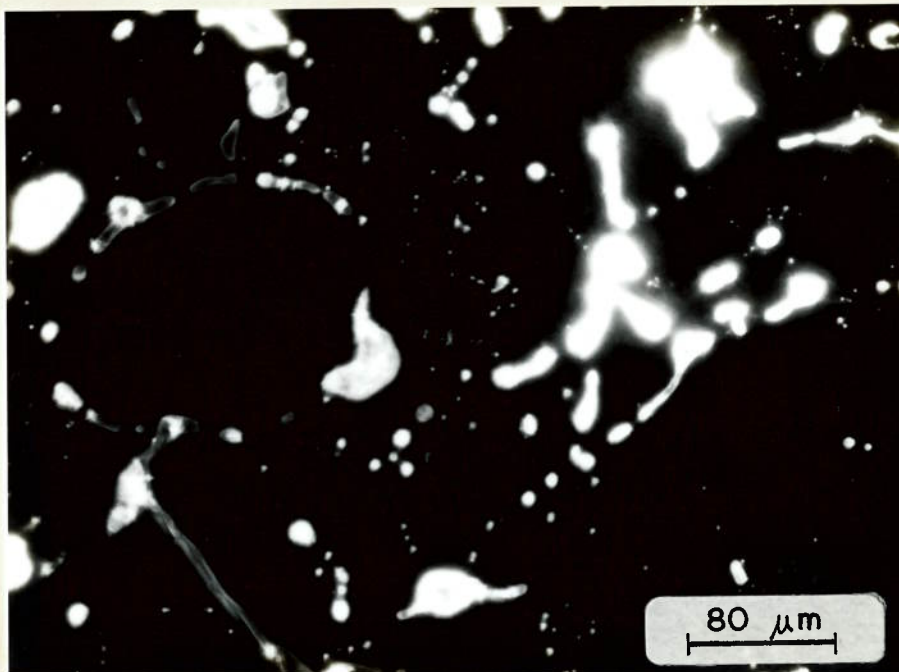


Figura VI.31 - Micrografia óptica da liga FeSi sinterizada a 1180 °C.
Campo escuro.

VI.2 - Propriedades Magnéticas

Um dos primeiros aspectos a ser analisado é a variação da coercividade com a temperatura de sinterização para as duas ligas investigadas, FeSi e FeSiP. A tabela VI.1 identifica as amostras e a tabela VI.2 apresenta valores de coercividade para indução B igual a 1,0T.

Amostra	Liga	Densidade (g/cm ³)	T. de sinterização (°C)
f880	FeSi	6,93	880
f940	FeSi	6,88	940
f1000	FeSi	6,91	1000
f1060	FeSi	6,92	1060
f1120	FeSi	6,94	1120
f1180	FeSi	6,98	1180
Pf880	FeSiP	6,79	880
Pf940	FeSiP	6,82	940
Pf1000	FeSiP	6,85	1000
Pf1060	FeSiP	6,87	1060
Pf1120	FeSiP	7,05	1120
Pf1180	FeSiP	7,16	1180

Tabela VI.1 - Identificação e densidades das amostras investigadas.

Amostra	H _C (DC) (A/m)	H _C (6Hz) (A/m)	H _C (30Hz) (A/m)	H _C (60hz) (A/m)
f880	188	462	852	1149
f940	213	397	674	871
f1000	172	356	631	843
f1060	167	308	519	683
f1120	150	296	529	728
f1180	174	454	841	1148
Pf880	140	327	591	950
Pf940	141	274	519	857
Pf1000	139	292	519	694
Pf1060	124	240	393	461
Pf1120	99	190	316	558
Pf1180	101	228	501	858

Tabela VI.2 - Coercividade em função da frequência e da temperatura de sinterização.

As figuras VI.32 e VI.33 apresentam a coercividade como função da temperatura de sinterização para 4 frequências de ensaio diferentes, 0Hz(DC), 6Hz, 30Hz e 60Hz.

Para frequências superiores a 6Hz e para ambas as ligas observa-se um vale de coercividade, ou seja, a coercividade decresce com a temperatura de sinterização passando por um mínimo a partir do qual começa a crescer.

A explicação deste vale deve estar associada aos efeitos conjuntos da densificação e da interdifusão na resistividade elétrica e portanto na coercividade AC. Até 1060 °C a solubilização do silício no ferro determina o aumento da resistividade elétrica sobrepondo-se ao efeito oposto da possível densificação. Em temperaturas superiores a 1060 °C, onde a grande parte do silício já se encontra em solução, a densificação promove redução de resistividade e por conseguinte aumento de coercividade AC. É interessante notar que o vale de coercividade é bem mais definido a 60Hz, perdendo definição com a redução da frequência e inexistindo em corrente contínua.

As figuras VI.34 e VI.35 apresentam coercividade contra frequência. Observa-se um comportamento monotônico crescente. Este comportamento confirma o efeito das correntes parasitas quando da excitação AC. A figura VI.36 apresenta o efeito da frequência no alargamento da curva de histerese para uma das amostras ensaiadas, no caso uma liga FeSiP sinterizada a 1000 °C. Quanto maior a frequência mais "gorda" é a histerese, ou seja, maior é a perda total, que como vimos é a somatória das perdas por histerese (DC) e as perdas por correntes parasitas. O mesmo comportamento foi observado para todas as outras amostras.

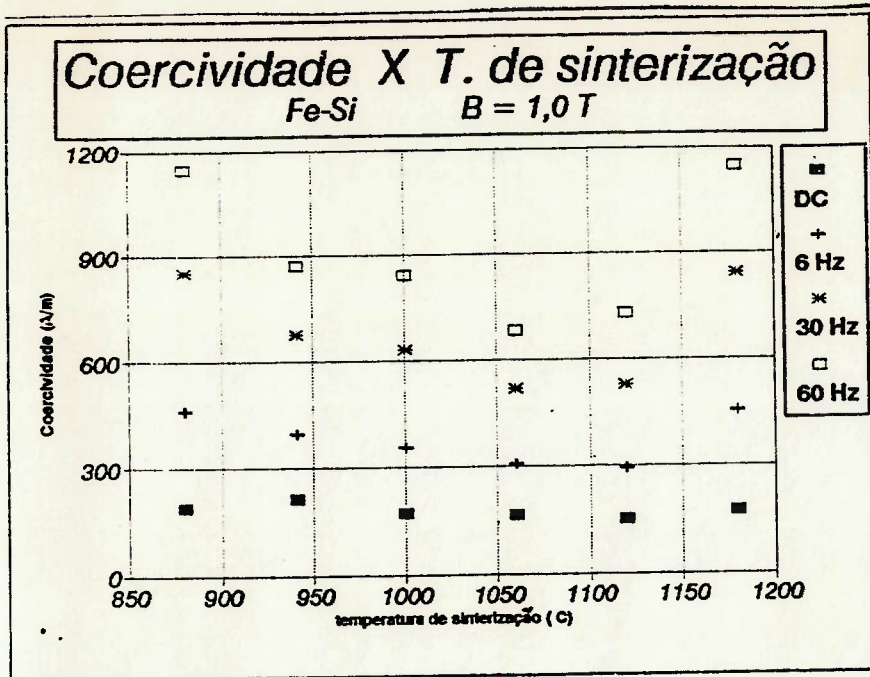


Figura VI.32 - Coercividade em função da temperatura de sinterização para liga FeSi. Indução de 1,0 T. Frequência de 0 (DC) a 60Hz.

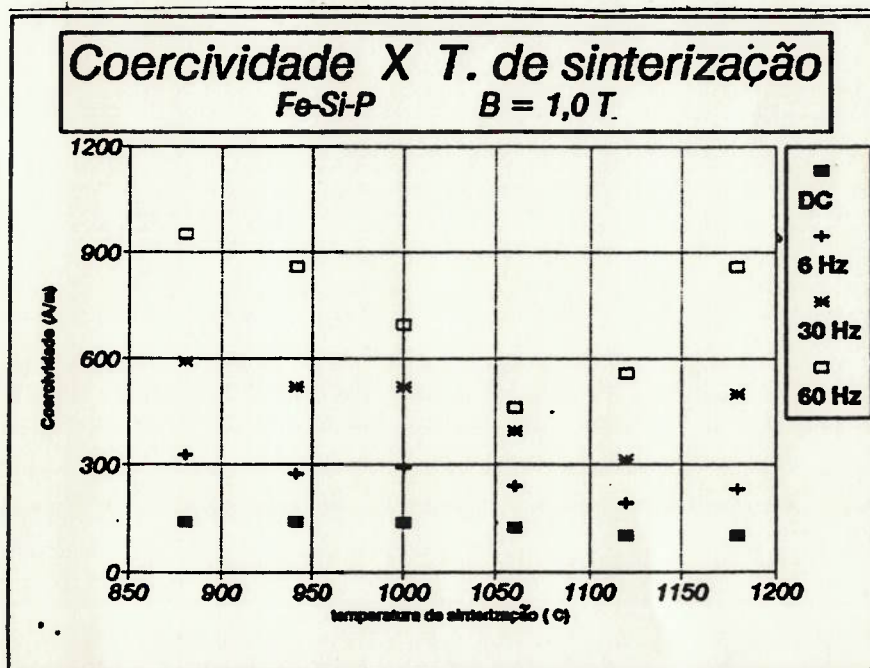


Figura VI.33 - Coercividade em função da temperatura de sinterização para liga FeSiP. Indução de 1,0 T. Frequência de 0 (DC) a 60 HZ.

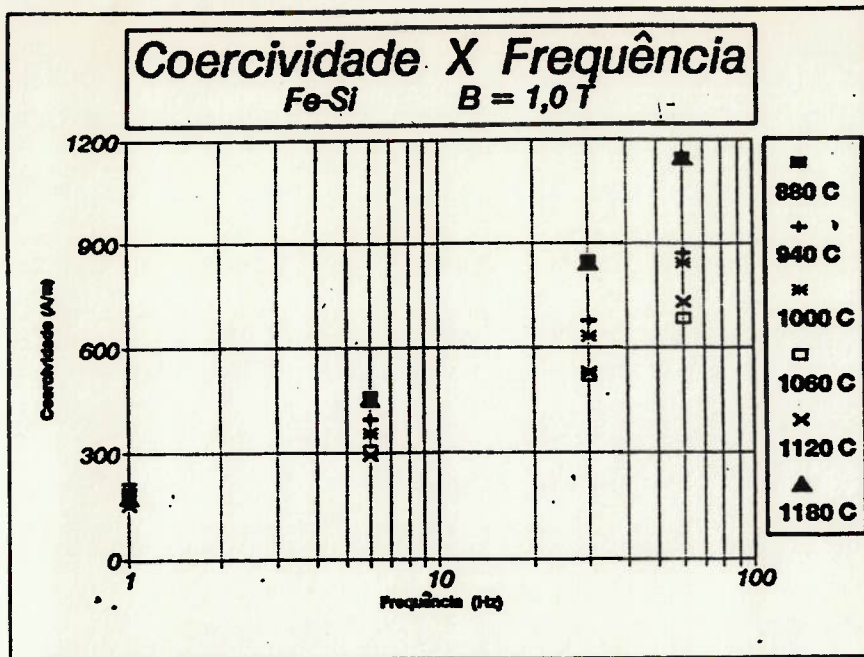


Figura VI.34 - Coercividade em função da frequência para liga FeSi. Indução de 1,0 T. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C

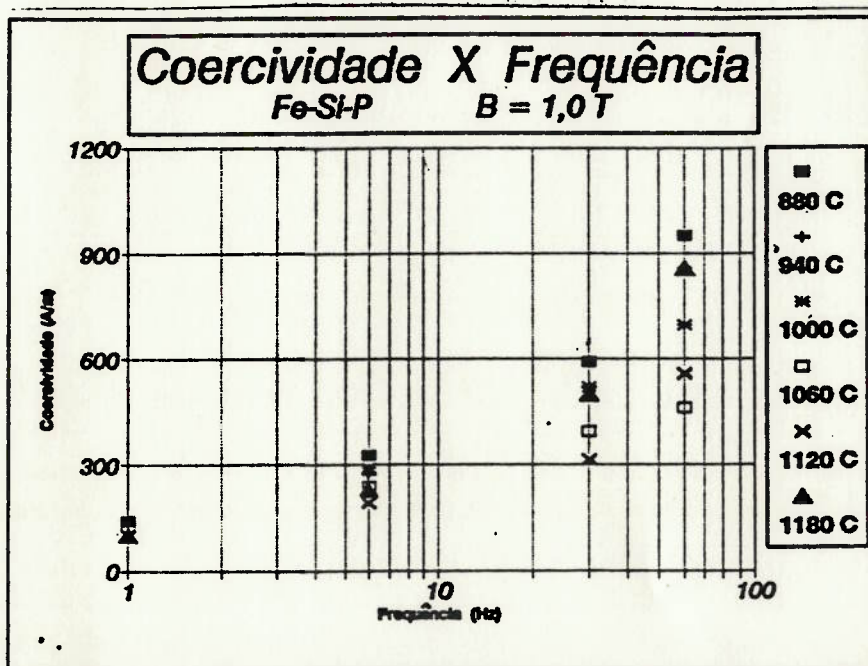


Figura VI.35 - Coercividade em função da frequência para liga FeSiP. Indução de 1,0 T. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

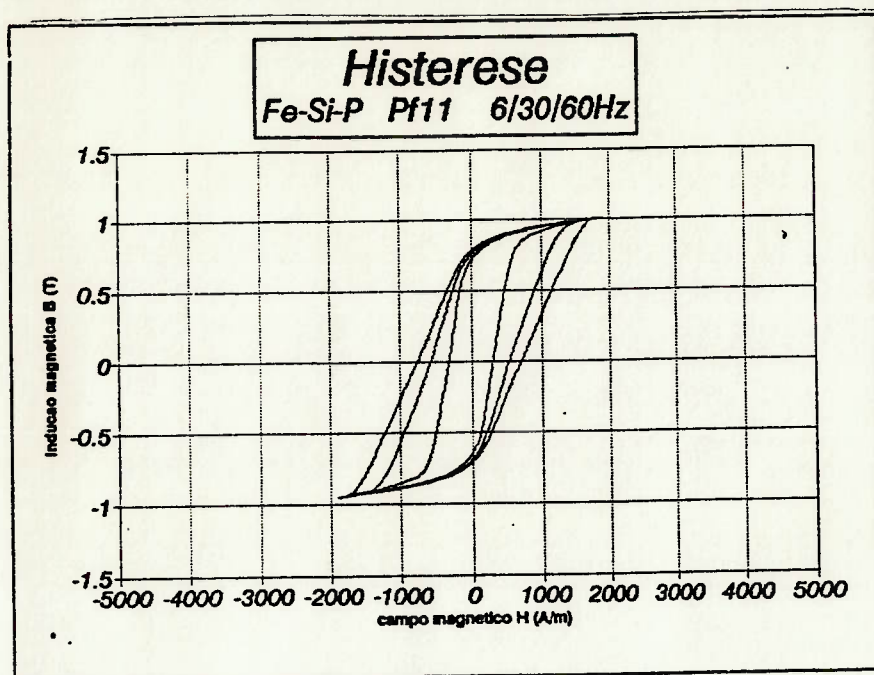


Figura VI.36 - Curvas de histerese para liga FeSiP sinterizada a 1000 °C. Frequências de 6, 30 e 60 Hz.

Os valores de coercividade (AC e DC) para as amostras com fósforo são inferiores aos observados nas amostras sem fósforo (tabelas VI.1 e VI.2). O efeito do fósforo nas propriedades magnéticas é semelhante ao do silício no sentido de reduzir a anisotropia magneto-cristalina e aumentar a resistividade elétrica. Esta deve ser a explicação dos melhores resultados de coercividade para as amostras com fósforo.

As tabelas VI.3 e VI.4 apresentam resultados de permeabilidade magnética máxima e de indução a 800 A/m (B_{10}) em função da temperatura de sinterização e em frequências de 0,6Hz, 6Hz, 30Hz, 60Hz e 100Hz.

Amostra	$\mu_{0,6}$	μ_6	μ_{30}	μ_{60}	μ_{100}
f880	868	877	883	544	467
f940	956	955	885	703	656
f1000	1204	1189	934	674	569
f1060	1368	1358	1091	806	714
f1120	1353	1356	1023	722	616
f1180	963	988	781	566	474
Pf880	1682	1647	925	660	567
Pf940	1690	1635	958	665	567
Pf1000	1500	1485	1170	856	726
Pf1060	2112	2007	1024	835	701
Pf1120	2406	2319	1455	963	815
Pf1180	2164	2057	992	646	526

Tabela VI.3 - Permeabilidade magnética máxima em função da temperatura de sinterização para várias frequências (0,6, 6, 30, 60 e 100Hz).

Amostra	$B(10)_{0,6}$ (T)	$B(10)_6$ (T)	$B(10)_{30}$ (T)	$B(10)_{60}$ (T)	$B(10)_{100}$ (T)
f880	0,5633	0,5697	0,5729	0,5006	0,4230
f940	0,6905	0,7118	0,7277	0,6527	0,5984
f1000	0,7671	0,7867	0,7836	0,6339	0,5162
f1060	0,8392	0,8435	0,8435	0,7283	0,6204
f1120	0,8685	0,8716	0,8645	0,6704	0,5404
f1180	0,6465	0,6422	0,6421	0,5432	0,4507
Pf880	0,9098	0,9108	0,8203	0,5527	0,4642
Pf940	0,9628	0,9610	0,8932	0,5945	0,4956
Pf1000	0,8268	0,8288	0,8307	0,7473	0,6171
Pf1060	1,0360	1,0502	0,9455	0,7077	0,5822
Pf1120	1,1001	1,0970	1,1001	0,8569	0,6791
Pf1180	1,0091	1,0070	0,8813	0,5217	0,4047

Tabela VI.4 - Indução a 800 A/m ($B(10)$) em função da temperatura de sinterização para várias frequências (0,6, 6, 30, 60 e 100Hz).

A figura VI.37 apresenta curvas de magnetização comparando resultados obtidos para amostra Pf1120 e resultados da literatura⁽⁷⁾. Os resultados são comparáveis mesmo levando-se em conta que Itoh⁽⁷⁾ utilizou maior porcentagem de silício (3,0% em massa) e temperaturas de sinterização superiores a 1200 °C

As figuras VI.38, VI.39, VI.40, VI.41 apresentam $B_{(10)}$ e u em função da frequência para as várias temperaturas de sinterização, e para as ligas FeSi e FeSiP. O comportamento de $B_{(10)}$ com frequência é muito parecido com o de u com frequência, ou seja, existe um valor de frequência limite para a qual a queda de permeabilidade ou $B_{(10)}$ passa a ser considerável.

O comportamento das propriedades magnéticas com a frequência é função da resistividade elétrica, já que tanto a queda de u e $B_{(10)}$, como o aumento da coercividade com o aumento da frequência estão ligados ao efeito das correntes parasitas. Estas correntes por sua vez dependem da resistividade do material.

A tabela VI.5 apresenta coercividade a 60Hz, $B_{(10)}$ a 60Hz e permeabilidade máxima a 60Hz em função da resistividade elétrica.

Amostra	H_C (60Hz) (A/m)	B_{10} (60Hz) (T)	u (60Hz)	Resist. ($\mu\text{ohm-cm}$)
f880	1149	0,5006	544	22,35
f940	871	0,6527	703	31,44
f1000	843	0,6339	674	28,65
f1060	683	0,7283	806	31,27
f1120	728	0,6704	722	30,70
f1180	1148	0,5432	566	26,43
Pf880	950	0,5527	660	22,89
Pf940	857	0,5945	665	34,02
Pf1000	694	0,7473	856	42,41
Pf1060	461	0,7077	835	36,85
Pf1120	558	0,8569	963	40,70
Pf1180	858	0,5217	646	26,76

Tabela VI.5 - Propriedades magnéticas AC, 60Hz, em função da resistividade elétrica.

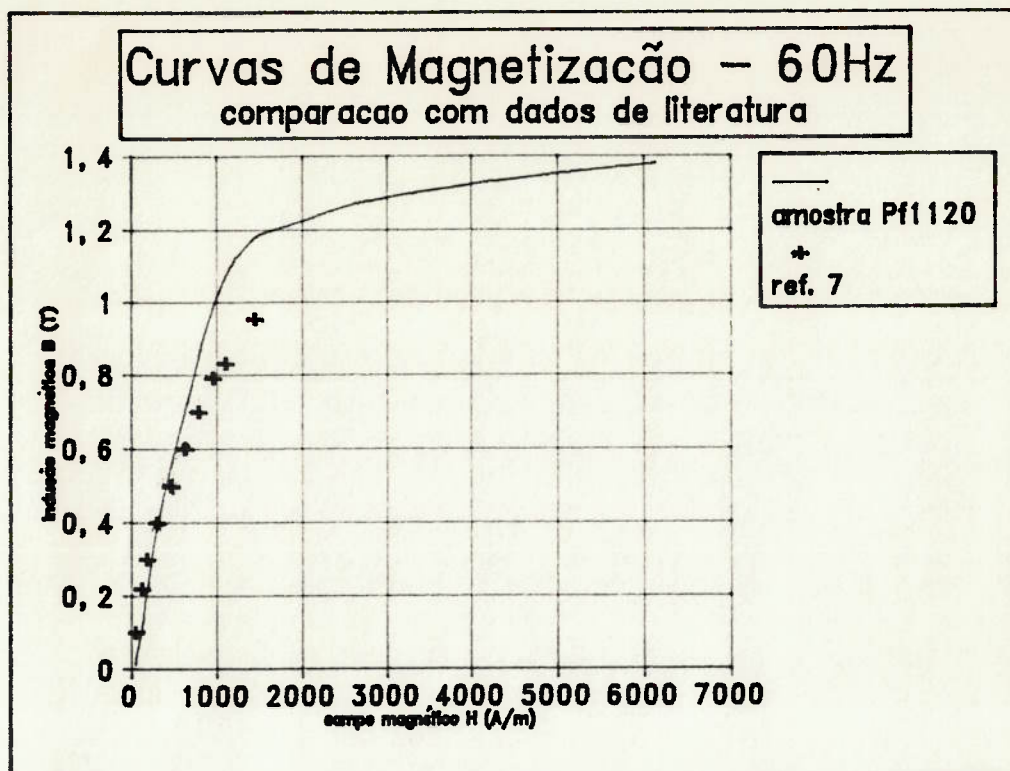


Figura VI.37 - Curvas de magnetização, comparando resultados da amostra Pf1120 e resultados da literatura (7).

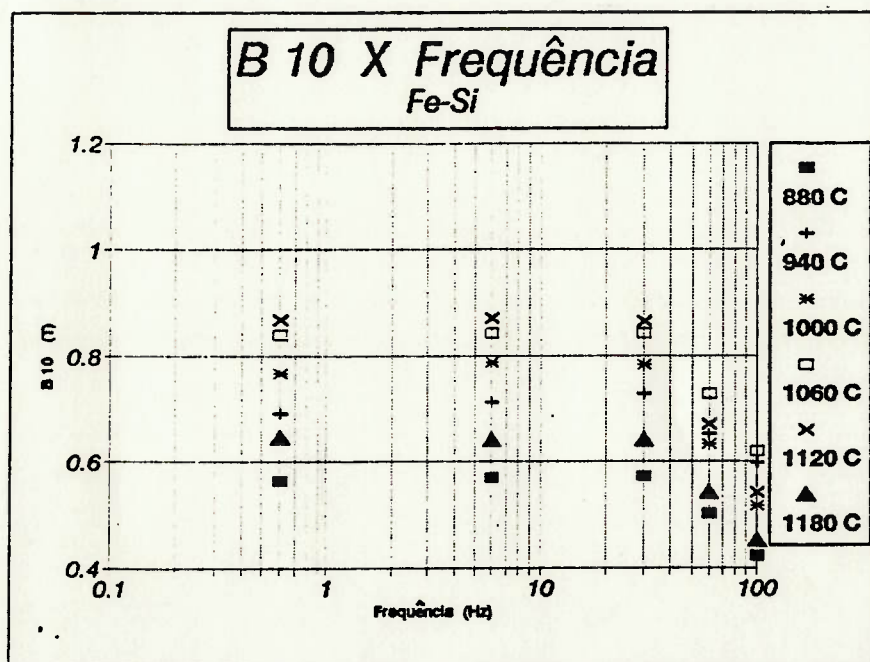


Figura VI.38 - Indução a 800 A/m (B_{10}) em função da frequência para liga FeSi. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

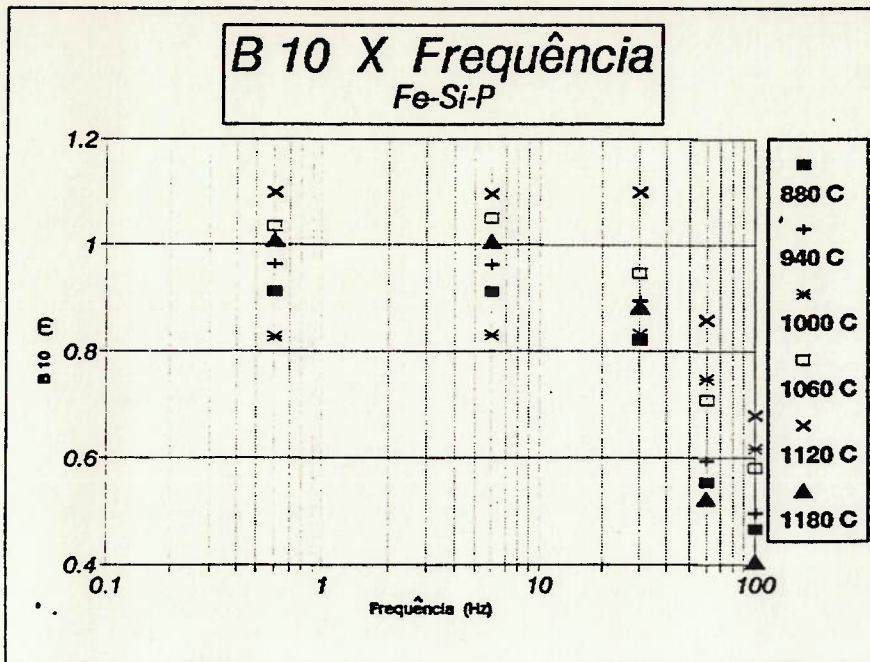


Figura VI.39 - Indução a 800 A/m em função da frequência para liga FeSiP. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

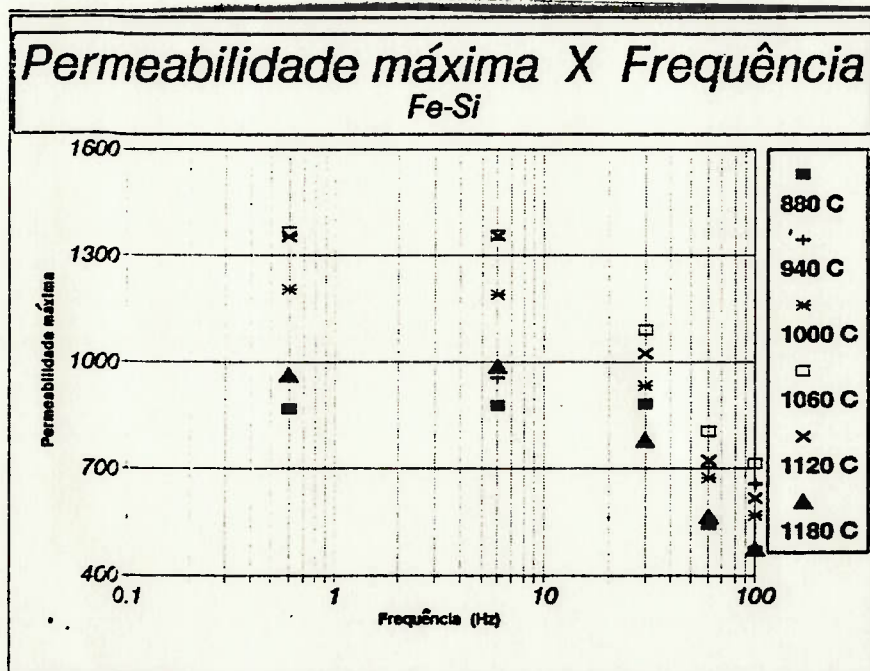


Figura VI.40 - Permeabilidade máxima em função da frequência para liga FeSi. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

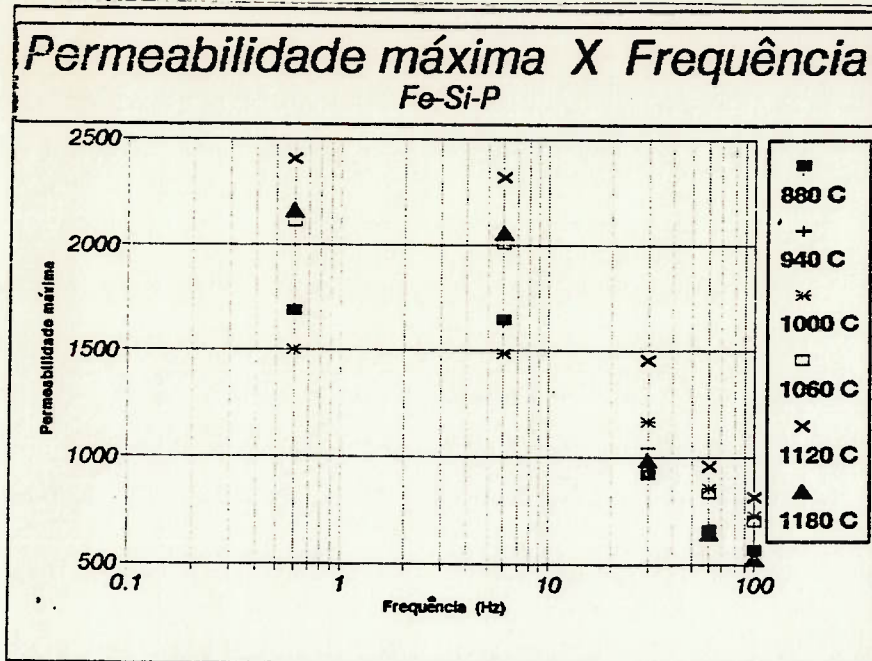


Figura VI.41 - Permeabilidade máxima em função da frequência para liga FeSiP. Temperatura de sinterização de 880 a 1180 °C.

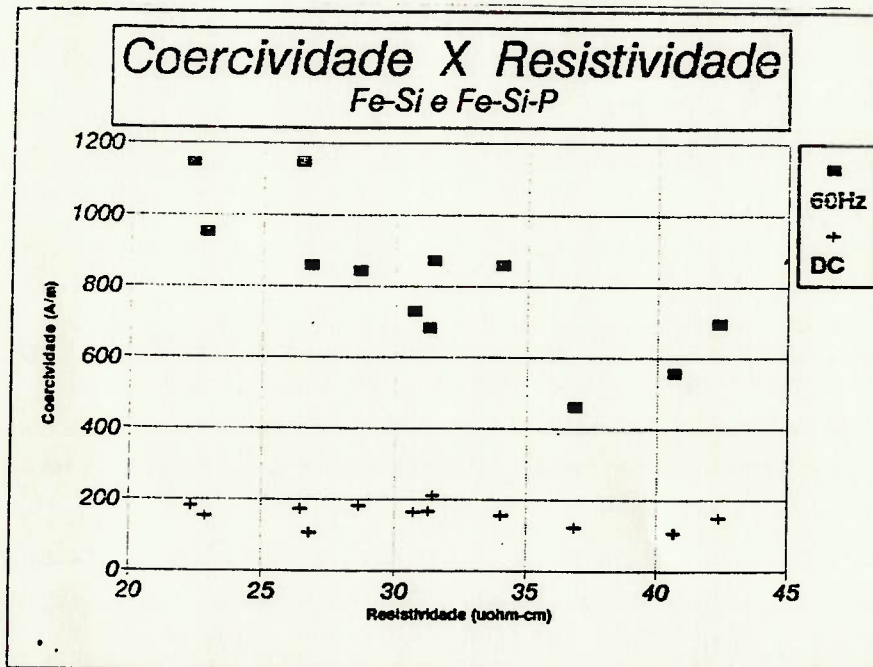


Figura VI.42 - Coercividade em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60Hz e DC.

A figura VI.42 apresenta coercividade contra resistividade elétrica para as ligas FeSi e FeSiP. Nota-se que H_C a 60Hz decresce com o aumento da resistividade, já que esta minimiza os efeitos das correntes parasitas. O mesmo não acontece com valores de H_C em corrente contínua, como era de se esperar.

As figuras VI.43 e VI.44 apresentam u_{max} e B_{10} contra resistividade elétrica para as ligas FeSi e FeSiP. Ambos os parâmetros crescem com o aumento da resistividade. É possível também uma diferenciação relativa a frequência de ensaio. A 100Hz tanto B_{10} como u_{max} são inferiores aos valores a 60Hz.

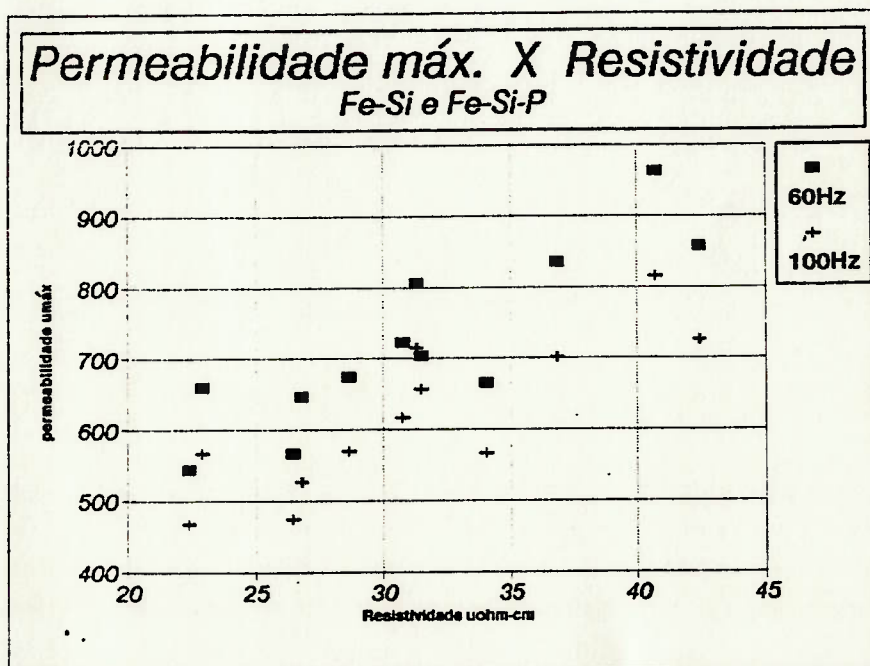


Figura VI.43 - Permeabilidade máxima em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60 e 100 Hz.

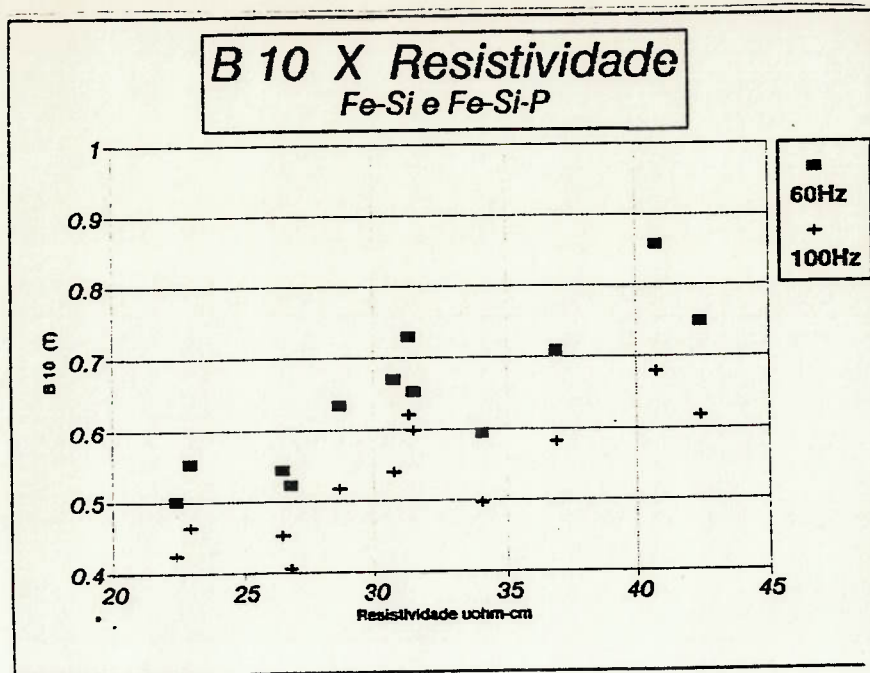


Figura VI.44 - Indução a 800 A/m (B_{10}) em função da resistividade elétrica para ligas FeSi e FeSiP. Frequência de 60 e 100 Hz.

Com esta seqüência de resultados foi possível comprovar principalmente o efeito da resistividade elétrica nas propriedades magnéticas em corrente alternada. Esta boa correlação se dá pelo fato de que tanto resistividade como propriedades magnéticas são sensíveis à microestrutura, e contabilizam tanto os efeitos da densificação como os da interdifusão.

VI.3 - Análise Química e Propriedades Mecânicas

VI.3.1 - Análise Química

A questão da descarbonetação já foi discutida anteriormente por estar intimamente ligada à microestrutura observada, principalmente para as ligas FeSiP.

materiais e para as várias temperaturas de sinterização. A tabela VI.6 apresenta estes resultados.

Amostra	C (%m)	O (ppm)	Na (%m)	S (%m)
f880	0,007	2587	0,142	0,007
f940	0,034	2870	0,116	0,008
f1000	0,022	3047	0,186	0,008
f1060	0,017	2928	0,094	0,007
f1120	0,017	2803	0,078	0,009
f1180	0,011	3480	0,072	0,014
Pf880	0,024	3193	0,127	0,007
Pf940	0,062	3107	0,142	0,007
Pf1000	0,053	2979	0,144	0,007
Pf1060	0,055	3062	0,122	0,007
Pf1120	0,033	3069	0,128	0,008
Pf1180	0,001	4403	0,099	0,008

Tabela VI.6 - Composição química das amostras de FeSi e FeSiP sinterizadas entre 880 e 1180 °C.

No carbonato de sódio Na_2CO_3 43,4% é Na, 11,3% é C, e 45,3% é O. Foi adicionado 0,4% em massa de carbonato, o que corresponde a: 0,174% de Na; 0,045% de C; e 0,181% de O.

Comparando estes valores com os da tabela VI.6 pode-se tecer os seguintes comentários:

Verifica-se uma perda de sódio, provavelmente por evaporação, em todos os casos. A perda parece ser mais intensa para altas temperaturas de sinterização. Isto explica evidências de evaporação, já que foi observada a presença de pó branco nas portas do forno de sinterização. O Na seria o principal candidato por apresentar ponto de ebulição de 892 °C, no entanto sua presença só seria possível se houvesse redução do Na_2O pelo H_2 . Esta redução é termodinamicamente impossível nas condições de sinterização empregadas. O Na_2CO_3 adicionado e o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ apresentam ponto de fusão de 851 e 854 °C respectivamente. A perda por evaporação deve estar portando ligada a

impossível nas condições de sinterização empregadas. O Na_2CO_3 adicionado e o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ apresentam ponto de fusão de 851 e 854 °C respectivamente. A perda por evaporação deve estar portando ligada a estes compostos. Mesmo porque o pó branco presente nas portas do forno não mostrou-se corrosivo, diferentemente do que ocorreria com a presença de sódio metálico.

Com relação aos teores de oxigênio pode-se, numa primeira análise, constatar que houve oxidação durante a sinterização, já que somando-se todo o oxigênio de entrada (1300 ppm do pó de Fe_3O_4 , mais 950 ppm do pó de Fe, mais o oxigênio do carbonato) teria-se 2775 ppm, valor inferior a média dos analisados nos sinterizados. O valor de 2775 é superestimado pois espera-se a redução dos óxidos de ferro pelo hidrogênio.

A questão do método de análise de oxigênio e sua eficiência deve ser colocada. O aparelho na verdade analisa os gases formados pela redução por grafita (cadinho) dos óxidos presentes na amostra. A temperatura de análise é de aproximadamente 2000 °C. A eficiência da análise depende muito do contato da amostra com o cadinho. Acredita-se que em duas amostras com um mesmo teor de oxigênio sendo que numa delas presente na forma de SiO_2 e em outra presente com $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ apresentariam resultados diferentes, justamente pelo fato de que o silicato funde-se a baixa temperatura promovendo um melhor contato entre cadinho e amostras. O que na verdade questiona-se é os 1300 ppm analisados para o pó Fe_3O_4 , o teor de oxigênio deste pó deve ser maior.

VI.3.2 - Propriedades Mecânicas

O levantamento de alguns valores de propriedades mecânicas teve por objetivo uma avaliação indireta da interdifusão e a possibilidade de comparação com dados da literatura (10,11).

A tabela VI.7 apresenta valores de limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e dureza Rockwell B.

Amostra	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)	along. (%)	Rockwell B
f880	86	94	0,9	28
f940	128	144		42
f1000				40
f1060	187	205	2,5	50
f1120	157	223		50
f1180	185	215	2,5	42
Pf880				57
Pf940				66
Pf1000				69
Pf1060				72
Pf1120				72
Pf1180				73

Tabela VI.7 - Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas.

Não são muitas as informações contidas na evolução das propriedades mecânicas com a temperatura de sinterização. Nas ligas FeSi existe uma tendência na definição de um máximo de limites de escoamento e resistência para temperatura de sinterização entre 1060 e 1180 °C. A dureza parece acompanhar esta tendência. Este fato pode estar ligado a variação do teor de carbono com a temperatura de sinterização.

Destaca-se também a grande diferença de dureza entre amostras com e sem fósforo, principalmente para temperatura de sinterização de 880 °C.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES

Amostras de FeSi e FeSiP sinterizadas a 1180 °C por 3,0 horas em atmosfera redutora não apresentaram evidências de interdifusão. As partículas de Fe₃₀Si apresentaram-se intactas após sinterização.

A introdução de 0,4% em massa de Na₂CO₃ promoveu interdifusão tanto nas ligas FeSi como FeSiP já a partir de 880 °C.

A reação do carbonato com a sílica no sentido de formar um silicato de baixo ponto de fusão teve papel fundamental na promoção da interdifusão.

O aumento do potencial de carbono da atmosfera em temperaturas de sinterização intermediárias promoveu carbonetação em ambas as composições. As ligas FeSiP foram mais susceptíveis a esta carbonetação, e isto pode ser comprovado por análise química e por evidências microestruturais como a presença de perlita.

Para altas temperaturas de sinterização a teor de carbono é bastante baixo para ambas composições.

Não observou-se grandes variações de tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização.

Observou-se evidências de efeito Kirkendall, ou seja, microporosidades decorrentes do acúmulo de lacunas em regiões próximas as partículas originais de Fe₃Si.

A coercividade em função da temperatura de sinterização teve comportamento semelhante para as duas ligas investigadas. A coercividade DC decresce com a temperatura de sinterização. Para coercividade AC existe uma temperatura intermediária ótima, onde associa-se uma parcial homegeneização com baixa densidade (alta resistividade elétrica no sentido de minimizar o H_C em corrente alternada.

Observou-se o aumento da coercividade com o aumento da frequência.

O comportamento da indução a 800 A/m B_{10} e da permeabilidade magnética máxima com a frequência mostraram-se muito parecidos. Observou-se um valor limite de frequência a partir do qual ambos os parâmetros sofrem acentuada redução.

Constatou-se os efeitos da resistividade elétrica na coercividade, na indução a 800 A/m (B_{10}), e na permeabilidade magnética. Com o aumento da resistividade, o H_C AC decresce, B_{10} e permeabilidade crescem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADLER, E. et al. Matching P/M and Physics of Magnetic Materials. International Journal of Powder Metallurgy, Princeton, v. 25, n. 4, p. 319-335, 1989.
2. CULLITY, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Meulo Park : Addison-Wesley, 1972. 666p.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS (ASTM). 1987. Magnetic Properties; Metallic Materials for Thermostats, Eletrical Resistance, Heating, Contacts; A712-75. Philadelphia. Section 3, v. 03.04. p. 193-196.
4. SAKAY, T. et al. Magnetic Properties of Fe-Si alloys by Powder Metallurgy. IEEE Transactions on Magnetics, Piscataway, v. MAG13, 5, p. 1445-1447, 1977.
5. KACZMAR, J.; WEGLINSKI, B. Effect of production engineering parameters on the Magnetic Properties of Fe-Si P/M Materials. International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, Princeton, v. 18, n. 1, p. 25-35, Jan. 1982.
6. JANNG, G. et al. Sintering Behaviour, Mechanical and Magnetic Properties of Sintered Fe-Si alloys. International Journal of Powder Metallurgy an Powder Technology, Princeton, v. 20, n. 4, p. 287-300, 1984.
7. ITOH, Y.; TAKEDA, T.; KUROISH, N. AC Magnetic Properties of New Fe-Si Sintered Alloy. Metal Powder Report, Shrewsbury, v. 41, n. 6, p. 429,431-432,435, June 1986.
8. RODRIGUES, D. et al. Influência de variáveis de processo nas propriedades magnéticas de ligas Fe-Si obtidas por metalurgia do pó - Seminário de Metalurgia do Pó. In: SEMINÁRIO DE METALURGIA DO PÓ, 1989, São Paulo. TRABALHOS APRESENTADOS... São Paulo : ABM, 1989. p. 63-78.

9. DUBÉ, D.; ANGERS, R. Influence of gama-alfa Transformation on grain size of Fe-Si Powders. Powder Metallurgy, London, v. 29, n. 3, p. 173-176, 1986.
10. LUND, J. A.; Tanaka, Y.; Qu, X. Flux-Enhancement of Alloyng in Iron - 3% Silicon Compacts. International Journal of Powder Metallurgy, Princeton, v. 24, n. 4, p. 301-314, oct. 1988.
11. QU, X.; LUND, J. A.; GOWRI, S. Synergistic Effects of Silicon and Phosphorus on Sintering of Ferrous Metal Powder Compacts. Canadian Metallurgical Quaterly, willondale, v. 28, n. 4, p. 345-352, oct./dec. 1989.
12. QU, X.; GOWRY, S.; LUND, J. A. Sintering Behavior and Strength of Fe-Si-P Compacts. International Journal of Powder Metallurgy, Princeton, v. 27, n. 1, p. 9-14, Jan. 1991.
13. BOLL, R. Soft Magnetic Materials: The Vacuumschmelze Handbook. Hanau: Siemens Aktiengesellschaft Heyden & Son Ltd, 1980. 353p.
14. LANDGRAF, F. J. G. Efeito do Recozimento sob Atmosfera de Hidrogênio no Campo Coercitivo e na Permeabilidade Magnética Máxima da Liga Ferro 47,5% Níquel. Dissertação (Mestrado em Engenharia), - Escola Politécnica/Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de São Paulo, 1987. 162p.
15. HECK, C. Magnetic Materials and Their Applicatons. London : Butterworths, 1974.
16. OLIVEIRA Jr., N. F., Ensaio Magnéticos. In: I SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS MAGNÉTICOS, 1987, São Paulo. Trabalhos apresentados... São Paulo : ABM, 1987. p. 5-28.
17. GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. Princeton : MPIF, 1984. 279p.

18. LENEL, F. V. Powder Metallurgy Principles and Applications, MPIF Princeton, NJ, 1980.
19. RODRIGUES, D. Correlação entre Propriedades Magnéticas, Microestrutura e Parâmetros de Produção de Ligas FeSi Sinterizadas. (Seminário de Área). São Paulo : Departamento de Engenharia Metalúrgica/EPUSP, 1990. 18p.
20. Desenvolvimento do Processo de Produção de Ligas de Alta Permeabilidade Magnética. São Paulo : IPT/Finap/PADCT, 1990 (Relatório de andamento de projeto).
21. RODRIGUES, D. Efeito da Adição de Fluxante na Interdifusão de Ligas FeSi e FeSiP produzidas a partir de premisturas. In: III SEMINÁRIO DE METALURGIA DO PÓ, São Paulo, 1991, Trabalhos apresentados... São Paulo : ABM, 1991. p. 319-338
22. HUPPMANN, W. J. et al. The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering. Zeitschrift fur Metallkunde, Stuttgart, v. 70, n. 11, p. 707-713, Nov. 1979.
23. YOON, D. N.; Huppmann, W. J. Grain Growth and Densification During Liquid Phase Sintering of W-Ni. Acta Metallurgica, Elmsford, v. 27, n. 4, p. 693-698.
24. LANCAROTTE, M. S. et al. Traçador de Curvas de Histerese Magnética. In: I SEMINÁRIO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS, São Paulo, Trabalhos apresentados... São Paulo : ABM, 1987. p. 315-324
ABM, 1987. p. 315-324.