

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE FÓSFORO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO FERRO OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ

Sérgio Deitos Bittencourt (Bolsista de Doutorado Capes; Universidade Federal do Rio Grande do Sul) E-mail: sergio.bittencourt@ufrgs.br

Diogo Kaoru Ito (Bolsista de Mestrado CNPq; Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Moises de Mattos Dias (Professor Doutor; Universidade FEEVALE)

Patrice Monteiro de Aquim (Professora Doutora; Universidade FEEVALE)

Ricardo Martins de Martins (Professor Doutor; Universidade FEEVALE)

Lirio Schaeffer (Professor Doutor; Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da adição de fósforo nas propriedades magnéticas do ferro. O foco está na obtenção e análise da curva de histerese e magnetização e na variação da morfologia da microestrutura nas ligas Fe-P. Os pós fornecidos pela Hoganäs, o ASC 100.29 e o composto Fe3P foram inseridos em um misturador tipo duplo-cone por 30 minutos, obtendo no final do processo, misturas contendo 1%, 2% e 3% p de fósforo, além do ferro puro. Como lubrificante sólido foi adicionado 1% p de estearato de zinco sobre cada mistura realizada. Os pós foram compactados em uma prensa hidráulica com pressão de 600 MPa e posteriormente, as amostras foram sinterizadas, com um patamar de 1150 °C por uma hora, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. Os corpos de prova foram produzidos em forma de anel para a obtenção da curva de magnetização e histerese, tendo como base a norma ASTM A773/A 773M-01. Os resultados mostram que a medida que se aumenta a concentração de fósforo ocorre uma melhoria nas propriedades ferromagnéticas do material, até uma concentração de Fe2%P. Com uma concentração de 3% p de fósforo ocorreu redução significativa das propriedades magnéticas, bem como, o surgimento de contorno de grão grosseiro em sua microestrutura.

Palavras-chave: Metalurgia do pó; Materiais Magnéticos; Fe-P; Sinterização por Fase Líquida.

STUDY OF THE INFLUENCE OF PHOSPHORUS CONTENT IN THE MAGNETIC PROPERTIES OF IRON OBTAINED BY POWDER METALLURGY

Abstract: This paper shows the study of phosphorus addition influence in the magnetic properties of iron. The focus of this research is to obtain the magnetization and hysteresis graphics and to analyze the microstructures morphology variation in Fe-P alloys. The powders were supplied by Höganäs (ASC 100.29 and Fe3P grade powders). The powders were mix in a double-cone type for 30 minutes. It was added 1%wt of zinc stearate on each mixture. The mixture contained 1%wt, 2%wt and 3%wt of phosphorus in addition to pure iron. The samples were compressed in a hydraulic press of 600 MPa and they were sintered at 1150 °C for 1 hour using 10 °C/minute of heating rate. The rings geometry specimens were produced to obtain the magnetization and hysteresis curves, based on ASTM A773/ A 773M-01. The results indicate that increasing the phosphorus concentration there is as improvement in the ferromagnetic properties of the material up to Fe2%P. The concentration of 3%wt of phosphorus results in a significant decrease in the magnetic properties and the appearance of coarse grain boundary in the microstructure.

Keywords: Powder Metallurgy; Magnetic Materials; Liquid Phase Sintering.

1. INTRODUÇÃO

O processo de Metalurgia do Pó (M/P) consiste na obtenção de pó metálico e na sua transformação através de etapas como mistura, compactação e tratamento de sinterização (Figura 1) em temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base, resultando em produtos de

alta precisão e propriedades desejadas. O desenvolvimento da M/P nos anos 70 permitiu avanços técnicos, oferecendo um melhor controle da microestrutura, homogeneidade composicional e materiais com propriedades em níveis iguais aos produtos obtidos convencionalmente por fundição ou conformação mecânica (HÖGANÄS, 2004).

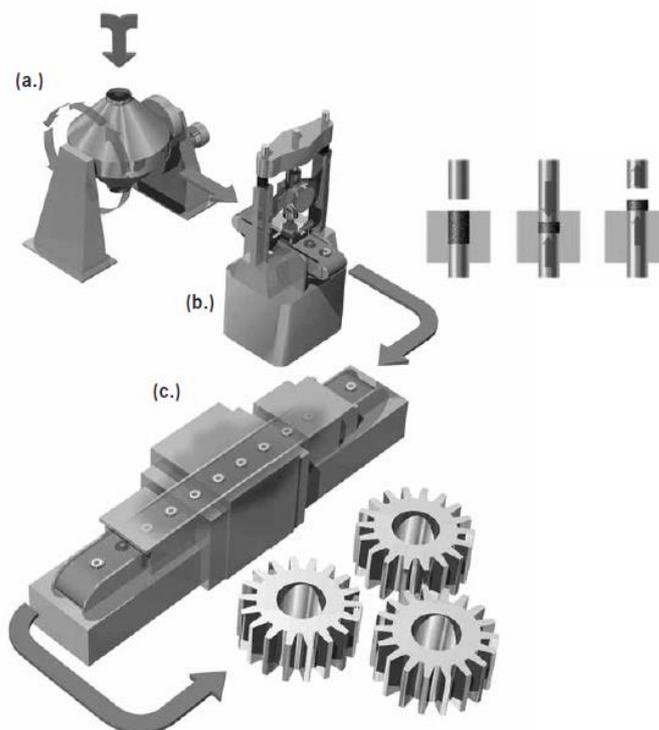


Figura 1 – Principais etapas para obtenção de peças por M/P: (a) mistura, (b) compactação e (c) sinterização (Höganäs, 2004).

A M/P é economicamente eficiente para a fabricação em escala de componentes magnéticos. Diferentes materiais, tais como, Fe-Si, Fe-Ni e Fe-P são manufacturados utilizando este processo (CHUANG et al., 2003; LALL, 1992; CAPUS, 1997). Todavia, peças produzidas por M/P usualmente apresentam porosidade superior a 10%v e dificilmente alcançam, após a sinterização, densidades superiores a 95% em relação ao valor teórico, o que resulta em propriedades magnéticas inferiores. Para elevar as propriedades magnéticas pode-se utilizar processos secundários de reprensagem, seguido de tratamento térmico de recozimento. Uma maneira de aumentar a densidade de peças sinterizadas é utilizar elementos de liga que aumente a taxa de transferência de material durante sinterização, seja por sinterização no estado sólido ou pelo surgimento de fase líquida. Elementos como o fósforo e boro são normalmente utilizados para promover a formação de fase líquida em baixas temperaturas (CAPUS, 1997).

A densidade das peças produzidas por M/P obteve relevante aumento pela introdução da compactação a quente e a sinterização a altas temperaturas, entre 1200 °C - 1300 °C. Entretanto, para a produção de peças com maiores dimensões estas possibilidades se tornam inviáveis economicamente. Desta maneira, o pó de ferro misturado com elementos de liga que promova fase líquida pode ser benéfica, pois possibilita a sinterização em temperaturas mais baixas, inferiores a 1150 °C (KHRAISAT et al., 2003).

2. LIGA FERRO-FÓSFORO

A adição de fósforo, na forma de Fe₃P, possibilita a obtenção de propriedades mecânicas desejadas utilizando temperaturas de sinterização menores, devido à formação de fase líquida transiente. Na produção convencional de aços e ligas ferrosas o fósforo é um elemento indesejável, uma vez que este segrega-se no contorno de grão fragilizando o material. A fase líquida é formada pela reação eutética do ferro com o Fe₃P durante o processo de sinterização com temperaturas por volta de 1050 °C e atmosfera não oxidante, proporcionando melhor distribuição do elemento de liga no ferro (UPADHYAYA, 2007). A Figura 2 apresenta o diagrama Fe-P (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

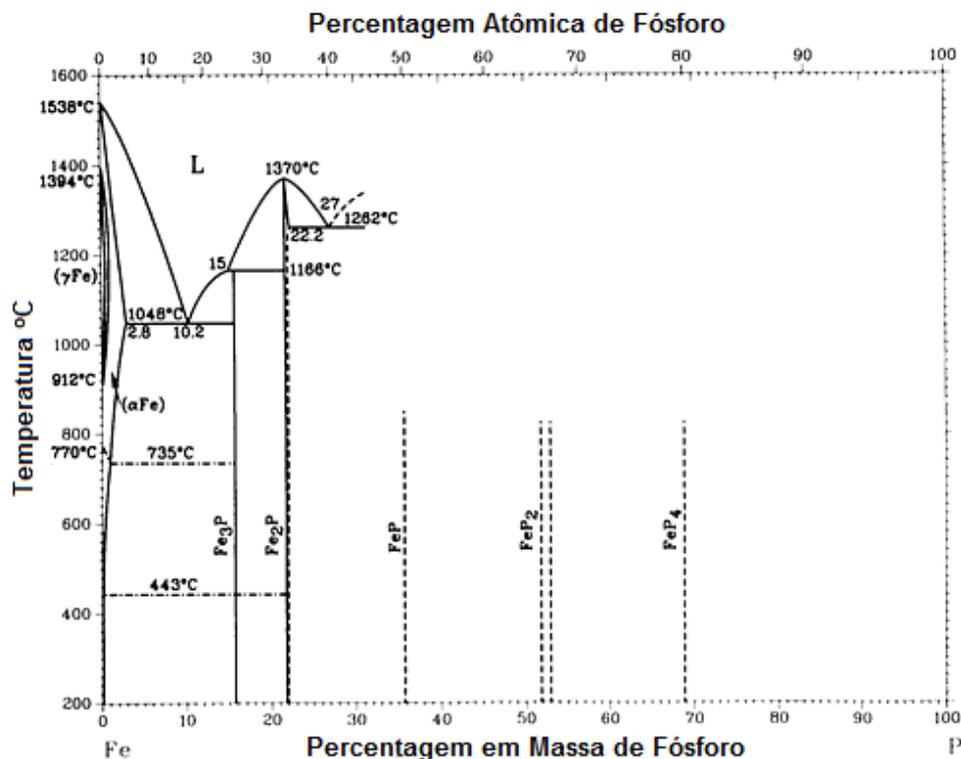


Figura 2 – Diagrama Fe-P (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

Com formação da fase líquida transiente durante a sinterização, o fósforo é parcialmente solubilizado no Ferro-alfa, resultando em um material com propriedades ferromagnéticas superiores. Baixa quantidade de carbono e microestrutura sem a presença de perlita são necessárias para se obter boas propriedades magnéticas nos materiais ferromagnéticos. O tamanho de grão produz efeito significativo nas perdas magnéticas, sendo que entre 100 e 150 μm ocorre a redução de perdas por histerese (ASM HANDBOOK ON POWDER METALLURGY & APPLICATION, 1998).

A adição de fósforo proporciona o arredondamento dos poros em virtude da presença de fase líquida. Na comparação com o ferro puro, as ligas de Fe-P apresentam maiores resistividade elétrica, permeabilidade e indução magnética (ASM HANDBOOK ON POWDER METALLURGY & APPLICATION, 1998). A elevada permeabilidade da liga Fe-P melhora o tempo de resposta de um dispositivo magnético e permite uma melhor eficiência de operação, como por exemplo, em solenóides magnéticos (HANEJKO, 1992). As melhores propriedades magnéticas obtidas para as ligas Fe-P estão entre 0,4%p e 0,8%p de fósforo (FRAYMAN, 1998; CHUANG, 2003). Todavia, em suas pesquisas CHUANG et al. (2003) relataram que teores de até 1,2%p de fósforo apresentaram boas propriedades magnéticas. Os mesmos autores elucidaram

que o aumento da adição de fósforo em peças sinterizadas pode melhorar a uniformidade da distribuição de fósforo na microestrutura, porém ocorre desvantagem associada à distorção da geometria da peça, devido grande retração desta após a sinterização.

3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas são obtidas a partir da curva de histerese, que relaciona campo magnético H aplicado a um material, com a indução magnética B resultante. Para os materiais magnéticos macios, a relação $B \times H$ tem as características mostradas na Figura 3 (KRAUS&CARVER, 1978).

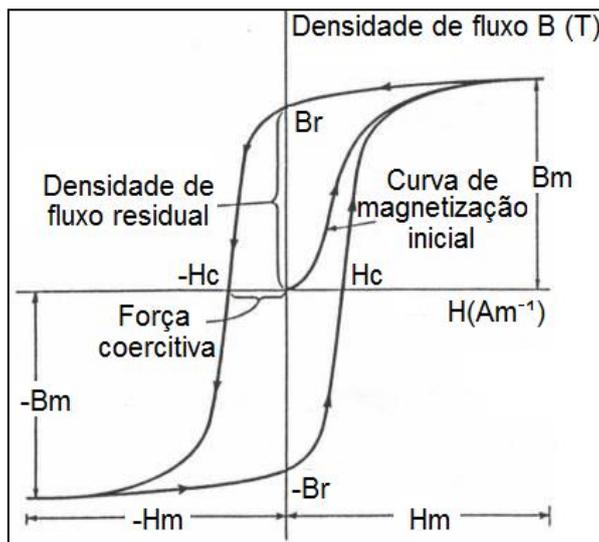


Figura 3 - Ciclo de histerese de um material magnético macio (Kraus & Carver, 1992).

O ponto em que a curva corta o eixo B , no quadrante superior esquerdo, é denominado de *magnetismo remanente* (B_r) e representa a indução magnética residual que permanece no material sem campo magnético aplicado ($H = 0$). O ponto em que a curva corta o eixo de H no mesmo quadrante é denominado de *força coercitiva* (H_c) e representa o campo magnético necessário para desmagnetizar o espécime ($B = 0$). A permeabilidade magnética relativa μ_r está relacionada com o ponto de maior declividade da curva de histerese. A indução de saturação B_{max} pode ser visualizada a partir dos valores de campo onde a indução tende a permanecer constante ou com declividade quase nula (KRAUS & CARVER, 1978; JILES, 1998).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Misturas dos pós

O pó de Fe puro utilizado foi o ASC 100.29 fornecido pela Hogan, assim como o pó de Fe₃P. O ASC100.29 é um pó de ferro atomizado de alta compressibilidade, adequado para produção de peças com alta densidade e também para aplicações ferromagnéticas (HÖGANÄS AB, 2013).

Foram efetuadas misturas contendo 1%p, 2%p e 3%p de fósforo, além do ferro puro (ASC100.29). Como lubrificante sólido foi inserido 1%p de estearato de zinco. Após, a mistura foi realizada em um misturador tipo duplo-cone durante 30 minutos.

4.2 Compactação

Após realizada a mistura os pós foram compactados em uma prensa hidráulica, marca Bovenau, modelo P30 ST. Os corpos de prova foram produzidos em forma de anel (Figura 4). A técnica de compactação utilizada foi de duplo efeito com pressão de 600 MPa. As densidades à verde das amostras também foram analisadas.



Figura 4 - Acima: componentes da matriz; Esquerda abaixo: compactação de duplo efeito; Direita Abaixo: amostra compactada.

4.3 Sinterização

A sinterização foi realizada em forno tubular horizontal, com atmosfera de argônio de alta pureza. A curva de sinterização utilizada está representada na Figura 5. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/minuto. Utilizou-se a dois patamares durante o processo térmico de sinterização. O primeiro patamar a 550°C, para garantir a extração do estearato de zinco. O segundo foi realizado a 1150°C, temperatura na qual há a formação de fase líquida.

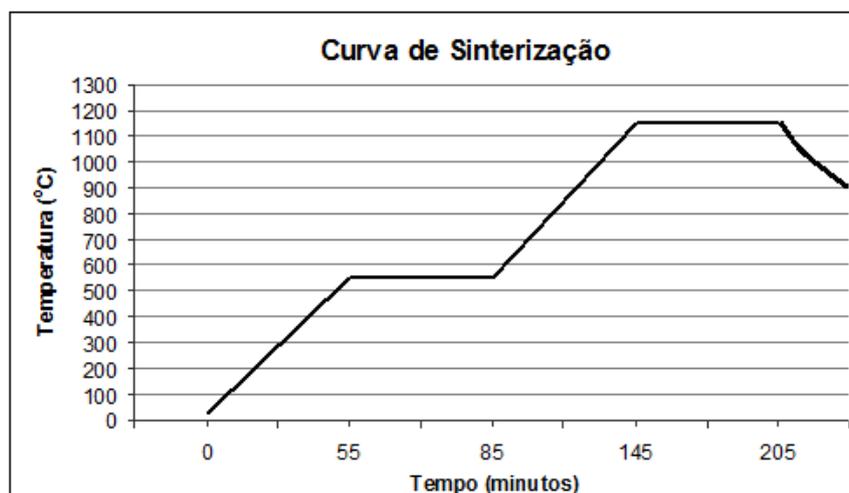


Figura 5 – Curva de sinterização.

5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a sinterização dos corpos de prova foram avaliadas as suas densidades (a verde e após a sinterização) utilizando-se balança de precisão e paquímetro. Em passo seguinte, as amostras foram preparadas para os ensaios de magnetização, histerese e metalografia.

5.1 Curva de Magnetização e Histerese

Procedimentos:

1. Pesou-se a amostra sinterizada em balança de precisão (0,01);
2. Mediu-se as dimensões da peça para obtenção da média:
 - Diâmetros interno e externo - 5 medidas [cm]
 - Altura - 5 medidas. [cm]
 - Espessura = $\frac{\phi \text{ ext.} - \phi \text{ int.}}{2}$; 5 medidas [cm]
3. Calculou-se a seção transversal = (raio ext. – raio int.) x h [mm²]

Para a obtenção da curva de magnetização e histerese foram confeccionados, a partir dos corpos de prova sinterizados, anéis de Rowland. Inicialmente os anéis foram isolados com fita adesiva isolante e em seguida bobinados com fio de cobre AVG 26 (0,41mm de diâmetro). Foi obtido os número de espiras do bobinamento secundário. Posteriormente isolados novamente com fita adesiva e bobinados com fio de cobre AVG 23 (0,57mm de diâmetro). Também foi contado o número de espiras do bobinamento primário.

Os anéis de Rowland foram conectados ao equipamento Global Mag, modelo TLMP-FLX-D, como mostra a Figura 6. Para todas as amostras, utilizou-se durante o ensaio uma corrente de 5 Ampères e uma frequência de 0,05 Hz. Os dados de entrada para a obtenção da curva de histerese foram:

- Densidade de espiras do primário (número de voltas/m).
- Número de espiras do secundário.
- Resistência do fio de cobre (padrão – 0,2 Ohms).
- Área secção Transversal (mm²)
- Densidade do material (kg/m³)



Figura 6 - Equipamento Traçador de Curva de Magnetização e Histerese.

5.2 Metalografia

As análises metalográficas foram realizadas através dos corpos de prova sinterizados na forma de anel, como mostra a Figura 7. As amostras então foram embutidas, lixadas e polidas, esta última operação com auxílio de uma pasta de alumina de 1 μm . O ataque químico foi realizado utilizando Nital 2% v por aproximadamente 15 segundos. O microscópio utilizado foi o modelo Gx 51, marca Olympus.



Figura 7 – Amostra para análise metalográfica.

6. RESULTADOS E ANÁLISES

6.1 Densidades das ligas Fe-P

A medida que se adicionou Fe₃P, ocorreu diminuição da densidade a verde das amostras compactadas. Isto ocorreu devido ao aumento da fração de partículas incompressíveis (Fe₃P). Todavia, após a sinterização ocorreu aumento da densidade da liga Fe-P em comparação com a amostra a verde, pelo fato da formação de fase líquida transiente. O maior valor obtido de densidades ocorreu com o Fe1%P. Verificou-se, também, que a medida que a fração de fósforo aumentou a variação entre a densidade a verde e após a sinterização tornou-se maior. A Figura 8 apresenta a densidade dos corpos de prova a verde e sinterizado.

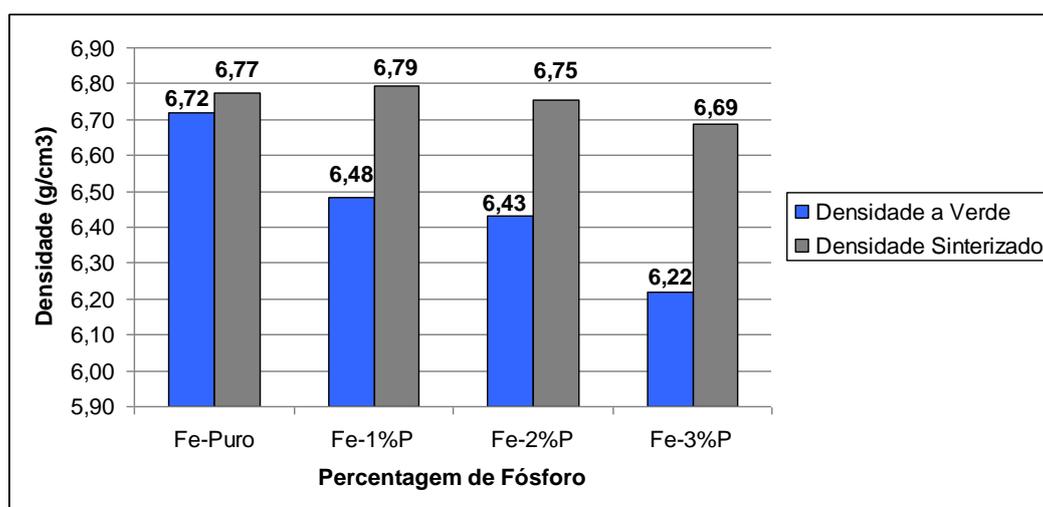


Figura 8 – Densidade dos corpos de prova a verde e sinterizado.

6.2. Curva de Magnetização e Histerese

Os pontos analisados na curvas de histerese e magnetização foram: Perdas por Histerese, Permeabilidade Relativa Máxima, Indução de Saturação (B_{máx}), Força Coercitiva (H_c), Magnetismo Remanente (Br). Pode-se observar que à medida que é adicionado fósforo, as perdas magnéticas por histerese diminuem (Figura 9), sendo que para o Fe-Puro o valor é de $1,76 \times 10^{-2}$, alcançando valores de $6,23 \times 10^{-3}$ para as ligas Fe-P contendo 3% p de P.

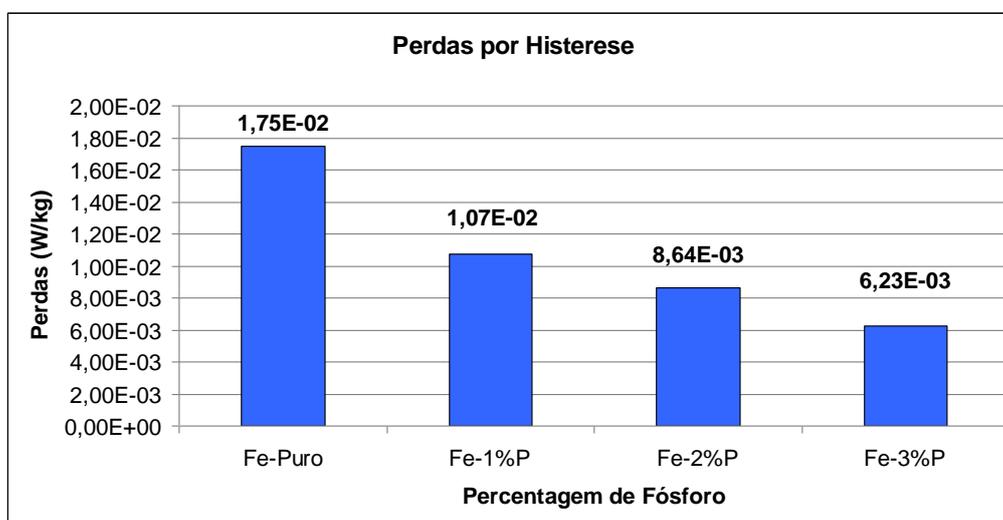


Figura 9 – Perdas por histerese das ligas Fe-P.

Em relação a permeabilidade relativa máxima (Figura 10) ocorreu aumento gradual de seu valor para percentagens de fósforo até 2%p (4189,72). Para concentração de 3%p de P ocorreu redução significativa na permeabilidade relativa máxima da liga Fe-P.

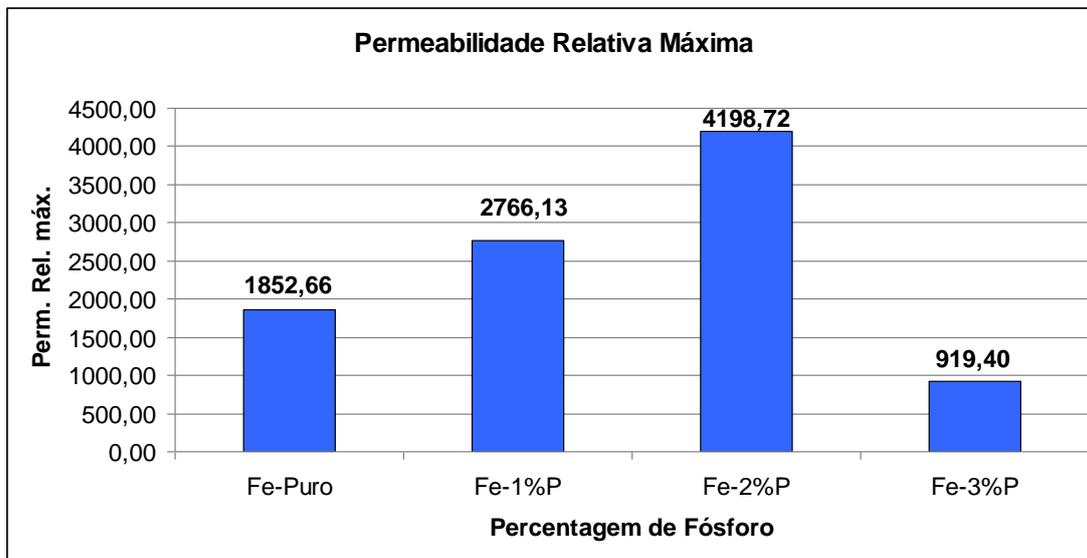


Figura 10 – Permeabilidade relativa máxima das ligas Fe-P.

Da mesma forma que a permeabilidade relativa máxima, a indução de saturação ($B_{máx}$) teve seu valor máximo encontrado para as amostras de Fe2%P. Partindo do Fe-Puro onde seu valor foi de 1,18 T, obteve-se o máximo valor para Fe2%P (1,36 T) e reduziu-se para 0,98 T com concentrações contendo 3%p de fósforo.

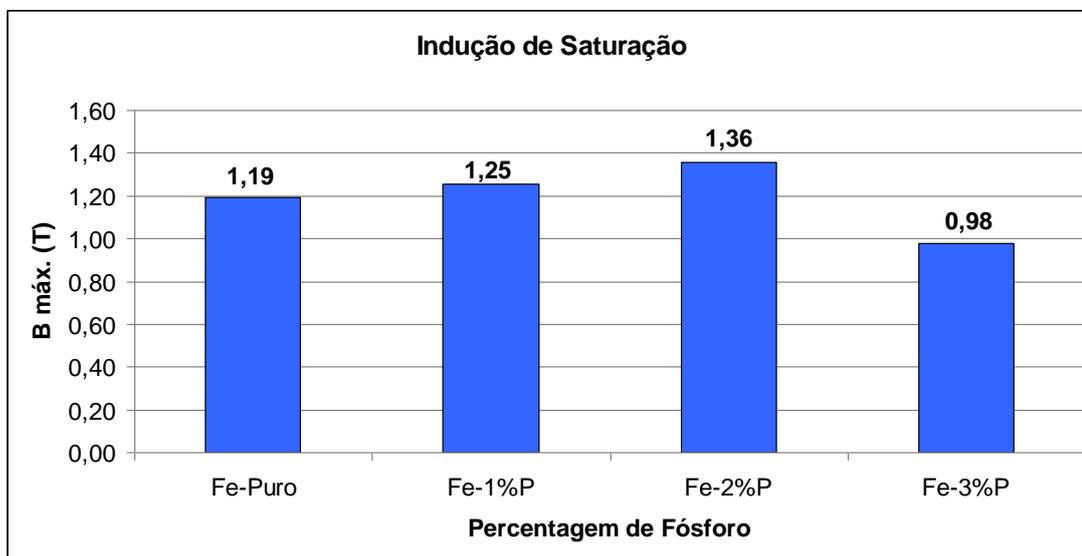


Figura 11 – Indução de saturação das ligas Fe-P.

O valor de H_c (força coercitiva) que apresentou o melhor resultado foi as amostras contendo 2%p de fósforo (220,60 A/m). Inicialmente, para o Fe-Puro se obteve valor de 488,44 A/m, reduzindo para 306,66 (Fe-1%P) e alcançando o mínimo valor para o Fe-2%P (Figura 12). Com a adição de 3%p de fósforo ocorreu um pequeno aumento na força coercitiva (231,15 A/m).

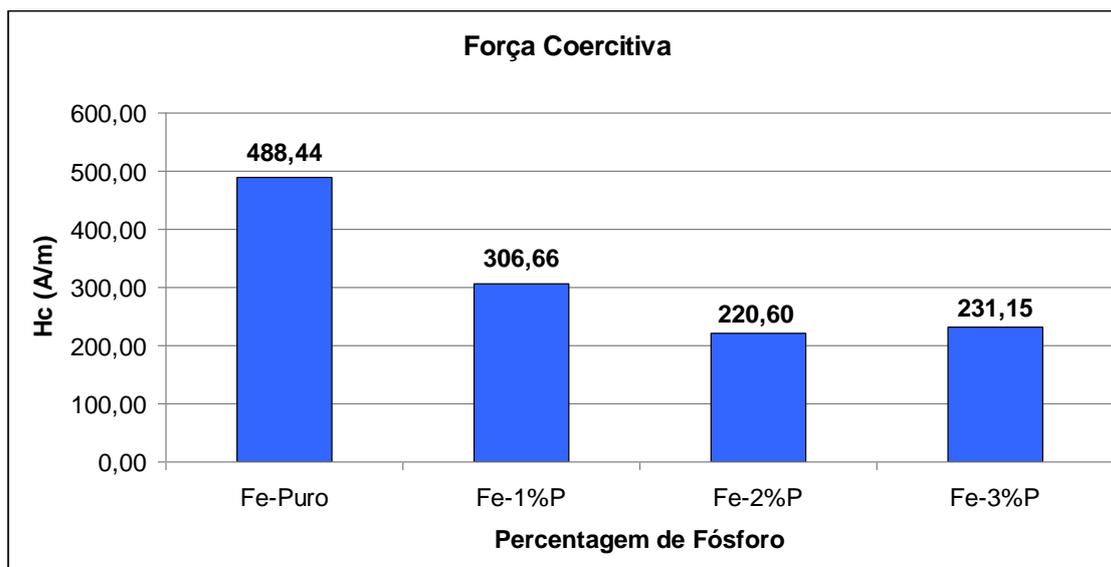


Figura 12 – Força coercitiva das ligas Fe-P.

O magnetismo remanente obtido para o Ferro puro foi de 0,94 T. À medida que foi adicionado fósforo ao ferro houve um pequeno aumento de seu valor, sendo o maior obtido para Fe2%P (1,00 T). As amostras contendo 3%p de fósforo apresentaram valor muito inferior (0,36 T) com relação as outras amostras produzidas (Figura 13).

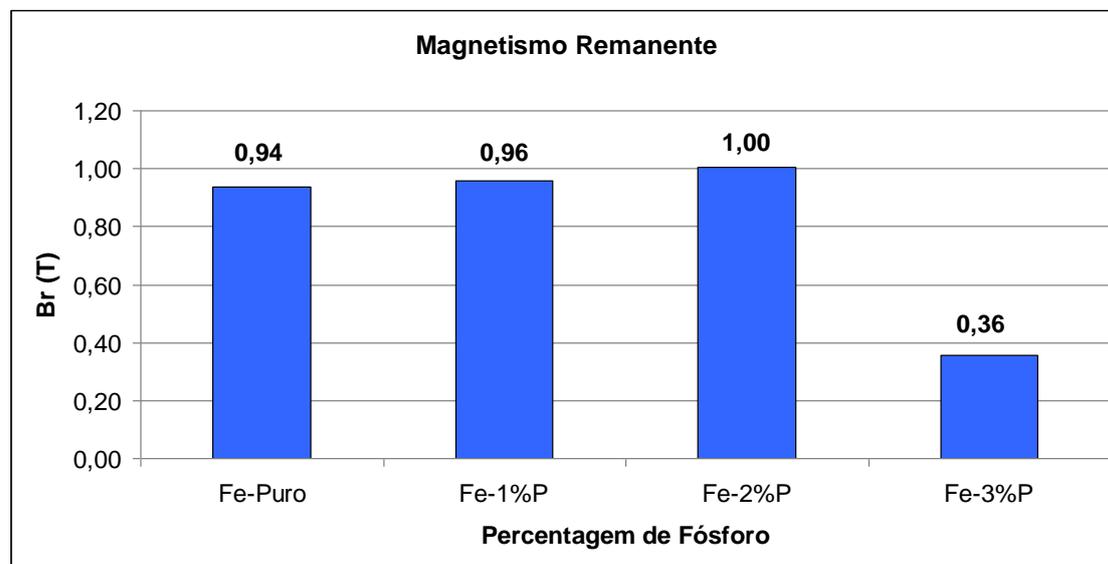


Figura 13 – Magnetismo Remanente das ligas Fe-P.

6.3 Metalografia

Através das análises metalográficas (Figura 14) pode-se observar que a adição de fósforo altera a morfologia da microestrutura. Com o aumento gradativo da concentração de fósforo ocorre a esferoidização dos poros e a diminuição de sua quantidade. O mesmo fenômeno de esferoidização pode ser visto nos grãos de ferrita presentes. Além de grãos mais homogêneos e uniformes devido à formação de fase líquida transiente, a partir de 1%p de fósforo pode-se observar a uniformidade também dos contornos de grão. Apresenta-se contornos de grãos finos

as ligas com até 2%p de fósforo e contornos grosseiros para a concentração contendo 3%p de fósforo.

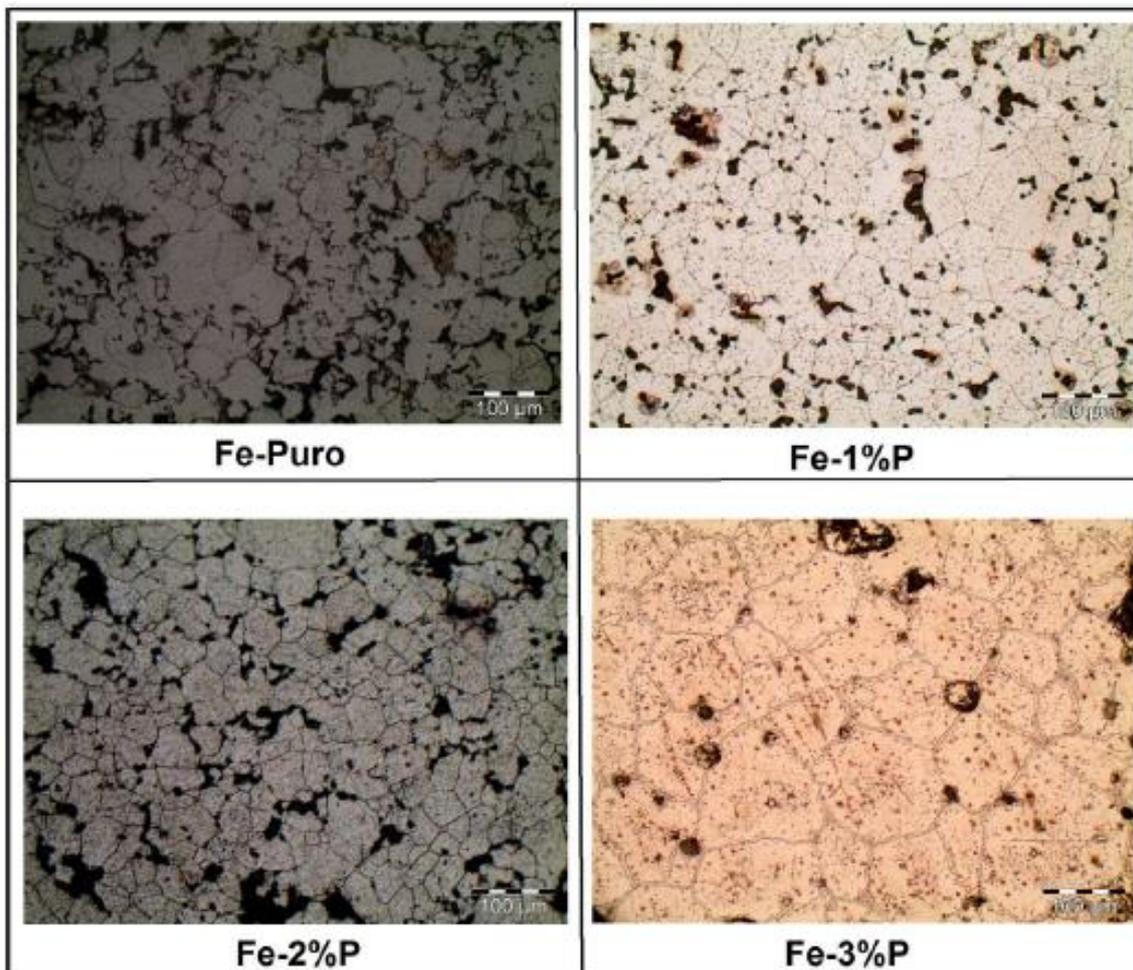


Figura 14 – Micrografias do Ferro puro e das ligas Fe-P.

7. CONCLUSÕES

A obtenção de peças magnéticas a partir do pó de ferro com adição de fósforo pode ser benéfica para as melhorias das propriedades magnéticas analisadas através da curva de histerese e magnetização. Conclui-se que com a adição de até 2%p de fósforo, os resultados obtidos foram coerentes com a literatura apresentada, ou seja, ocorreu um aumento na permeabilidade relativa máxima, no magnetismo remanente e também na indução de saturação. A presença do elemento fósforo em solução sólida nos grão de ferrita, juntamente com o aumento do tamanho de grão e o grau de densificação após o processo térmico de sinterização contribuem para o aumento das propriedades magnéticas do ferro.

A concentração de fósforo de 3%p apresentou, no entanto, uma redução significativa de suas propriedades magnéticas. Isto, possivelmente, ocorreu devido à formação de uma segunda fase na microestrutura, isto é a presença do contorno de grão grosseiro.

Uma microestrutura formada totalmente por ferrita, sem a presença de contornos de grãos grosseiros são os mais indicados para se obter os melhores resultados de histerese e magnetização para materiais ferrosos magnéticos macios.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo financiamento das bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK ON POWDER METALLURGY & APPLICATION. ASM International, v. 7, 1146 p., 1998.

ASM METALS HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. ASM International, v. 3, p. 2-48, 1992.

CAPUS, J. M. PM's Magnetic Properties Spark Increased Interest. *Metal Powder Report*, v. 52, 24 p., 1997.

CHUANG, M. -S. et al. Effects of Phosphorus Addition on the Magnetic Properties of Sintered Fe-50 wt.% Ni Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 12, p. 23-28, 2003.

FRAYMAN, L. I. et al. Modified P/M Soft Magnetic Materials for Automotive Applications, *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, pp.31-39, 1998.

HANEJKO, F. G. et al. Effects of Processing and Materials on Soft Magnetic Performance of Powder Metallurgy, *Hoeganaes Corporation*, 26 p., 1992.

HÖGANÄS AB. *Höganäs Handbook for Machining Guidelines*, 135 p., 2004.

HÖGANÄS AB. *Iron and Steel Powder for Sintered Components*, 3 p., 2013.

JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. London: Chapman and Hall, 440 p., 1998.

KHRAISAT, W. et al. Liquid phase sintering of ferrous powder by carbon and phosphorus control. *Powder Metallurgy*, v. 46, p. 265-270, 2003.

KRAUS, J. D.; CARVER, K. R. *Eletromagnetismo*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 780 p., 1978.

LALL, C. *Soft Magnetism: Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 141 p., 1992.

UPADHYAYA, A. et al. Effect of Phosphorus addition as sintering activator in Sinter-Hardened alloy steels. *Department of Materials and Metallurgical Engg, Indian Institute of Technology*, 26 p., 2007.