

Introducción

La metalurgia de polvos implica calentar un polvo comprimido a una temperatura inferior a su punto de fusión (sinterización). Con este método se fabrican hoy en día numerosos productos económicamente importantes, como por ejemplo muchas piezas metálicas de las modernas instalaciones de ingeniería.

La distribución del tamaño de partículas (PSD) afecta las características clave de las composiciones metalúrgicas resultantes, lo que hace que las mediciones precisas de PSD sean esenciales para la producción de materiales creados mediante pulvimetalurgia. Esto es especialmente cierto para los nanopulvos que comprenden PSD complejas y/o amplias que no se pueden medir fácilmente mediante microscopía electrónica tradicional o técnicas de dispersión dinámica de luz.

En esta nota, exploraremos brevemente la historia de la pulvimetalurgia y luego examinaremos la importancia de la calidad del polvo para la producción de nanomateriales. Utilizando un estudio de caso del laboratorio Vecchio de la Universidad de California en San Diego, destacaremos la necesidad de un tamaño preciso de las partículas en la producción de nanopartículas mediante erosión por chispa. Los datos del ViewSizer 3000 (Fig. 1) indican que la calidad de las partículas y el control del proceso pueden depender en gran medida de la carga de capacitancia, y que la elección del dieléctrico líquido tiene un impacto significativo en la distribución de tamaño resultante.

Historia

La producción de materiales a partir de polvos metálicos (pulvimetalurgia) tiene orígenes antiguos. Los primeros egipcios e incas utilizaron esta tecnología para producir pequeños objetos metálicos. Hacia el año 300 d.C., se fabricaban objetos mucho más grandes, especialmente en la India, pero no fue hasta principios del siglo XIX que la pulvimetalurgia avanzó significativamente.

Pronto se comprendió que la producción de materiales a partir de los polvos no estaban restringidos por la distribución de fases líquidas y sólidas que limitan las aleaciones obtenidas por simple fusión. Los refinamientos en la mezcla de polvos con aditivos llevaron a una diversificación de importantes productos metálicos



Figura 1: ViewSizer® 3000

industriales a principios del siglo XX, como el filamento de tungsteno para lámparas incandescentes, el carburo de tungsteno excepcionalmente resistente y los cojinetes porosos (autolubricantes). En la segunda mitad del siglo XX, la pulvimetalurgia se había establecido firmemente como medio para producir piezas de forma económica, particularmente en las industrias automotriz y aeroespacial.

A principios del siglo XXI se han producido avances notables en la aplicación de la pulvimetalurgia basada en nanomateriales. Los productos compuestos de partículas a nanoescala pueden tener propiedades eléctricas y magnéticas únicas, así como una resistencia superior con una pérdida mínima de ductilidad. Un ejemplo es el desarrollo de implantes ortopédicos que soportan peso.

Un aspecto importante de la pulvimetalurgia es la producción de los polvos mismos porque las cualidades del polvo inicial a menudo dictan las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas del material final. Históricamente, los polvos metálicos se han producido mediante desgaste mecánico, como el molino de bolas, o mediante desgaste físico. methods, such as atomization or gas condensation. Hacia finales del siglo XX se introdujeron técnicas cada vez más sofisticadas, como la deposición química de vapor y los procesos con plasma. Un enfoque reciente en la producción de polvos a nanoescala mediante descarga de arco eléctrico resalta la importancia de la PSD y enfatiza la necesidad de un tamaño preciso de las partículas.

Estudio de Caso de Metalurgia de Polvos Avanzada

El Centro de Investigación de Materiales de Nanoingeniería (NEMRC) es un grupo de investigación con sede en la Universidad de California en San Diego bajo la dirección del Dr. Kenneth Vecchio. Los intereses de investigación en NEMRC incluyen el procesamiento y función de aceros nanoestructurados de alto rendimiento, cerámicas, aleaciones amorfas en masa, carburos estabilizados por entropía y otros compuestos. Uno de los objetivos de NEMRC es comprender y controlar las propiedades microestructurales y el desarrollo de estos materiales para la fabricación de aplicaciones estructurales avanzadas.

Para sintetizar muestras a granel se utiliza la compresión de polvos mediante sinterización por plasma por chispa o prensado en caliente a alta temperatura, entre otras técnicas. Se utilizan comúnmente nuevas técnicas de producción de polvo, como la erosión por chispa, para producir nanopulvos únicos que sinterizan formando materiales a granel con propiedades mecánicas mejoradas.

La erosión por chispa, desarrollada por Ami Berkowitz et al., es una técnica muy versátil que se ha utilizado para producir polvos con tamaños que van desde unos pocos nm hasta $>100\ \mu\text{m}$ y se ha aplicado a materiales como metales, semiconductores y cerámicas.[1 -5] El proceso implica la descomposición de muestras a granel mediante descarga eléctrica en un fluido dieléctrico que produce un arco de alta temperatura (Fig. 2a). La erosión mediante descarga eléctrica es también la base de una técnica de mecanizado popular llamada mecanizado por descarga eléctrica (EDM).

Durante el proceso de erosión, el arco alcanza temperaturas de hasta $\sim 10^4\ \text{K}$ y presiones de hasta 280 MPa, lo que funde y vaporiza el material de la muestra. [1-3,6,7] Tanto las gotas fundidas como las pequeñas gotas de condensado los vapores luego se apagan in situ. [3,8] Estos dos mecanismos separados de formación de partículas conducen a una distribución de polvo bimodal: las gotas fundidas apagadas forman partículas más grandes y los vapores condensados forman partículas a nanoescala (Fig. 2b,c).

La tasa de erosión por chispa y la PSD resultante dependen en gran medida tanto de la elección del fluido dieléctrico como de los parámetros energéticos.[8] Se ha demostrado que las chispas de mayor energía ($>100\ \text{mJ}$) producen $\sim 1\text{-}5\%$ en masa de polvo nanoestructurado, mientras que las chispas de menor energía ($\sim 9\ \text{mJ}$) pueden producir hasta $>60\%$ de partículas nanoestructuradas. [8] Gran parte de la investigación previa sobre erosión por chispa se ha centrado en minimizar la aparición del modo de partículas más grandes para producir polvos nanoestructurados. Sin embargo, puede ser deseable una distribución de grano bimodal al fabricar materiales un granel. estructuras metalicas. La sinterización de

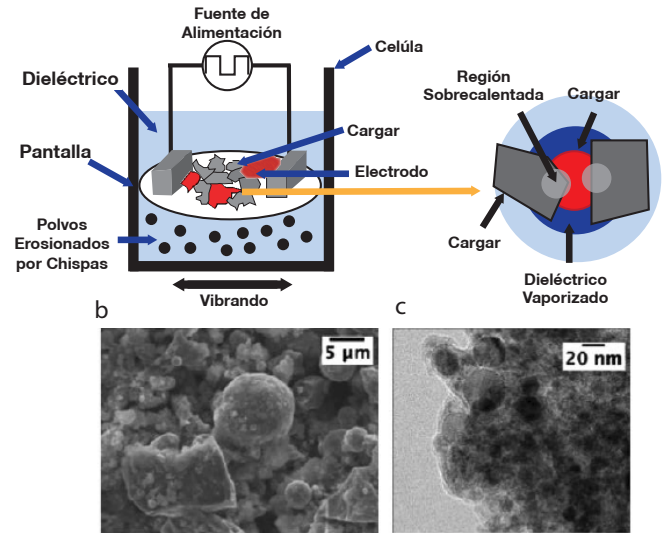


Figura 2: (a) Diagrama esquemático del proceso de erosión por chispa; (b) SEM y (c) TEM de polvos electroerosionados

mezclas de polvos con distribuciones de tamaño de grano bimodal da como resultado muestras finales que pueden mostrar un aumento drástico en la resistencia debido al fortalecimiento Hall-Petch en las regiones de grano más fino, pero pueden mantener la ductilidad debido a la capacidad de endurecimiento por trabajo del más grueso. -regiones granuladas.

La Importancia de las Mediciones de la Distribución del Tamaño de las Partículas

Existe mucho interés en comprender el efecto de la carga capacitancia y el fluido dieléctrico en la PSD. Por ejemplo, al monitorear las descargas de voltaje que ocurren durante el proceso de generación de chispas, se ha descubierto que una chispa dieléctrica de nitrógeno (N_2) de $100\ \mu\text{F}$ tiene la misma energía que una chispa dieléctrica de etanol de $120\ \mu\text{F}$. Comprender estos efectos permite ajustar mejor el proceso para producir PSD ideales para materiales de alta densidad, alta resistencia y ductilidad mejorada.

A pesar del potencial de la erosión por chispa para producir nanopulvos, ha sido un desafío cuantificar con precisión la distribución de múltiples tamaños de partículas producidas por esta técnica. Los sistemas que comprenden partículas heterogéneas y asimétricas presentan desafíos analíticos distintivos. Trabajos anteriores con SEM, STEM y TEM han destacado la amplia gama de tamaños de partículas posibles, pero la incapacidad de contar de manera eficiente un número suficientemente grande de partículas rápidamente impide que estas técnicas proporcionen una representación completa de la PSD. Los resultados obtenidos utilizando la dispersión dinámica de la luz han sido en gran medida cuestionables y poco fiables debido a la polidispersidad de la distribución de tamaños. Por lo tanto, para comprender y cuantificar mejor la PSD de los nanopulvos, se empleó la técnica de análisis de partículas multiespectrales del ViewSizer 3000 de HORIBA.

Métodos de Prueba

El ViewSizer 3000 caracteriza las nanopartículas analizando su movimiento browniano y analiza partículas más grandes del tamaño de una micra siguiendo su movimiento de asentamiento (impulsado por la gravedad). El sistema aprovecha técnicas innovadoras de iluminación y detección que permiten la grabación de vídeo de luz dispersada de una amplia gama de tamaños de partículas individuales simultáneamente. En la Figura 3 se muestra un esquema del sistema óptico ViewSizer 3000.

Un avance clave de este sistema es su capacidad para abordar el amplio rango dinámico de intensidad de la luz dispersa de nanopartículas de diferentes tamaños que coexisten en coloides polidispersos. En otros métodos de dispersión de luz, la luz dispersa muy intensa de sólo unas pocas partículas más grandes abruma los sistemas de detección tradicionales y oscurece el análisis de partículas más pequeñas en la muestra[9]. ViewSizer 3000 de HORIBA supera estas limitaciones y puede cuantificar una amplia gama de tamaños de partículas de 10 nm a 15 μm simultáneamente.

Los únicos datos necesarios para los experimentos que utilizan el ViewSizer 3000 son la temperatura, que en este caso se controló a 22 °C, y la viscosidad del líquido; el instrumento imputa automáticamente el valor del agua. Para cada prueba, el instrumento grabó 25 vídeos de siete segundos de duración sobre el movimiento de partículas. La muestra se agitó entre cada vídeo para garantizar que se utilice una alícuota nueva de muestra para cada vídeo.

Preparación de la Muestra

Los polvos se prepararon a partir de erosión por chispa realizada en lingotes de 316L que produjeron un nanopolvo de 316L. Todos los polvos se limpiaron y purificaron de la misma manera.

Se prepararon ocho muestras en total. Se utilizaron configuraciones de capacitancia de erosión por chispa de 60 μF , 80 μF , 100 μF y 120 μF para nanopolvos producidos tanto en etanol como en dieléctricos líquidos de N₂. Los polvos se suspendieron en agua de referencia Xzero Type1 para limitar los contaminantes.

Las nanopartículas fueron el foco principal de este análisis, por lo que, después de la preparación de las suspensiones, se permitió que las partículas más grandes se sedimentaran antes de tomar el muestreo de la parte superior de la suspensión para garantizar que la mayoría de las partículas en la suspensión de prueba tuvieran menos de 1 μm .

El Resultado

Tanto para los dieléctricos líquidos de etanol como para N₂, reducir la capacitancia condujo claramente a una

reducción del tamaño medio de las partículas, así como a un «suavización» de la distribución. La reducción de la capacitancia también condujo a una menor variabilidad en el hombro derecho de la distribución (Figura 4). Asimismo, un estrechamiento de las distribuciones de

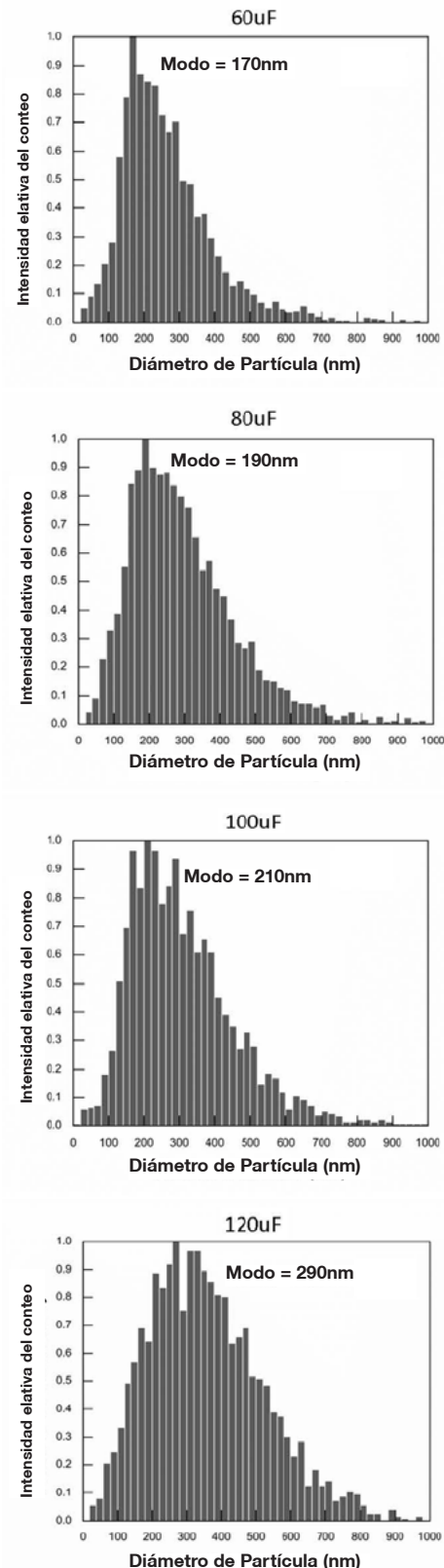


Figura 4: Distribuciones de Tamaño de Partículas de Erosión por Chispa Producidas Utilizando Dieléctrico de Nitrógeno Líquido y Bajo Diferentes Niveles de Capacitancia

tamaño de partículas. con capacitancia reducida sugiere que el mecanismo de chispas se volvió más refinado a medida que las chispas se redujeron en energía y tamaño. Por lo tanto, se concluyó que la calidad de las partículas y el control del proceso dependen en gran medida de la capacitancia elegida.

Además, las distribuciones de tamaño producidas a partir de la misma energía pero en diferentes condiciones

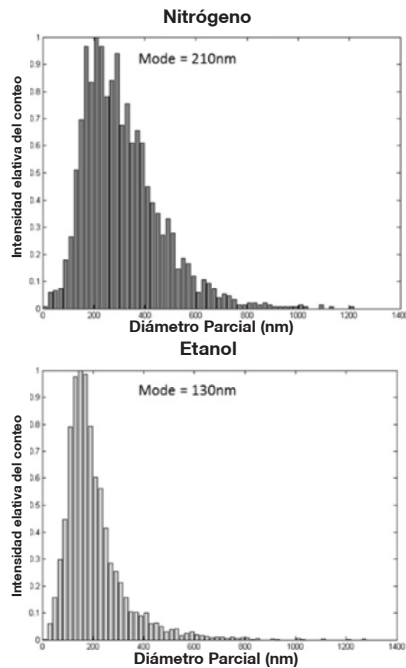


Figura 5: Resultados de Distribuciones de Tamaño de Partículas Extraídas de Chispas de la Misma Energía Utilizando Diferentes Líquidos Dielectricos utilizando Diferentes Líquidos Dielectricos

dielectricas muestran que el dielectrico tienea impacto significativo en la distribución de tamaño producida. El tamaño promedio de partícula producida en N2 líquido fue 80 nm más grande y la distribución de tamaño significativamente más amplia que la del etanol (Figura 5). Este efecto se atribuye a una combinación de las propiedades de enfriamiento y ruptura dielectrica de cualquiera de los líquidos.

Resumen

La optimización de nanomateriales de alto rendimiento producidos mediante pulvimetalurgia requiere nanopulvos creados con tamaños de partículas específicos. La erosión por chispa produce nanopulvos con PSD amplias que no se pueden cuantificar de manera confiable utilizando técnicas de dimensionamiento tradicionales. Esto ha dificultado la optimización del proceso de erosión por chispa para ajustar la producción de nanopulvos. El ViewSizer 3000 caracteriza fácilmente nanopartículas de

una amplia gama de tamaños simultáneamente, lo que permite comprender el efecto del fluido dielectrico y la carga de capacitancia sobre el PSD producido. Los datos del ViewSizer 3000 indican que i) el dielectrico líquido tuvo un impacto significativo en la PSD producida, con tamaños promedio de partículas más grandes producidos en N2 líquido que en etanol, y ii) para un dielectrico líquido determinado, la capacitancia reducida conduce a una reducción en el tamaño medio de partícula. Estos resultados resaltan la importancia de mediciones precisas de PSD en la producción de nanopulvos para pulvimetalurgia y muestran que el ViewSizer 3000 es ideal para uso rutinario en laboratorios de I+D o de control de calidad.

Referencias:

- [1] Walter, J.L., 1987. Fine Powders by Spark Erosion. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 39(8), pp.60-60.
- [2] Nguyen, P.K., Lee, K.H., Moon, J., Kim, S.I., Ahn, K.A., Chen, L.H., Lee, S.M., Chen, R.K., Jin, S. and Berkowitz, A.E., 2012. Spark erosion: a high production rate method for producing $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanoparticles with enhanced thermoelectric performance. *Nanotechnology*, 23(41), p.415604.
- [3] Berkowitz, A.E., Hansen, M.F., Parker, F.T., Vecchio, K.S., Spada, F.E., Lavernia, E.J. and Rodriguez, R., 2003. Amorphous soft magnetic particles produced by spark erosion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254, pp.1-6.
- [4] Berkowitz, A.E., Harper, H., Smith, D.J., Hu, H., Jiang, Q., Solomon, V.C. and Radousky, H.B., 2004. Hollow metallic microspheres produced by spark erosion. *Applied physics letters*, 85(6), pp.940-942.
- [5] Hsu, M.S., Meyers, M.A. and Berkowitz, A., 1995. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide by spark erosion. *Scripta metallurgica et materialia*, 32(6), pp.805-808.
- [6] Albinski, K., Musiol, K., Miernikiewicz, A., Labuz, S. and Malota, M., 1996. The temperature of a plasma used in electrical discharge machining. *Plasma Sources Science and Technology*, 5(4), p.736.
- [7] H. Tsuchiya, T. Inoue, Y. Mori, in: J.R. Crookall (Ed.), Proceedings of the Seventh International Conference on Electromachining, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 107.
- [8] R.W. Siegel, G.E. Fougere, G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel (Eds.), Nanophase Materials, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, p. 233.
- [9] International Organization for Standardization, 2016. Particle size analysis – Particle tracking analysis (PTA) method, ISO 19430, Geneva, Switzerland.