

Fabricación de espumas de cobre por pulvimetalurgia

Fabrication of copper foams by powder metallurgy

Maria Teresa Malachevsky^{1,2}, Graciela Bertolino^{1,2}, Pierre Arneodo^{1,2}, Alberto Baruj^{1,2}, Edgardo Oliber¹, Claudio D'Ovidio¹, Diego Cuscuela^{1,2}

¹ Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400S, Bariloche, Río Negro, Argentina

e-mail: malache@cab.cnea.gov.ar; bertolin@cab.cnea.gov.ar; arneodo@cab.cnea.gov.ar; baruj@cab.cnea.gov.ar; oliber@cab.cnea.gov.ar; dovidio@cab.cnea.gov.ar; cuscuela@cab.cnea.gov.ar;

² CONICET, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

Se presenta un método de fabricación de esponjas de cobre por pulvimetalurgia, empleando perlas de urea como formadores de poros que son removidas por disolución en agua antes de sinterizar el compacto. Este método permite un control preciso de las características de las celdas (tamaño, forma y distribución), obteniéndose una porosidad de celdas interconectadas. El empleo de metales en polvo lleva a tener una porosidad asociada a las paredes de las mismas que afecta a las propiedades mecánicas, provocando la falla a tensiones menores de lo esperable. Se optimizó el método de fabricación seleccionando los parámetros de sinterizado (presión de compactado, temperatura y atmósfera). Para caracterizar la meso y microestructura de las muestras se emplearon técnicas de microscopía tradicionales (microscopio electrónico de barrido SEM) y tomografía de rayos x. Esta última técnica permite visualizar en 3D la distribución de las celdas, realizar una caracterización completa de la mesoestructura, evaluar la porosidad de las muestras y seguir la evolución de la deformación de las celdas en ensayos de compresión.

Palabras clave: esponjas metálicas, pulvimetalurgia, cobre.

ABSTRACT

A method for the fabrication of copper foams by powder metallurgy, employing carbamide beads as space holders, is presented. These are removed by water dissolution before sintering the compact. The method allows for a precise control of the cell characteristics (size, shape and distribution) within an interconnected porosity. The use of metal powder promotes the formation of an inherent porosity in the cell walls that affects their mechanical properties, producing failure at a lower than expected tension. Optimization of the method was achieved by selecting the sintering parameters (compaction pressure, temperature and atmosphere). The mesostructure and microstructure of the samples were characterized by traditional microscopy (scanning electron microscope SEM) and x-ray tomography. The latter technique allows a 3D visualization of the cell distribution, a complete characterization of the mesostructure, the evaluation of the porosity and to follow the cell evolution during compression tests.

Keywords: metallic foams, powder metallurgy, copper.

1. INTRODUCCIÓN

Las esponjas metálicas ofrecen características únicas combinando morfología y prestaciones [1]. Son conductores térmicos y eléctricos y mantienen sus propiedades mecánicas a temperaturas más elevadas que los polímeros. A diferencia de las esponjas cerámicas tienen la habilidad de deformarse plásticamente absorbiendo energía. Además la porosidad abierta hace que sean permeables, siendo buenos candidatos para aplicaciones en presencia de flujo y de intercambio superficial. En particular, las esponjas de cobre son de interés para su uso como sustratos para ánodos en baterías de Li. Su estructura interconectada permite utilizarlo como matriz rígida para electrodeposición de materiales basados en Si y Sn [2,3].

Uno de los métodos más usados para preparar esponjas metálicas por pulvimetalurgia emplea forma-

dores de poros [4,5]. Se eligen partículas de algún material y se recubren con el metal en polvo. Luego se compacta por prensado y se sinteriza bajo la atmósfera adecuada para consolidar la esponja. Las partículas formadoras de poros son eliminadas por disolución o tratamiento térmico, antes o después del sinterizado, dejando un espacio vacío en su lugar que forma una celda. La selección de partículas depende del metal del que se quiera fabricar la esponja, del tamaño de celda deseado y del método que se desee emplear para su remoción.

Desarrollamos un método de fabricación de esponjas de cobre por pulvimetalurgia empleando perlas de urea como formadores de poro. Describimos el método y caracterizamos la mesoestructura y la porosidad de las muestras obtenidas. Efectuamos una primera evaluación de las propiedades mecánicas de las mismas mediante ensayos de compresión.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La urea es un compuesto químico cristalino e incoloro, de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Es soluble en agua y en alcohol. El 90% de la urea producida se emplea como fertilizante y se comercializa en forma de perlas. Se trata de una materia prima económica y fácil de conseguir por su gran uso en otras áreas industriales. El proceso para formar las esponjas tiene como primera etapa el recubrimiento de las perlas de urea con cobre en polvo marca Alfa Aesar 99%, con un tamaño de partícula menor a $44 \mu\text{m}$. Para ello se humedeció la urea con etilenglicol para favorecer la adherencia del metal a las mismas y se mezcló manualmente agregando suficiente metal para lograr un recubrimiento parejo a la vista. Se colocó esta mezcla en una matriz de 1 pulgada y se efectuó un prensado uniaxial a presiones entre 180 MPa y 250 MPa. Las pastillas así obtenidas se sumergieron en agua a 60°C durante 1 hora para remover la urea por disolución y obtener una estructura verde de porosidad abierta. Luego del secado al aire por 24 horas se sinterizaron a 900°C durante 2 horas. Debido a que el cobre se oxida fácilmente con el aumento de la temperatura, se ensayaron 2 atmósferas diferentes durante el sinterizado: argón y Ar-10% H_2 (atmósfera reductora).

Para caracterizar la microestructura de las esponjas obtenidas se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca SEM FEI Nova Nano SEM 230. La mesoestructura se analizó utilizando el software Aviso Fire 7.1 en imágenes adquiridas mediante un tomógrafo de rayos x marca Xradia Micro XCT-200. Para validar estos resultados, evaluamos la densidad aproximada de las muestras a partir de su peso y su volumen. La densidad promedio de las muestras fue de $1,2 \text{ g/cm}^3$. La densidad del cobre es de $8,96 \text{ g/cm}^3$, con lo cual la densidad relativa de nuestras esponjas es de 0,13 y la porosidad media del 86 %.

Se realizó una primera caracterización de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión en una máquina de ensayos mecánicos marca Instron, observando la evolución de las paredes de las celdas mediante tomografía de rayos x a diferentes grados de deformación.

3. RESULTADOS

3.1 Selección de los parámetros de sinterizado

Primeramente comparamos las muestras sinterizadas en argón y en argón-10% hidrógeno. La contracción lineal por sinterizado en el caso de la atmósfera de argón es del orden del 8 %. Es menor que con la mezcla de argón e hidrógeno ya que no se elimina totalmente la formación de óxido. Esto se logra con la atmósfera reductora, evidenciado por la mayor contracción lineal (aproximadamente 9%) y el color más rosado debido a la ausencia de óxido. Comparamos las paredes de celda de las muestras para evaluar si hay diferencias en el sinterizado mediante microscopía SEM. En la figura 1 a) se muestra el aspecto de la pared de celda de una muestra sinterizada en argón y en la figura 1 b) de una muestra sinterizada en atmósfera reductora, ambas prensadas a 250 MPa. Se puede ver que el uso de una atmósfera reductora favorece el sinterizado de las partículas de cobre. Comparando las paredes de celda de la muestra de la figura 1 b) con las de una muestra prensada a 180 MPa y sinterizada en argón-10% hidrógeno no se observan diferencias apreciables. Por ello se eligió preparar las muestras prensando a 180 MPa (menor presión ensayada) y efectuar el sinterizado en atmósfera reductora para favorecer la contracción durante el sinterizado.

3.2 Caracterización de la porosidad de las paredes de celda

De la observación de las paredes de celda mediante microscopía SEM presentadas en las figuras 1 a), b) y c) se desprende que las mismas presentan en su superficie numerosos poros de tamaño micrónico entre los granos sinterizados de cobre. Esta porosidad no es superficial sino que se encuentra a lo ancho las paredes de las celdas. Para corroborar esto, se observó la muestra de la figura 1 b) con el microscopio tomográfico de rayos

x con un detector de 4x. En la figura 1-d) se muestra un corte tomográfico revelando la porosidad interna de la pared de celda. En la parte inferior derecha de este corte se puede apreciar que el espesor de la pared de celda es del orden de los 50 μm .

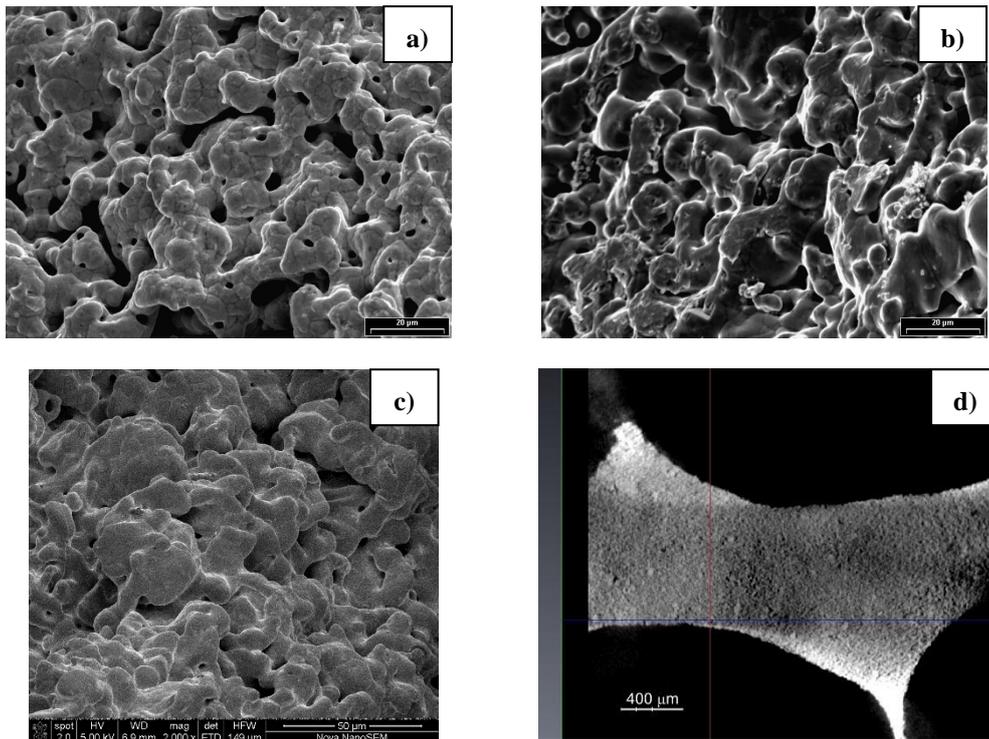


Figura 1: Porosidad micrométrica superficial de las paredes de celda observadas en el SEM: a) muestra prensada a 250 MPa y sinterizada en argón; b) muestra prensada a 250 MPa y sinterizada en atmósfera reductora; c) muestra prensada a 180 MPa y sinterizada en atmósfera reductora. d) Porosidad interna observada con corte de tomografía efectuada a 4x en la muestra de la figura b).

3.3 Caracterización de la mesoestructura de las esponjas

Para caracterizar la mesoestructura de las muestras realizamos una tomografía de rayos x con detector de .4X (macro). Primeramente evaluamos el tamaño y esfericidad de las celdas. En la figura 2-a) se muestra la reconstrucción 3D de una muestra observada con el macro para analizar la distribución de las celdas. Para ello se aproxima cada celda por una esfera. De esta manera podemos reconstruir el volumen como un apilamiento de bolitas que corresponden a los huecos dejados por las perlas de urea. En la figura 2 a) se puede observar en la mitad izquierda de la reconstrucción tomográfica en volumen como se asigna cada agujero de la esponja a una bolita de diferente color. Se muestra la simulación obtenida en la figura 2-b): un apilamiento de esferas que representan a las perlas de urea utilizadas para la fabricación. Esto nos permite analizar el tamaño de las celdas, su esfericidad y ver una distribución de las mismas y su tamaño promedio.

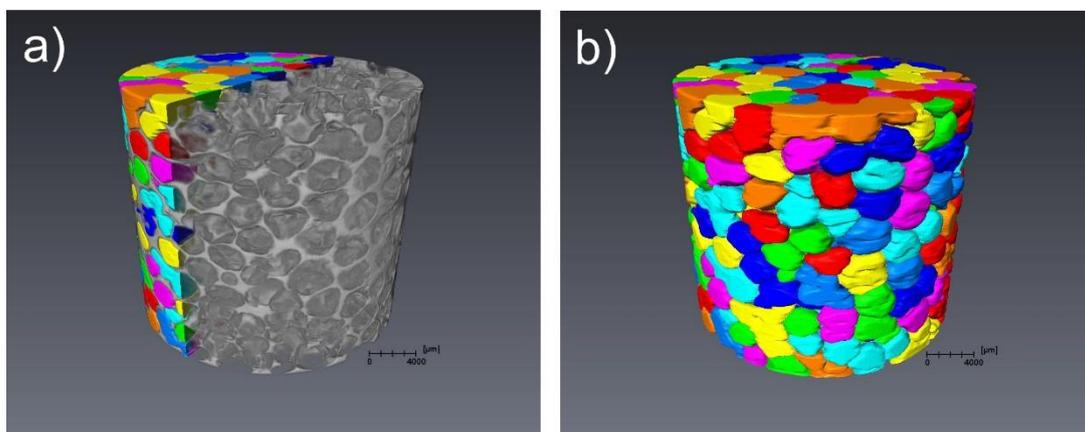


Figura 2: Reconstrucción tomográfica en volumen. a) Los huecos de las esponjas se consideran esféricos para el análisis.

b) Simulación con apilamiento de bolitas que representan las perlas de urea.

Las celdas no son totalmente esféricas debido a que las perlas de urea no lo son y además se deforman por las tensiones del prensado uniaxial. Calculamos la esfericidad de las celdas en base a los valores de volumen de celda V y área de celda S calculados con el programa. Definimos la esfericidad como $SP=6V(\pi/S^3)^{1/2}$, siendo $SP=1$ el valor correspondiente a una esfera [6]. El valor medio obtenido para las celdas fue de 0,8 lo que nos permite analizar los tamaños de las celdas considerándolas esféricas para asignarles un diámetro. Evaluamos la dispersión de diámetros de las perlas de urea utilizadas para analizar su relación con los diámetros de celdas. Para ello se midieron los diámetros de 180 perlas en una fotografía, utilizando el programa iTEM. Las perlas utilizadas en este trabajo poseen un diámetro medio de 2,95 mm, variando entre 1,38 mm y 4,65 mm. En la figura 3 comparamos la dispersión de diámetros obtenida para las perlas de urea y para el diámetro de las celdas esféricas (media 2,35 mm). Esta diferencia en el tamaño medio de diámetro está relacionada con la reducción debida al prensado uniaxial para formar el compacto verde, incrementada por efectos de la contracción del material durante el sinterizado.

Haciendo una sumatoria de los volúmenes de las bolitas obtenemos el volumen de la porosidad. Dividiendo este volumen por el volumen total considerado en el cálculo obtenemos una porosidad del 81%. Teniendo en cuenta que en este cálculo no estamos considerando la porosidad intrínseca de las paredes de las celdas, este valor está en concordancia con la porosidad medida indicando que la aproximación de las celdas por esferas es buena.

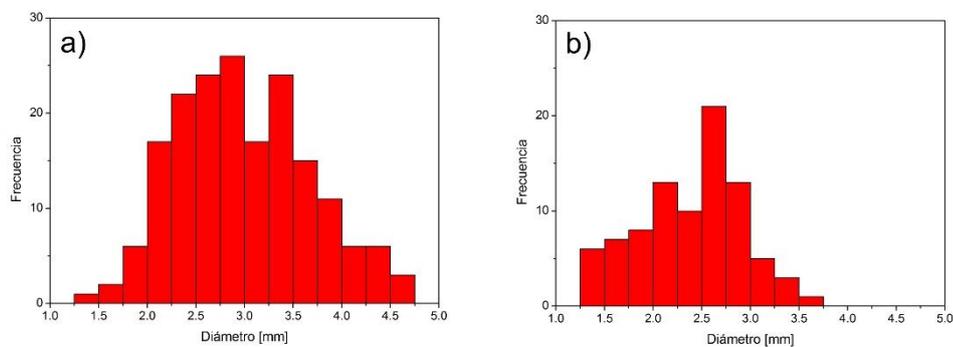


Figura 3: Análisis de la dispersión de los diámetros de a) las perlas de urea y b) las celdas de las esponjas considerándolas esféricas.

3.4 Caracterización de las propiedades mecánicas en compresión

Para hacer una primera evaluación de las propiedades mecánicas, se preparó una muestra de 21,2 mm de alto y 23,35 mm de diámetro. Mediante tomografía de rayos x se observó la evolución de la muestra a medida que avanza un ensayo de compresión a una velocidad de 1 mm/min. En la figura 4 se muestra la curva tensión nominal en función de la deformación de la muestra. Luego de una zona lineal elástica se alcanza fluencia y una meseta a aproximadamente 2,75 MPa correspondiente a la densificación de la esponja por la formación de bandas de deformación.

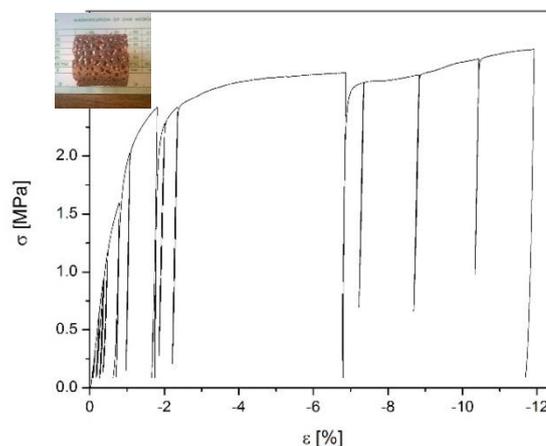


Figura 4: Tensión nominal en función de la deformación aplicada en el ensayo de compresión.

Las bandas de deformación se observan con mayor detalle en los cortes tomográficos mostrados en la figura 5, efectuados sobre la muestra con la compresión máxima alcanzada. En el corte transversal a la dirección de compresión (plano de borde azul) observamos la ruptura de las paredes de las celdas superficiales situadas en los bordes de la muestra en las zonas deformadas por la formación de las bandas. En los cortes longitudinales a la dirección de compresión (planos de borde rojo y verde) de la zona central se ve el colapso de celdas en la zona de la banda de deformación. Este colapso se produce por el pandeo y eventual ruptura de las paredes de las celdas. En el extremo izquierdo del corte longitudinal del plano de borde verde se observa el pandeo de la pared de una celda superficial que provoca que sea apreciable a simple vista la formación de las bandas de deformación.

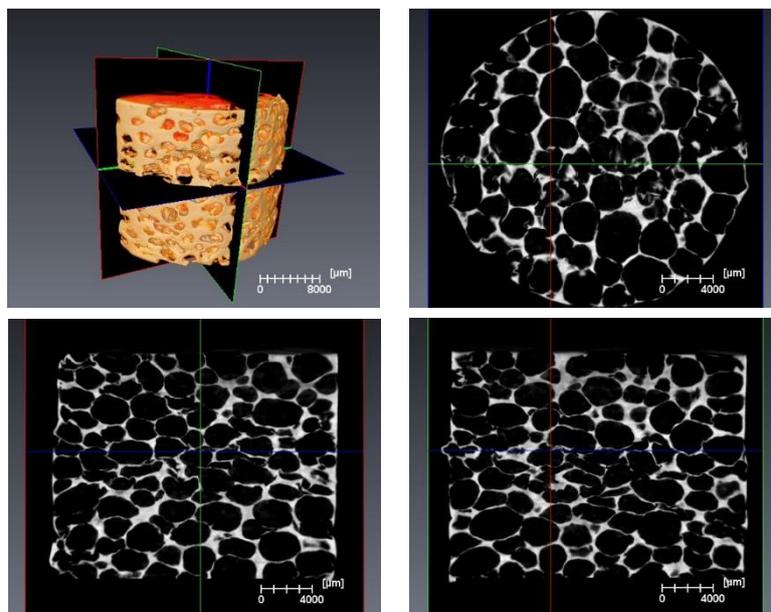


Figura 5: Reconstrucción volumétrica y cortes en la muestra luego de la máxima compresión alcanzada. Se observan las bandas de deformación de la zona central al colapsar las celdas.

Una inspección tomográfica realizada con magnificación 4X en la zona central de la muestra al final del ensayo nos permite ver en detalle el pandeo y la rotura de las paredes de celda, como se muestra en las figuras 6-a (reconstrucción en volumen), 6-b y 6-c (cortes).

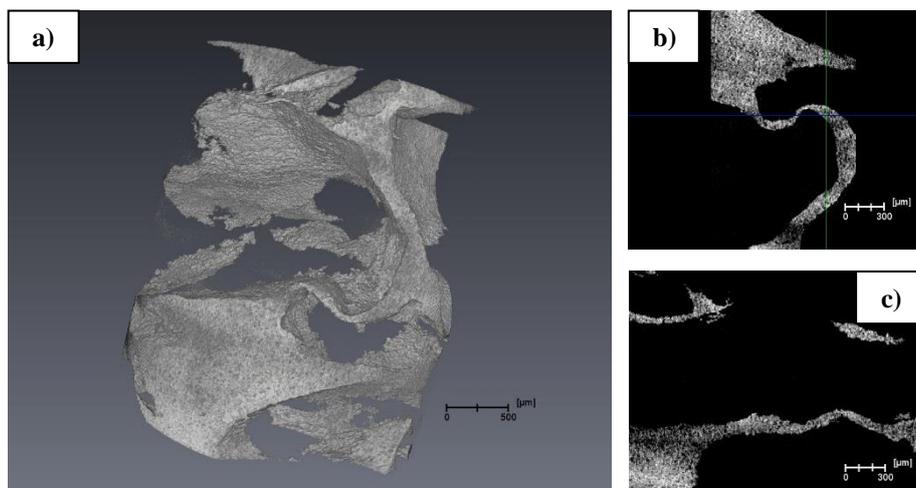


Figura 6: Observación con tomografía con magnificación 4X: a) reconstrucción volumétrica donde se observa el pandeo de una pared de celda, b) corte longitudinal y c) corte transversal de la zona en pandeo.

4. DISCUSIÓN

La densidad de la muestra sometida a un ensayo de compresión fue de $1,19 \text{ g/cm}^3$, lo que nos da una densidad relativa de 0,13. La tensión nominal de la meseta medida fue de 2,75 MPa, en concordancia con los resultados observados por HAKAMADA *et al.* en esponjas de cobre de muy baja densidad relativa fabricadas por pulvimetalurgia [7]. Esta baja tensión está relacionada con el espesor de pared que es menor cuando la porosidad es grande, pero también está influenciado por la porosidad intrínseca de las paredes de celda que derivan del método de preparación. Estos autores observan que para bajas densidades las paredes de celda fallan por flexión y pandeo, formando bandas de deformación. Este comportamiento fue observado en nuestras esponjas. Al pandear en diferentes direcciones se produce una distorsión interna del material que impide seguir en cortes paralelos la evolución de las celdas. En la figura 7 abajo se muestran los cortes de la zona central de la muestra para diferentes grados de deformación. En los tres primeros ensayos las celdas van colapsando y a partir del cuarto ensayo no se encuentra coincidencia de todas las celdas del plano central. La formación de bandas de deformación provocadas por el pandeo y rotura de las paredes de las celdas hacen que haya deslizamiento de la parte superior de la muestra respecto de la inferior y un cierto grado de rotación. En la parte superior de la figura 7 se muestra la reconstrucción volumétrica de las tomografías de la muestra a medida que aumenta la deformación. Se puede observar la disminución en la altura de la misma y la rugosidad de la pared debida a la formación de las bandas de deformación.

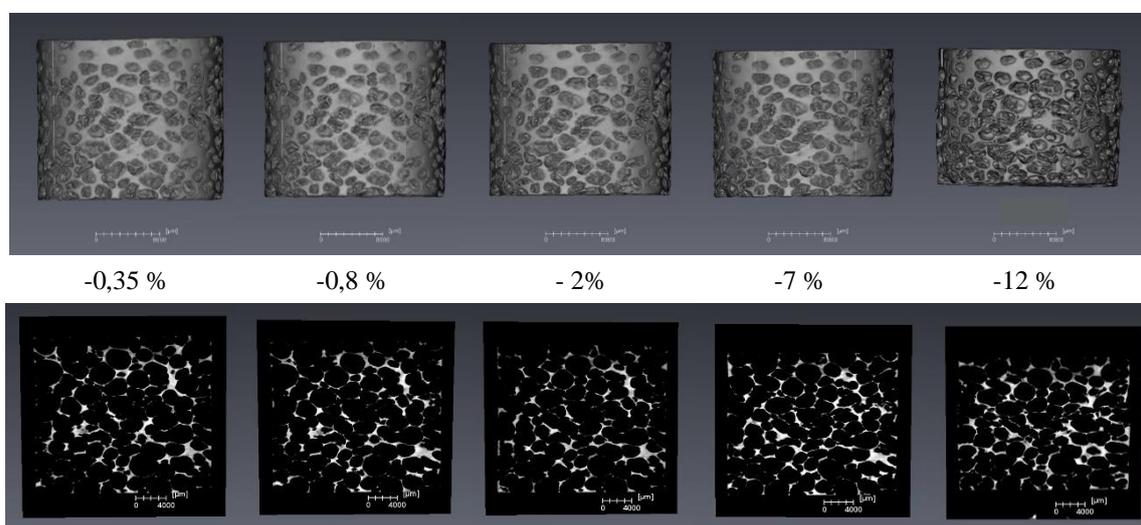


Figura 7: Arriba: reconstrucción tomográfica en volumen de la muestra ensayada en compresión con diferentes grados de deformación aumentando hacia la derecha. Abajo: secuencia de cortes longitudinales de la zona central de la muestra. En el centro de las fotografías se indica el porcentaje de deformación.

5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un método para preparar esponjas de cobre por pulvimetalurgia utilizando separadores solubles en agua. Se determinaron los parámetros óptimos de prensado y sinterizado de muestras. Mediante tomografía de rayos x se observó que las esponjas obtenidas presentan una porosidad abierta, con celdas aproximadamente esféricas, y con una porosidad total del 81%. Se realizó una caracterización mecánica de las muestras en compresión, analizando la respuesta a la tensión de las paredes de las celdas efectuando tomografías a diferentes grados de deformación. Se determinó que la falla se produce por pandeo plástico y rotura de las paredes de celda, formando bandas de deformación a baja tensión nominal.

6. AGRADECIMIENTOS

Parte del presente trabajo fue financiado con fondos provenientes de CONICET a través del PIP 114-201001-00193 y fondos de la Universidad de Cuyo a través del Proyecto bienal 2013-2015 06/C443.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] LEFEBVRE, L.P., BANHART, J., DUNAND, D.C., “Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments”, *Advanced Engineering Materials*, v. 9, n. 10, pp. 775-787, 2008.
- [2] LI, Q., HUA, S., WANG, H., *et al.*, “Study of copper foam-supported Sn thin film as a high-capacity anode for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 5884–5888, 2009.
- [3] NAM, D.H., KIM, R.H., HAN, D.W., *et al.*, “Electrochemical performances of Sn anode electrodeposited on porous Cu foam for Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, v. 66, pp. 126–132, 2012.
- [4] CHANG, I., ZHAO, Y., *Advances in Powder Metallurgy: Properties, processing and applications*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [5] KRÄNZLIN, N., NIEDERBERGER, M., “Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale”, *Materials Horizons*, v. 2, pp. 359-377, 2015.
- [6] ELMOUTAOUAKKIL, L.S., MAIRE, E., PEIX, G., “2D and 3D Characterization of Metal Foams Using X-ray Tomography”, *Advanced Engineering Materials*, v. 4, n. 10, pp. 803-807, 2002.
- [7] HAKAMADA, M., ASAO, Y., KUROMURA, T., *et al.*, “Density dependence of the compressive properties of porous copper over a wide density range”, *Acta Materialia*, v. 55, pp. 2291-2299, 2007.