FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA



LABORATORIO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

LECTURAS DE INGENIERÍA 10 ESPUMAS METÁLICAS





M. en I. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez.

CUAUTITLÁN IZCALLI 2009

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la Ciencia y Tecnología actuales implican la generación y aplicación del conocimiento en muchas áreas y consecuentemente el estudiante de Ingeniería debe estar al tanto de los mismos, sin embargo, debido a la actualización poco frecuente de los programas y planes de estudio y por las limitaciones propias de semestres de apenas cuatro meses de actividades académicas, es difícil la actualización del estudiante en dichos conocimientos, además, dejar trabajos de investigación no funciona de la manera deseada, ya que en muchas ocasiones se descargan de Internet y se imprimen sin leerlos siquiera, de ese modo, surge la idea de crear una serie de apuntes de temas básicos para el ingeniero actual como son: el endurecimiento superficial del acero, las fundiciones de hierro, la tribología y el desgaste, la superplasticidad, los avances en la industria siderúrgica, superaleaciones, etc.

En este trabajo se habla de los métodos de fabricación de las espumas metálicas, las cuales, son una clase de materiales que se caracterizan por tener una baja densidad en combinación con propiedades notables, tal como absorción de energía al impacto, permeabilidad a diferente flujos, propiedades acústicas, por lo que su uso se ha incrementado como un nuevo material en ingeniería. Sus aplicaciones incluyen materiales resistentes al impacto, filtros, intercambiadores de calor, y electrodos porosos. Existen diferentes métodos para producir espumas de aluminio, incluyendo procesos de fusión y de metalurgia de polvos. En el estado líquido estas espumas pueden ser formadas por: la inyección de un gas, reacción eutéctica, o adición de agente espumantes. La técnica de la inyección de aire se ha usado ampliamente en la construcción de paneles y estructuras acorazadas. Debido a que el método de producción es fácil, continuo y de bajo costo. Las espumas se fabrican en el estado líquido y la teoría se basa en que una espuma no puede formarse de un líquido puro por lo que partículas surfactantes, tales como SiC, Al₂O₃ deben introducirse en la fusión.

Como siempre cualquier comentario o corrección será bienvenido.

ATTE.

Mtro. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez.

CAPITULO 1.

GENERALIDADES.

1.1 PROCESOS DE MANUFACTURA PARA ESPUMAS METÁLICAS.

La fabricación de aleaciones metálicas incluye diferentes tipos de técnicas como son: fundición, solidificación unidireccional, extrusión, forja, y más recientemente la fabricación de espumas. Las espumas metálicas son una clase de materiales que se caracterizan por tener una baja densidad en combinación con sus notables propiedades, tales como absorción de energía al impacto, permeabilidad a diferentes fluidos, propiedades acústicas, por lo que su uso se ha ido incrementando como un nuevo material de ingeniería.

A pesar de que el interés en el uso de este tipo de materiales sé ha ido incrementando, existe confusión en lo que se refiere al término espuma metálica, por lo que Banhart propuso varias definiciones (figura 1.1). [1]

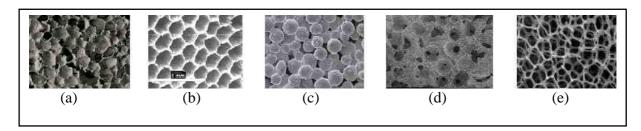


Figura 1.1.- (a) Espuma metálica, (b) Metal celular, (c, e) Esponja metálica, y (d) Metal Poroso.

(a) Espuma metálica (sólida): Las espumas son casos especiales de metales celulares. Una espuma sólida se origina de una espuma líquida en la cual las burbujas de gas están finamente dispersadas en el líquido. Las células son cerradas,

redondas o polihedrales y están separadas una de otra por una capa delgada.

- (b) Metal celular: Es un metal en el cual los espacios están divididos por células bien determinadas. Los límites de estas células son de metal sólido, y en el interior son espacios vacíos. En un sistema ideal, las células individuales están separadas una de la otra por metal pero en la realidad esto no sucede.
- (c, e)Esponja metálica: En una esponja, los espacios son llenados con metal formando una red continua y coexistiendo con una red de espacios vacíos los cuales también están interconectados (célula abierta), o esferas huecas sinterizadas sino se restringe la condición de que la célula tiene que ser cerrada caso (c).
- (d) Metal Poroso: Es un tipo especial de metal celular en que los poros están normalmente aislados uno de otros, producto de gases atrapados y se caracterizan por tener una superficie lisa.

En la actualidad las espumas metálicas son comerciales y existen un sin número de aplicaciones, por ejemplo: en la industria del transporte, aerospacial, de la construcción, eléctrica, etc. Las aplicaciones más factibles son las siguientes:^[1, 2, 3, 4, 5].

- Disipadores de calor.
- Filtros porosos.
- Paneles (figura 1.2).
- En la industria automotriz (figura 1.3).
- Electrodos porosos.
- Absorbedores del sonido.
- Absorbedores de la energía de impacto.
- Flotadores o boyas.

- Insertos biocompatibles
- Absorbedores de la energía térmica.
- Materiales catalizadores
- Aplicaciones electroquímicas, etc.





Figura 1.3.- Aplicaciones automotrices

Figura 1.2.- Paneles para construcción

1.1.1 - MÉTODOS DE PRODUCCIÓN.

Los métodos para producir espumas se pueden dividir en tres grupos principales:

- La primera clase la formación de las espumas depende del proceso en el estado líquido, por medio de fusión.
- 2. En la segunda clase las espumas son formadas en el estado sólido, por medio de metalurgia de polvos M. P. (figura 1.4).
- 3.- En la tercera clase las espumas son formadas dentro de una fase de vapor, por depositación del metal.

En cada uno de estos métodos puede haber variación en el tamaño de célula, morfología de célula (abierta o cerrada) y diferencias notorias en el precio.

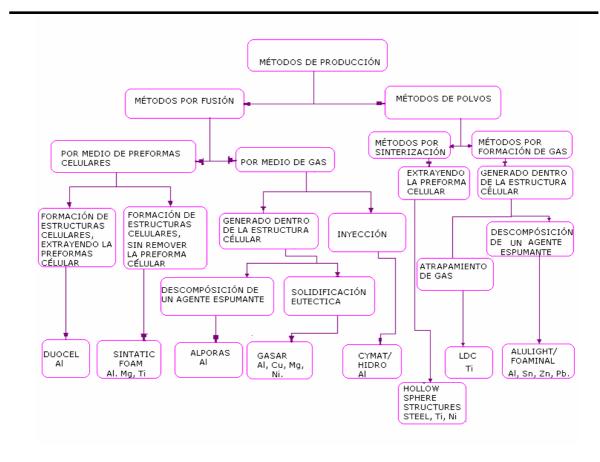


Figura 1.4.- Esquema de los métodos de producción por fusión y por Metalurgia de Polvos.

1.1.2.- FABRICACIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS POR FUSIÓN.

A.- [DOUCEL] MÉTODO DE INVERSIÓN USANDO UN POLIMERO COMO PRECURSOR.

En este método se ocupa un molde de material plástico (polímero), él cual se recubre de un material refractario. El polímero es extraído por vaporización dejando un molde de células abiertas, se agrega el metal fundido y se solidifica direccional mente, posteriormente se enfría y se remueve el cerámico la estructura resultante es igual al polímero precursor, finalmente se sinteriza.

Por este método se obtienen estructuras uniformes con células abiertas de tamaño

celular de 1000 - 5000 μm y densidades relativas de 0.05. La empresa DUOCEL [1, 2, 3, 5, 6] produce espumas por medio de este proceso (Figura 1.5).

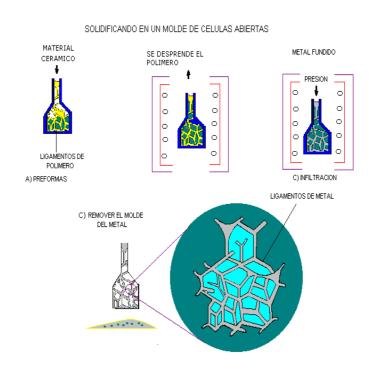


Figura 1.5.- Proceso de DUOCEL, usando un polímero como precursor.

Una variación es él siguiente, el molde de polímero se obtiene por inyección y se obtiene un negativo de este con cerámico, finalmente se utiliza una técnica de inversión y el resultado es un material homogéneo con la forma del polímero [2].

Y. Yamaha y K. Shimojina [7] fabricaron espumas con células abiertas utilizando preformas de poliuretano en aleaciones de Aluminio.

En su proceso el yeso (material cerámico) es vertido dentro de preformas de poliuretano y calentado a 500 ° C, el material de poliuretano es removido en el calentamiento. El molde de yeso tiene estructura porosa entonces el metal es vertido

dentro del molde y calentado a 660 °C, posteriorme nte se aplica agua a presión para remover el yeso, el resultado es un material poroso de células abiertas

B.- [SINTACTIC] MÉTODOS DE FUSIÓN POR ADICIÓN DE PARTÍCULAS.

Este método produce una estructura celular interconectada o una esponja metálica por partículas de metal introducidas dentro del material fundido. Estas partículas pueden ser solubles, tales como una sal (cloruro de sodio), las cuales son lixiviables en el metal dejando porosidades. Dentro de los materiales lixiviables pueden existir materiales orgánicos. [1, 2]

El método consiste en agregar dos polvos con una fracción de volumen de 25 %, mezclarlos y compactarlos, después uno de ellos es disuelto en un solvente, como se muestra en la Figura 1.6. El método es limitado para producir materiales con densidades relativas entre 0.3 y 0.5. El tamaño de célula es determinado por el tamaño de la partícula y están entre el rango de 10 μm– 10000μm. Este método se ha usado con aleaciones de Al, Mg, Zn, Au, Ti, y fundiciones de Fe⁻

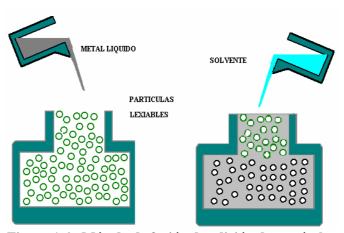


Figura 1.6.- Método de fusión de adición de partículas

Una técnica que es empleada en los E.U. es la de añadir al material fundido, micro balones de plástico fenólico los cuales se calientan en una atmósfera inerte, formando micro esferas huecas de carbón. Estas se rellenan con el metal por depositación de vapor y el carbón de las esferas huecas se remueve por vaporización, aunque este método se ocupa más en materiales refractarios. [2]

C.- [ALPORAS] ADICCIÓN DE UN AGENTE ESPUMANTE.

El método consiste en agregar un agente espumante a un metal fundido y calentar la mezcla para descomponerlo y al reaccionar libere gas. La expansión de este gas forma las espumas metálicas. Los principales agentes espumantes son hidruro de titanio TiH₂ e hidruro de zirconio ZrH₂, Las espumas creadas por este método tienen una estructura de células cerradas.

En los métodos de fusión de polvo algunas variables son difíciles de controlar, entre estas se encuentran la viscosidad, la temperatura, la presión, la uniformidad en él tamaño de célula.

La viscosidad se incrementa espesando el material por medio de materiales cerámicos, por ejemplo en Al se agrega Ca ^[8], y por agitación con una propela en el metal. Cuando se incrementa la viscosidad de una forma adecuada, el tamaño de poro es más uniforme y más pequeño. También cuando se agrega material oxidante como MnO₂, se incrementa la uniformidad en la célula formando núcleos celulares de Al₂O₃. Algunos de los problemas son: tiempos largos para espesar el material, tiempos cortos para agregar el agente espumante al material fundido, y el tiempo que

tarda en espumar.

La empresa japonesa Shinko Wireha ha desarrollado este método (figura 1.7), las espumas obtenidas tienen el nombre de Alporas.

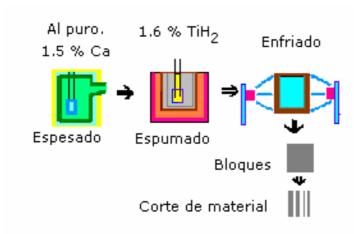


Figura 1.7.- Proceso de producción de Alporas

D.- [GASAR] SOLIDIFICANDO UN METAL Y UN GAS PARA FORMAR UN EUTÈCTICO.

Numerosos metales al combinarse con el hidrógeno forman un eutéctico en el diagrama de equilibrio, estos incluyen al Al, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn y las aleaciones base Ni (figura 1.8).

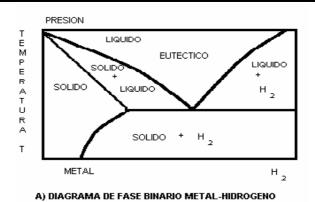


Figura 1.8.-Diagrama del eutéctico metal – hidrogeno.

El método consiste en fundir las aleaciones y saturarlas con hidrógeno aplicando presión y se solidifica direccionalmente. Durante la solidificación el metal, y el gas forman simultáneamente una reacción eutéctica lo cual da como resultado un material poroso que contiene grandes filas de poros [1, 2, 3, 4], la figura 1.9 muestra este proceso, ha este material se le conoce como GASAR ó GASERINE.

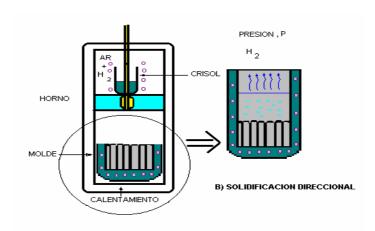


Figura 1.9.- Proceso de producción de gasarines.

Para un material como él Al una apropiada presión de hidrógeno está entre 0.5 - 1

MPa. El material es vertido en un molde y solidificado unidireccional mente en forma eutéctica, esto da como resultado poros largos con el 30% de fracción de poros, estos dependen de la química de la aleación, la presión sobre la fusión, él supercalentamiento y el porcentaje solidificado. En este proceso el control y la optimización de los poros son variables difíciles de controlar. Estos procesos están en investigación y son materiales con un costo elevado.

E.- [CYMAT / HYDRO] INYECCIÓN DE GAS.

En este método al material fundido se le inyecta gas (generalmente aire, aunque se pueden utilizar dióxidos de carbón, gases inertes y agua), para que las burbujas queden atrapadas dentro del metal fundido. En aleaciones de aluminio es fácil de aplicar por su baja densidad y por que no se genera demasiada oxidación al exponerlo al aire, pero se deben considerar algunos aspectos importantes en los procesos. Por ejemplo se debe evitar que las burbujas escapen del material fundido, esto se logra estabilizando la viscosidad del material agregando materiales cerámicos (5 a 15 % en volumen de partículas con diámetros de 0.5 - 25 µm u óxidos), lo cual impide que las burbujas se drenen lo cual estabiliza la espuma. Estas partículas pueden ser de alúmina, carburo de silicio, grafito y diborato de titanio

Por este método se pueden producir materiales con células cerradas, pero para tener un material con buenas propiedades se debe controlar las variables de un modo apropiado, las variables más importantes de los procesos son: el flujo de gas, la temperatura, el porcentaje solidificado de la espuma, y la fricción del metal ^[9,10].

Las compañías que han producido este tipo de material son NORSK-HYDRO y CYMAT usando un método desarrollado por Alcan en Canadá $^{[11]}$. La figura 1.10 muestra un proceso continuo de fusión, en las figura 1.11 se observan las micrografías de espumas de la empresa Cymat en la cual se nota un crecimiento dendritico α - Al en la matriz eutéctica Al-Si, con dispersoides de SiC.

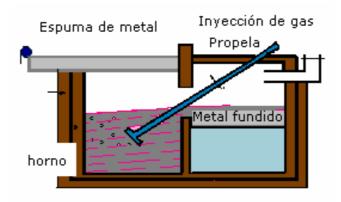
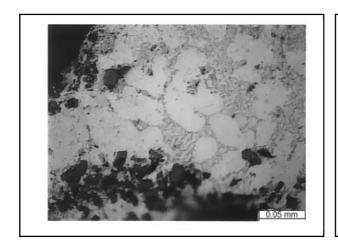


Figura 1.10.- Proceso continuo para fabricar espumas por inyección de gas



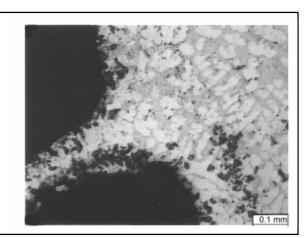


Figura 1.11.- Espuma de Aluminio de la empresa Cymat a) crecimiento dendritico α - Al, en matriz eutéctica Al-Si y partículas de SiC. B) Borde de Plateu.

1.1.3.- FABRICACIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS POR MEDIO DE POLVOS METALURGICOS.

A.- ESTRUCTURAS ESFÉRICAS HUECAS.

Dentro de este método se utilizan esferas huecas de metal. Se observa que al atomizar con un gas inerte se obtienen partículas de metal huecas con diámetros 300 – 1000 µm y densidad relativa de 0.1. Éstas partículas pueden ser clasificadas por métodos de flotación, y consolidadas por HIP (Presión Isostática en caliente), por vació o por sinterizado en la fase líquida. Este método puede ser utilizado preferentemente para algunas aleaciones y evitar las deformaciones que existen en las paredes cuando se utiliza el proceso de HIP y evitar el prolongado tratamiento a altas temperaturas requeridas para tener partículas fuertemente unidas que se obtienen por el método de sinterizado al vació. Súper aleaciones de Níquel puro y Ti-6AI-4V con densidades relativas de 0.06 pueden ser producidas en el laboratorio usando esta aproximación [12, 13].

El desarrollo para controlar esta técnica de atomización de polvos puede ser económicamente habilitada de estructuras con bajas densidades vía esta ruta (Figura 1.12).

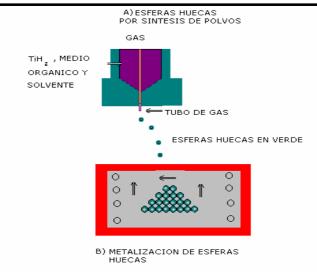


Figura 1.12.- Métodos de esferas huecas de metal.

En un método alternativo, las esferas huecas de metal se forman por fusión de un composito y un precursor que se descompone como TiH₂ junto con partículas orgánicas y solventes, las esferas se endurecen por evaporación durante la volatilización al caer desde lo alto de un contenedor. Se calienta posteriormente para evaporar el solvente y las partículas orgánicas.

Un tratamiento térmico final descompone el metal híbrido dejando esferas huecas de metal. Esta técnica fue desarrollada en Georgia Tech, y puede ser aplicable a muchos materiales y no solo limitada a híbridos. Como un ejemplo una mezcla de oxido tal como $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ puede ser reducida para crear un acero inoxidable.

Un tercer método desarrollado en IFAM, Bremen. Esferas de poliestireno son rotas con un metal líquido y sinterizado, dando esferas huecas de alta uniformidad. La consolidación de esferas huecas da una estructura con mezcla de porosidades

abiertas [2, 14].

El porcentaje de dos tipos de porosidad y la densidad relativa total pueden estar en un rango dado, variando la densidad relativa de las esferas y extendiendo la densificación durante la consolidación. Se obtiene densidades relativas baja como 0.05, con un tamaño de poro en el rango de 100 μm a 10000 μm.

B.- [LDC] ATRAPAMIENTO DE UN GAS POR EXPANSIÓN.

La solubilidad en metales de gases inertes tales como el Argón es muy baja. Las técnicas de metalurgia de polvos han sido desarrolladas para manufacturar materiales con una dispersión de pequeños poros conteniendo un gas inerte a altas presiones. Cuando ese material es calentado posteriormente, la presión en los poros incrementa y los poros se expanden. Este proceso ha sido utilizado por Boeing ^[2,14], ^{15, 16]} para crear paneles con capas de bajas densidades (LDC) Ti –6Al - 4V con fracción de poros hasta 50 %.

En el proceso, los polvos del metal se sellan en un recipiente, el cual esta recubierto (figura 1.13). El recipiente se coloca al vació para eliminar al oxigeno, y se introduce argón entre 0.3 a 0.5 MPa, el recipiente es sellado nuevamente y consolidado a una densidad relativa (0.9 - 0.98), por HIP, causando un incremento en la presión de vació. La presión es muy baja debido a la expansión del Ti-6 Al-4V en el cuarto de temperatura, el número de poros presentados en la muestra consolidada es relativamente bajo, y es comparado al número de partículas de polvo originalmente compactadas. Un paso de rolado es introducido para refinar la estructura y crear una

distribución uniforme de pequeños poros.

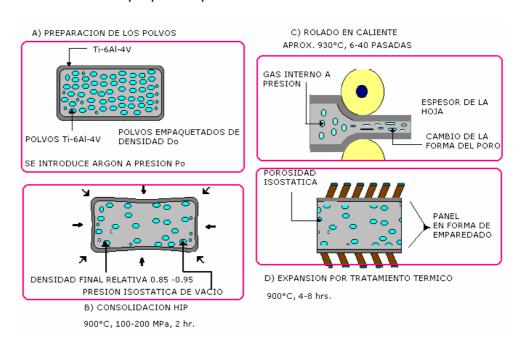


Figura 1.13.- Atrapamiento de gas por expansión.

El paso final es la expansión por calentamiento a 900 °C durante 20 - 30 horas. Este proceso da como resultado componentes con formas de emparedados con una capa que contiene células cerradas de un porcentaje hasta 50% y un tamaño de célula de 10 - 300 μm. Como en los procesos de metalurgia de polvos requiere de muchos pasos para su fabricación, el costo del gas inerte resulta barato ^[17], pero el proceso de HIP, y el laminado en multipasos en caliente del titanio pueden ser caro.

C.- [IFAM /ALULIGHT] MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE ESPUMAS POR MEDIO DE CONSOLIDACIÓN DE POLVOS METALÚRGICOS

El proceso consiste en preparar una mezcla de polvo metálico y un agente

espumante dispersados en un medio orgánico.

El material es montado en una espuma, y después es calentado para formar un sólido con estructura porosa.

Las primeras aplicaciones fueron en metales de níquel, hierro, cobre, acero inoxidable y bronces. El aluminio también es un metal en el cual se puede aplicar este método, además es un material con buenas propiedades.

El procedimiento para hacer espumas de polvos de Al, consiste en una mezcla de polvos de Al y un agente espumante el cual puede ser un hidruro (por ejemplo hidruro de titanio TiH₂ e hidruro de zirconio ZrH₂), ácido hidrocloridrico y ácido fosfórico. Luego la mezcla se vierte dentro de los moldes para tomar las formas requeridas. Posteriormente la muestra es curada cerca de 2 horas a 100 °C. Para el caso del Al no se sinteriza ya que él oxido de Al se forma a la temperatura de sinterización. Muchos grupos han trabajado en estos métodos IFAM en Bremen Alemania [18], LKR en Radshofen Austria, y Neuman – Alu Marktl Austria [19]. Se representa el Método de IFAM en la Figura 1.14, el método consiste en mezclar polvos de Al y un agente espumante (hidruro de titanio), los polvos son mezclados y posteriormente compactados y extruídos en forma de platos con una densidad teórica conocida. Estos platos o barras son colocados en un molde cerrado y calentados a la temperatura de fusión del sólido. El hidruro de titanio se descompone creando vació con altas presiones. Esta expansión del material por un flujo en el estado semi-sólido crea una estructura de la forma del molde. Este proceso da como resultado

densidades relativas bajas aproximadamente 0.08 y espumas con diámetros en el rango de $1000 - 5000 \, \mu m$.

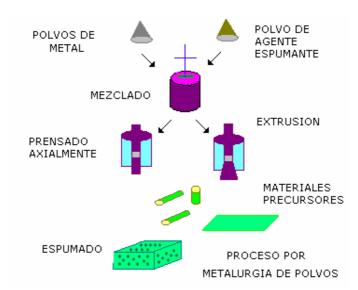


Figura 1.14.- Proceso de IFAM por metalurgia de polvos

IFAM ha creado una variante del proceso. Primero se crean paneles por rolado del aluminio o hojas de acero, dentro de una coraza de un material expansible precursor en formas de emparedado, esta estructura es prensada y colocada en un horno para expandir la coraza del precursor, lo cual da un material en forma de panel de espuma metal – precursor. Aunque este método esta en desarrollo, se ha intentado con diferentes tipos de precursores.

1.1.4 FABRICACION DE ESPUMAS METALICAS POR DEPOSITACION.

A.- [INCO] DEPOSITACIÓN DE METAL EN PREFORMAS CELULARES POR EVAPORACIÓN.

Se utilizan espumas de polímeros de células abiertas como un precursor para depositar un metal por medio de descomposición química de vapor (CVD), por evaporación o por electrodepositación. En el proceso de INCO ^[2, 20] el níquel se deposita por la descomposición de carbonato de níquel Ni (CO)₄. En el proceso de INCO un precursor de polímero es introducido dentro de un reactor CVD y es aplicado el carbonato de níquel, a los 100 °C. El gas se descompone en monóxido de carbón y níquel, las superficies de las preforma es calentada por medio de un láser, el metal es depositado en los las uniones de la espuma de polímero. (figura 1.15).Finalmente se extrae del reactor y se calienta al aire para sinterizarla posteriormente para densificar los ligamentos. El níquel es un material caro y tóxico (por lo cual algunos países como E.U. han prohibido este tipo de procesos), el tamaño de poro varia alrededor de 100 - 300 μm, el método se restringe a materiales puros como titanio o níquel. Las espumas obtenidas por este método tienen densidades relativas (0.002 –0.005).

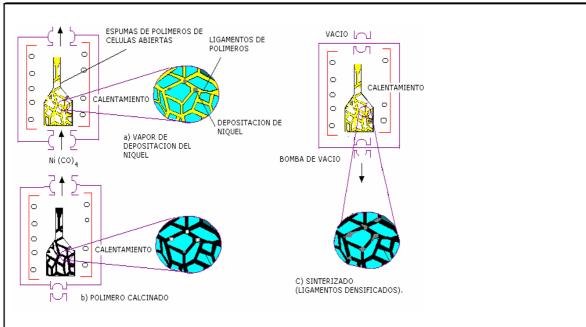


Figura 1.15.- Proceso CVD usado para crear espumas de células abiertas de níquel. (Proceso de INCO).

BIBLIOGRAFIA

- 1. John Banhart, Journal JOM, Vol. 52, pp. 22-27, (2000).
- 2. Michael F. Ashby, Anthony Evans, Norman A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Huitchinson and H.N.G. Wadley, Metal Foam: A Design Guide, Ed. Butterworth Heinemann, (2000).
- 3. Carolin Korner and Robert F. Singer Advanced Engineering Materials, Vol. 2, pp. 159-165, (2000).
- 4. Davies G. J., Zhen Shu, Journal of Materials Sci, Vol. 18, pp. 1899-1911, (1983).
- 5. www.msm.cam.ac.uk/mmc/people/dave/dave.html.
- 6. Doucel:, ERG, Oakland, CA, (1998).
- 7. Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Sakaguchi, M.Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, T. Mukai, K.Higashi, Materials Science and Engineering, A 272, pp. 455-458 (1999).
- 8. Zhen-Lun Song, Liqun Ma, Zhao-Jin Wu and De Ping He., Journal of Material Science, Vol. 35, pp.15-20, (2000).
- 9. Iljonh Jin Kings, Lorne D. Kenny, Harry Sang, United States Patent, Patent Number 4,973,358, (1992).
- 10. Iljonh Jin Kings, Lorne D. Kenny, Harry Sang, United States Patent, Patent Number 4, pp. 973,358, (1990).

- 11. CYMAT Corp. (Canada), http://www.cymat.com, (1999).
- 12. O. Anderson, U. Waag, L.Schneider, G. Stephani, MIT Publishing, Bremen, pp. 183-188, (1999).
- 13. A. Evans, Harvard University and Massachussetts of Technology, (1999).
- 14. S. Kishimoto, N. Shinya, Materials and Design, pp. 575-578, (2000).
- 15. Vlado Gergely and bill Clyne, Advanced Engineering Materials, Vol. 2, pp. 175-178, (2000).
- 16. Frank Baumgärtner, Isabel Duarte, and John Banhart, Advanced Engineering Materials, Vol. 2, pp. 168-174, (2000).
- 17. Elicie Maine and Michel F. Ashby Advanced Engineering Materials, Vol. 2, (2000).
- 18. John Banhart and Joachin Baumeister, Ultralight Metals Structures Conference Presentation. Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research (IFAM), (1999).
- 19. Frank Baumgärtner, Isabel Duarte, and John Banhart, Advanced Engineering Materials, Vol. 2, pp. 168-174, (2000).
- 20. www.incoscp.com/battery_products.htm