



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física de la Materia Condensada,
Cristalografía y Mineralogía

TESIS DOCTORAL:

**Optimización de la estructura celular
en espumas de aluminio**

Presentada por

Jaime Lázaro Nebreda

para optar al grado de Doctor por la Universidad de
Valladolid

Dirigida por:

Eusebio Solórzano Quijano

Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Valladolid, Abril 2014



Summary of the Thesis

S.1 Framework of the Thesis	S 1
S.2 Motivation and objectives	S 2
S.3 Structure and contents	S 6
S.4 Diffusion of results and complementary activities	S 7
S.5 Summary of conclusions and future work	S 12

1 Introducción

1.1 Marco de la Tesis	3
1.2 Motivación y objetivos de la Tesis	5
1.3 Estructura de la Tesis	9
1.4 Difusión de resultados y actividades complementarias	12
1.5 Bibliografía	16

2 Revisión de conceptos y estado del arte

2.1 Introducción	21
2.2 Materiales celulares	23
2.2.1 Conceptos básicos	23
2.2.2 Estructura y propiedades características	30
2.3 Breve historia de las espumas metálicas: producción e investigación	32
2.4 Principales rutas de fabricación de materiales celulares metálicos	34
2.4.1 Procesado a partir de estado sólido	35
2.4.2 Procesado a partir de estado líquido	39
2.4.3 Procesado por deposición	47
2.4.4 Materiales celulares estructurales	49
2.5 Aplicaciones potenciales de los materiales celulares metálicos	50
2.5.1 Aligeramiento de estructuras	51
2.5.2 Absorción de impactos	52
2.5.3 Absorción acústica y de vibraciones	53
2.5.4 Aislamiento térmico	53
2.5.5 Intercambio de calor, filtrado y catálisis	54
2.6 Bibliografía	55



3 Fabricación de materiales y técnicas de caracterización

3.1	Introducción	61
3.2	Proceso de fabricación de los materiales	61
3.2.1	Fabricación de los precursores	61
3.2.1.1	Ruta PM	61
3.2.1.2	Ruta FORMGRIP	63
3.2.2	Fabricación de las espumas	65
3.3	Técnicas de caracterización	70
3.3.1	Caracterización de materias primas y precursores	70
3.3.1.1	Difracción Láser: Tamaño de partícula	70
3.3.1.2	Analizador de contenido de oxígeno	71
3.3.1.3	Termogravimetría (TG)	72
3.3.1.4	Densimetría	72
3.3.1.5	Preparación metalográfica	74
3.3.1.6	Microscopía	75
3.3.1.7	Difracción de rayos X	76
3.3.1.8	Microdureza	78
3.3.2	Caracterización in-situ del proceso de espumado	79
3.3.2.1	Expandometría óptica	79
3.3.2.2	Radioscopia de rayos X	81
3.3.2.3	Registro de temperatura durante el espumado en molde	83
3.3.3	Caracterización ex-situ (post-espumado)	84
3.3.3.1	Corte: análisis 2D	84
3.3.3.2	Tomografía de rayos X: análisis 3D	85
3.3.3.3	Picnometría	86
3.3.3.4	Compresión uniaxial	88
3.3.3.5	Modelizado y predicción por simulación	89
3.4	Bibliografía	91

4 Caracterización de las materias primas

4.1	Introducción	95
4.2	Materias primas usadas en la ruta PM	95
4.2.1	Tamaño de partícula	96
4.2.2	Morfología	97
4.2.3	Estructura y composición	99
4.2.4	Densidad	101
4.3	Materias primas usadas en la ruta FORMGRIP	102
4.3.1	Composite DURALCAN (F3S20S)	102



4.3.2 Refinador de grano	106
4.4 Agente espumante	108
4.4.1 Tamaño de partícula	109
4.4.2 Morfología y aspecto externo	110
4.4.3 Estructura y composición	111
4.4.4 Descomposición térmica	112
4.5 Bibliografía	114
5 Caracterización de los materiales precursores	
5.1 Introducción	119
5.2 Materiales precursores en la ruta PM	119
5.2.1 Densificación	121
5.2.2 Microestructura	123
5.2.3 Microdureza	124
5.2.4 Estructura cristalina	126
5.3 Materiales precursores en la ruta FORMGRIP	130
5.3.1 Densidad	130
5.3.2 Microestructura	132
5.4 Bibliografía	136
6 Proceso de espumado: Calentamiento y expansión	
6.1 Introducción	139
6.2 Ruta PM	139
6.2.1 Expansión inicial de los precursores PM	141
6.2.2 Efecto de la microestructura del precursor PM en la expansión inicial	153
6.2.3 Estrategia de mejora del espumado de los precursores PM	163
6.3 Ruta FORMGRIP	169
6.3.1 Expansión inicial de los precursores FORMGRIP	169
6.3.2 Estructura celular de las espumas FORMGRIP	172
6.3.3 Efecto del refinador de grano en el espumado FORMGRIP	174
6.3.3.1 Efecto sobre la expansión	175
6.3.3.2 Efecto sobre la estabilidad	177
6.3.3.3 Efecto sobre la estructura celular y la microestructura de la matriz	179
6.4 Bibliografía	181



7 Proceso de espumado: Enfriamiento y solidificación

7.1 Introducción	185
7.2 Interconexiones entre poros en espumas de aluminio	186
7.2.1 Influencia de diversos parámetros del proceso	188
7.2.2 Estrategia de mejora y consecuencia en propiedades mecánicas	215

8 Técnicas alternativas de mejora: Simulación y post-procesado

8.1 Introducción	243
8.2 Resumen de trabajos adjuntos realizados	243
8.2.1 Predicción del comportamiento térmico de las espumas	243
8.2.2 Límites de aplicabilidad de tratamientos térmicos en espumas	252

9 Conclusiones y trabajo futuro

9.1 Conclusiones	277
9.2 Aplicabilidad de los resultados	283
9.3 Trabajo futuro	285

ANEXOS

I. Certificados de participación en congresos	A 1
II. Certificados de estancias en centros extranjeros	A 5
III. Certificados de colaboración en tareas docentes	A 7



**Summary
of the Thesis**





S.1 Framework of the Thesis

The present Thesis, entitled “*Optimization of cellular structure in aluminium foams*”, is framed within the research done at the Cellular Materials Laboratory (CellMat). This group belongs to the Condensed Matter Physics Department of the University of Valladolid (Spain).

CellMat laboratory was founded in 1999 with the main objective of performing investigations on of cellular materials. The topics covered by this research group are related to the development and optimization of manufacturing processes, the characterization of structure and properties, the analytical and numerical modelling of properties and the applications of both polymeric and metallic cellular materials. The group has participated in a large number of research projects, based on both public and private funding, and collaborated with lots of research groups all around the world.

As a result of the research on cellular materials, the group has published more 150 articles in specialized international journals, several book chapters and keeps active participation in numerous conferences all around the world. In addition, more than 30 Master Degree projects and 14 PhD Thesis focused on cellular materials have been defended at the University of Valladolid since CellMat foundation.

Regarding the metallic cellular materials, the research at CellMat laboratory started in 2002 with the incorporation of the PhD students (now Doctors) José Antonio Reglero Ruiz and Eusebio Solórzano Quijano. In total, in the field of such type of cellular materials, CellMat scientific production has resulted in more than 20 articles in specialized journals, more than 40 contributions in international conferences (most of them as talks), the participation on several projects, the VI TALGO Prize for Technological Innovation (in 2006), two PhD Thesis and one patent.

The first of these Thesis was entitled “Manufacturing and Characterization of Aluminium Foams: Applications in the Aeronautical Sector” and was defended by Jose Antonio Reglero in 2007. It was one of the first investigations focused on the analysis of aluminium foams and the connection of their structure and properties with the response on specific applications, particularly in the aeronautical sector.

The second Thesis on aluminium foams done at CellMat was entitled “Aluminium Foams: Foaming Process, Cellular Structure and Properties” and was defended in 2008 by Eusebio Solórzano. It was characterized for being an integral study of aluminium foams focused, in this case, on the manufacturing process, the analysis of the cellular structure and the derived properties (thermal, mechanical and acoustical properties). By this way a first



complete analysis of the materials' tetrahedron for aluminium foams was completed (see figure 1.1 in chapter 1).

By that time, the author of the present dissertation had already finished his Degree in Physics and joined CellMat laboratory with the objective of starting his Master Degree and later his PhD on aluminium foams. For that reason, the present Thesis aims to be a continuation of the investigations started by Dr. Reglero and Dr. Solórzano. In particular, it has been focused on increasing the previous knowledge on this type of material and on trying to improve its quality and competitiveness by optimising the cellular structure.

S.2 Motivation and objectives

Nowadays, there is a need of light weight materials with tailored properties for each application. In that way, cellular materials are the most important light weight materials in the market because their excellent combination of characteristics.

Aluminium foams, a particular type of metallic cellular material, are not an exception. They combine the characteristics of cellular or porous structures (good thermal and acoustic isolation, excellent impact and vibrations absorption response, properties adaptable with density, etc.) with the advantages of aluminium (abundance, lightness, low melting point, easily machinable, good electric and thermal conductivity, magnetic neutrality, good fire resistance, recyclability, etc. All these aspects have ensured them a promising future in market sectors such as automotive, aeronautic, construction, renewable energies, packaging, biotechnology, etc.

However, despite the advances done in the last years in this type of cellular material, they have not been as much used in final applications as expected considering the mentioned multifunctionality. This is because several reasons, some of them mentioned below.

First, we have to consider the economic factor. The costs associated to the raw materials and the manufacturing processes are still high in comparison to other type of materials. Associated to this fact, it should be taken into account that in the field of cellular materials aluminium foams are relatively new (for example in comparison to polymeric foams) so they are not as known as desired, something that releases their use to very specific applications.

Finally, another reason, is the fact that the aluminium foams being produced, both at laboratory and at industrial scale, typically exhibit a cellular structure with low quality, far below the optimum level for these materials. In addition the cellular structure is poorly reproducible, even when produced under apparent similar conditions. It is very common to obtain foams with a non homogeneous density distribution, or containing large amount of big



pores with irregular shape. In addition, the control of the final density of foams produced inside closed moulds is a difficult task because of the leakage of material when the foam fills completely the mould. Another common defect is the presence of ruptures or cracks within the cell walls, so connecting different pores inside the cellular structure.

The direct consequence of all these defects is that the properties, specially the mechanical ones, are far below those predicted by the theoretical models and exhibit a high variability, even for foams of apparent similar characteristics (density, pore size ...).

Therefore, the main the **main objective** of the Thesis has been to **optimize the cellular structure of aluminium foams** in order to obtain materials with a predictable mechanical behaviour in specific applications. To this end, at the beginning of the investigation few questions were proposed:

Which are the most important parameters in the production of aluminium foams?

Which are their particular influence on the final cellular structure and the derived properties?

Which experimental techniques are the most effective in identifying such influence?

Is it possible to produce aluminium foams with reproducible structure and without defects?

Which strategies could be applied to the known manufacturing processes to this end?

In order to answer these questions and try to find a solution to the above mentioned problems a couple of secondary objectives were proposed. These are specified in the following page, together with a list of the specific tasks performed to achieve completion.



OBJECTIVES

- **To determine the key parameters of the manufacturing process of aluminium foams**

This has been done by analysing separately each part of the process. The specific tasks performed for this purpose are the following, listed in order of appearance in this dissertation:

- To know the handling and fundamentals of the experimental techniques involved in the investigation.
- To consider, at least, two manufacturing routes. The routes selected have been the powder metallurgical route (PM route) and the FORMGRIP method, both characterized for being two-step processes (preparation of precursor and its foaming).
- To characterize the raw materials used to prepare the precursor material of aluminium foams.
- To produce foamable precursors under different conditions and to determine their main characteristics.
- To monitor the foaming process, by X-ray radiography or optical expandometry, and to analyse the initial expansion and the stability of the precursors.
- To produce foams of different sizes and densities in closed moulds.
- To determine the main structural parameters of the foams produced (density distribution, pore size, pore morphology, etc.) and to establish the possible relation with the expansion process.
- To analyse in detail the pore interconnections in the cellular structure and find the possible causes or related parameters of the manufacturing process.
- To determine the mechanical properties of the foams produced and compare the results with the established theoretical models, trying to find the relationship with both the structural parameters (including the defects) and the foaming process.
- To consider other techniques, based on numerical simulation, to evaluate the foaming process and the behaviour of the aluminium foams.



- **To propose and evaluate strategies to improve the cellular structure and properties**
 - To know strategies used by other authors to improve the cellular structure and take into account their effectiveness and limits of applicability.
 - To include modifications in the preparation of the foamable precursors, such as the use of additives and/or post-processing techniques, for improving their foamability.
 - To find a solution to the leakage of material when foaming using closed moulds, aimed at a better control of the final density of the foams.
 - To modify the cooling conditions and analyse the effect on the presence of defects on the cellular structure.
 - To perform heat treatments to already produced aluminium foams determine the limits of applicability (size and density).
 - To consider, if necessary, non conventional characterization techniques for this type of materials. This includes the determination of the crystallographic texture in PM precursors (parameter related to the internal bonding) and the use of pycnometry to evaluate the grade of connectivity between pores, or open cell content, of the foams.
 - To consider other routes to produce aluminium foams in order to evaluate or implement the findings of the investigation.

Another purpose of the investigation has been the diffusion of the knowledge generated. Section S.4 presents a brief summary of all tasks done in that way during the PhD, together with other complementary activities. These include the assistance to conferences, the publication of articles in international journals, the development of a new patent of a manufacturing process, the realization of stays in other research institutions and the collaboration with teaching tasks at the University of Valladolid.



S.3 Structure and contents

The present dissertation contains nine chapters, each one including the following information:

Chapter 1: The framework of the Thesis within the research group, the objectives and a detailed structure of the investigation.

Chapter 2: The revision of the basic concepts related to cellular materials and the state of the art.

Chapter 3: The description of the experimental techniques used for the manufacture and characterization of the materials.

Chapter 4: The characteristics of the raw materials used to produce the aluminium foam precursors.

Chapter 5: The main characteristics of the precursor materials produced with the raw materials analysed in chapter 4.

Chapter 6: The investigation of the first stage of the foaming process, i.e. the heating and initial expansion of the precursors and the relation with their initial state. The results are shown via four studies. The first three, already published, are focused on the characterization of the initial expansion of aluminium foam precursors produced by the powder metallurgical route. The last one is focused on the expansion of precursors manufactured via the FORMGRIP process. In addition, the chapter includes two possible strategies, one for each type of precursor, for improving the expansion and the cellular structure of the foams.

Chapter 7: The study of the last stage of the foaming process, i.e. the cooling and solidification, and its effect on the quality of the foams. In particular, the investigation has been focused on the characterization of the pore connectivity and the influence of diverse parameters of the manufacturing process. In addition, a possible strategy to reduce their presence on the foam has been tested and the consequence on the mechanical properties evaluated. The results of both studies is presented via two papers, recently submitted to scientific journals.



Chapter 8: Two studies, already published in scientific journals, focused on alternative strategies to improve the cellular structure. The first one evaluates the possibility that offers the knowledge and modelling of the structure and properties of cellular materials in order to predict (simulate) their behaviour in several situations, including the foaming process and specific applications. The second one evaluates the limits of applicability of solid solution heat treatments (post-processing) in aluminium foams.

Chapter 9: Resumes the conclusions of the Thesis and proposes the possible future lines of investigation.

As it can be appreciated, the Thesis has been divided in several small studies in order to be able to focus more in detail in each one of them and complete the proposed objectives. Figure S.1 shows a block diagram with the structure of this division and a reference to the chapter corresponding to each part.

S.4 Diffusion of results and complementary activities

Most of the results obtained during the investigations on aluminium foams have been presented in international conferences. Table S.1 summarises those contributions. Based on the results found and the analysis and discussion conducted, it has been possible to write a set of scientific articles and include them as a part of this dissertation. The summary of such articles and the reference to the chapter in which each one is included is shown in table S.2.

On the other hand, derived from recent investigations done during the Thesis, it has been possible to develop and patent (table S.3) a new process to manufacture aluminium foams via the melt route. The novelty of this procedure is the use of nanoparticles to stabilize the melt before foaming.

As this dissertation is presented to obtain a PhD with International Mention, part of the research has been developed in foreign institutions with other research groups. Table S.4 includes the details of the two stays done.

Finally, it should mention that the author of the present dissertation has collaborated with teaching tasks in subjects and courses imparted by the Condensed Matter Physics department of the University of Valladolid. Table S.5 summarises such collaboration.

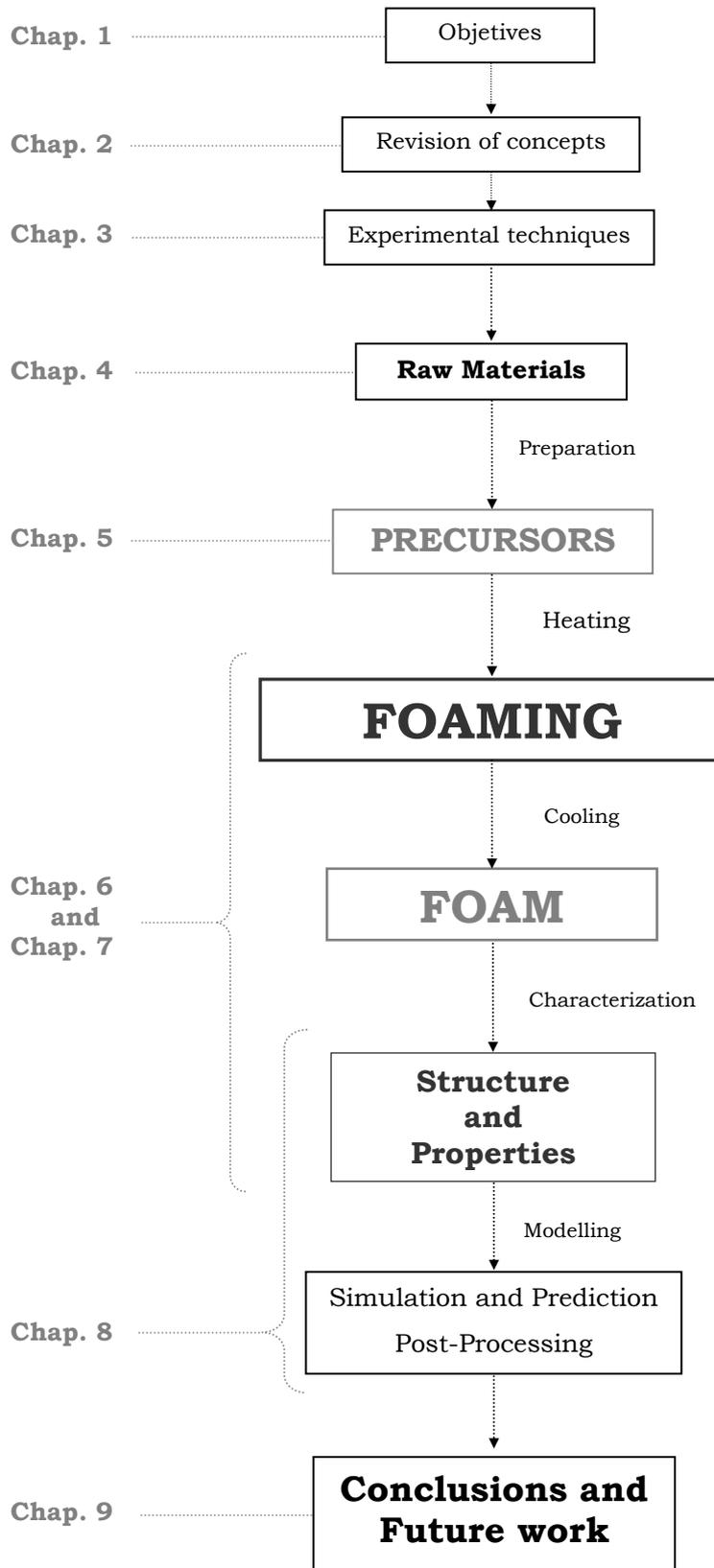


Fig. S.1. Structure of the Thesis.



Table S.1. Contributions to international conferences during the Thesis (*).

Title	Authors	Type of exposition	Conference
Critical Cooling Velocity Maps for Thermal Hardening Treatments in Aluminium Foams.	E. Solórzano, J. Escudero, J. Lázaro, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Talk	5 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2007)
A Fine Analysis of Heat Transfer in Cellular Materials: Influence of Solid Phase Conductivity and Cellular Structure	E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Lázaro, J.A. de Saja	Talk	4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2008)
Heat Transport in Closed Cell Aluminium Foams: Application Notes	J. Lázaro, J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Talk	4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2008)
Effect of Microstructural Anisotropy of PM Precursors on Foaming Expansion	J. Lázaro, E. Laguna-Gutiérrez, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Talk	6 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2009)
Pore Interconnection in Aluminium Foams: Effect of Production Parameters	J. Lázaro, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Poster	6 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2009)
Effect of Solidification Cooling Conditions on Defect Generation and Mechanical Behaviour of PM Aluminium Foams	J. Lázaro, A.R. Kennedy, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Oral	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Improving the Foamability, Cellular Structure and Properties of Aluminium Foams by using Grain Refiners	J. Lázaro, V. Kumar-Goarke, M.A. Rodríguez-Pérez, F. García-Moreno, J. Banhart	Oral	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Crystallographic Texture Analysis in PM Precursors	J. Lázaro, A.R. Kennedy, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Poster	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Heat Treatment of Aluminium Foam Precursors: Effects on Foam Expansion and Final Cellular Structure	J. Lázaro, O. Rämer, E. Solórzano, F. García-Moreno, M.A. Rodríguez-Pérez J. Banhart	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)
Alternative Carbonates to Produce Aluminium Foams Via Melt Route	J. Lázaro, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)
Production of Aluminium Foam by using Nano-particles via Melt Route	E. Solórzano, J. Lázaro, M.A. Rodríguez-Pérez	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)

(*) the certificates of assistance to the conferences are included in **Annex I**

**Table S.2.** Publications derived from the research that have been included in this dissertation.

Title	Authors	Journal	Chapter
Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez	Journal of Materials Science, 48(14), 5036-5046 (2013)	6
Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Laguna, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Metallurgical and Materials Transactions B, 44(4), 984-991 (2013)	6
Heat treatment of aluminium foam precursors: Effects on foam expansion and final cellular structure	<u>J. Lázaro</u> , O. Rámer, E. Solórzano, F. García-Moreno, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Banhart	Proceedings of the 8th Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)	6
Pore connectivity of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, M.A. Rodríguez Pérez, F. García-Moreno	Acta Materialia (Submitted)	7
Effect of solidification rate on pore connectivity and properties of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , A.R. Kennedy, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Acta Materialia (Submitted)	7
Heat transport in closed cell aluminium foams: Application notes	<u>J. Lázaro</u> , J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Advanced Engineering Materials, 11(10), 825-831 (2009)	8
Applicability of solid solution heat treatments to aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, J. Escudero, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez	Metals, 2(4), 508-528 (2012)	8

Table S.3. Patents.

Title	Authors	Reference
Metal foam obtaining process	M.A. Rodríguez Pérez E. Solórzano J. Lázaro	P2013 30839



Table S.4. Stays in other research centres during the investigation (*).

Institution	Person in charge	Duration	Purpose
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Berlin, Germany)	Christoph Genzel	3 months (2009)	Optimization of the set up and the methodology to manufacture aluminium foams by the FORMGRIP process
Department of Mechanical Materials and Manufacturing Engineering, Universidad de Nottingham (Nottingham, UK)	Andrew Kennedy	3 months (2010)	Characterization of PM precursor material and aluminium foams produced under different conditions

(*) the certificates of stay are included in **Annex II**

Table S.5. Collaboration on teaching tasks at the University of Valladolid (*).

Period	Subject	N° hours
2007/2008	Solid State Physics	10
2008/2009	Solid State Physics	10
	Materials Physics	10
2009/2010	Solid State Physics	10
	Materials Physics	10
2010/2011	Solid State Physics	10
	Solid State Physics II	50
	Characterization of Mechanical Properties	10
	Calorimetry and Thermogravimetry	10
2011/2012	Solid State Physics	10
	Solid State Physics II	20
	Materials Physics	30
	Course: "Metallic Cellular Materials"	12

(*) the certificates of collaboration on teaching tasks are included in **Annex III**



S.5 Summary of conclusions and future work

Based on the results shown within the next chapters, it can be stated that the objectives proposed have been achieved. A summary of the main conclusions derived from the investigation is presented below:

Experimental techniques

- For the first time, CellMat laboratory has been provided with all necessary equipment for the manufacturing of PM aluminium foam precursors. This has allowed varying the compaction parameters and analysing their influence on the foaming process.
- A direct contact with the FORMGRIP methodology (knowledge and equipments) has been established. This will be useful for future investigations of metal foams produced via the melt route.
- A sealing system, based on the use of reinforced graphite seal rings, has been designed to avoid the leakage of material when foaming using closed moulds.
- A system to register the temperature inside the foams during the cooling process (during the solidification or during a heat treatment) has been implemented. The information obtained by these measurements has been used to adjust and validate the simulation models also implemented during the investigations.
- X-Ray diffraction technique has resulted in the most useful technique for characterizing the microstructural anisotropy of PM aluminium foam precursors and its influence on the foaming process.
- Pycnometry has resulted a faster and more simple technique (in comparison with microscopy or tomography) for the evaluation of the pore connectivity grade of aluminium foams.

Raw materials in PM route

- The size and morphology of the powder particles used in the PM route are acceptable for ensuring enough densification and internal bonding of the aluminium foam precursors. In addition, the oxygen level at particles surface is close to optimum range reported in literature for a good compaction and foaming behaviour of the precursors.
- The foaming agent used (as received TiH_2) presents an onset temperature far below the melting temperature (T_{solidus}) of all the aluminium alloys consider in the Tesis.



Raw materials in FORMGRIP route

- Duralcan composite material (F3S20S) exhibits an acceptable homogeneity, although it has been appreciated that the SiC tends to agglomerate at the grain boundaries of the metal matrix microstructure.
- The grain refiner considered (non commercial AlB3) has been prepared successfully and exhibits an acceptable homogeneity. However, it has been observed how the particles causing the refinement (AlB₂) also tend to agglomerate in the bulk material.
- The heat treatment of the foaming agent (TiH₂) has been done properly. It has not modified the size or the morphology of the TiH₂ particles but its onset temperature, delaying it above the melting point (T_{solidus}) of the alloys considered.

Precursor material in PM Route

- PM aluminium foams exhibit a significant microstructural anisotropy, induced by the directionality of the forces applied during the compaction process.
- Direct powder extrusion allows obtaining a more densification and internal bonding but at the cost of increasing the anisotropy of the microstructure.
- X-Ray diffraction has allowed establishing that the internal anisotropy of the PM precursors can be found not only on the spatial orientation of the particles but also on the orientation of the bonding zones between them (crystallographic texture).
- It has been probed that applying a heat treatment to the precursors, at a temperature closed to the *solidus* temperature of the alloy, can improve the initial state of the precursor by homogenising the metallic bonding between the particles and introducing a certain grade of initial porosity in a controlled way.

Precursor material in FORMGRIP Route

- FORMGRIP method to produce aluminium foam precursors still suffers from several problems dealing with the control of the precursor's characteristics and their reproducibility. For that reason, further optimization of the process is needed.
- The use of the grain refiner during the precursor preparation has improved their quality by reducing and distributing better the initial porosity and by ensuring a more homogeneous distribution of the stabilizing particles (SiC) and the foaming agent (TiH₂) within the metal matrix.



Foaming process

- It has been found that the known semisolid expansion of PM precursors, associated to the mismatch between the onset of the TiH_2 and the melting point of aluminium alloys, exhibits anisotropic behaviour. The expansion is developed first in the directions that have suffered the highest deformation (force) during the compaction step. This characteristic behaviour is caused by the growing of the elongated cracks generated while the material is still in the solid state.
- It has been found that there is a direct correlation between this anisotropic expansion and the crystallographic orientation (texture) of the precursor material. This result can be understood based on the relation of both phenomena (crack growing and texture) with the orientation of the metallic bonding of the particles.
- The semisolid expansion and its characteristic anisotropy have been reduced by heat treating the precursor material prior foaming. In that way, the initial porosity generated by the treatment and the homogenization of the microstructure are believed to avoid the generation of the elongated cracks and their early growing in the initial foaming stages.
- FORMGRIP precursors exhibit a reduced and isotropic expansion in the semisolid state. The causes of this different behaviour with that observed for PM precursors are the use of treated TiH_2 and the initial characteristics (initial porosity) of this type of precursors.
- The addition of grain refiner in the preparation of the FORMGRIP precursor material ensures a slower and more stable expansion, thus a better control of the foaming process.
- The stability achieved after using the grain refiner is so high that it is appreciated even when foaming under very high temperature conditions, a result that could be useful on the manufacturing of metal foams inside moulds of complex geometry, in which the gradients of temperature typically affect negatively the stability of the foam.

Cellular structure

- The growth of the initial elongated cracks in PM precursors derives in a cellular structure with significant pore anisotropy, even at high expansion factors. Nonetheless, it has been observed that this cellular anisotropy can be reduced by reducing the semisolid expansion and its anisotropy.
- Foams produced with FORMGRIP precursors do not exhibit pore anisotropy, because of the isotropic expansion. However, they present higher amount of internal defects in comparison with PM foams, probably because of the non homogeneous distribution of SiC particles in the initial precursor and the consequent effect on foam stability.



- It has been found that PM foams have a high pore connectivity grade. This result is in contradiction with the classification of this type of foams as closed cell materials due to their macroscopical appearance.
- The pore connectivity grade of aluminium foams is influenced directly by diverse parameters of the manufacturing process. The variation of pore connectivity the final foam porosity is influenced by the expected cell wall thinning (at high porosities) but also by the characteristics of the semisolid expansion (better appreciated at low porosities). In that way, the higher the semisolid expansion anisotropy, the higher the pore connectivity registered on the final foam. On the other hand, the precursor composition has shown the highest influence on the generation of the pore interconnections, via the intrinsic solidification shrinkage and melting range ($\Delta T_{LS} = T_{liquidus} - T_{solidus}$).
- Finally, it has been found that the interconnections between pores tend to be located at the central regions of the foams, those with the slower solidification rate during the manufacturing process. In that way, it has been probed that an increasing of the cooling rate can reduce significantly the generation and location of this type of defects.

Mechanical properties

- The increasing of the solidification rate during the cooling step of the foaming process tends to increase the hardness of the matrix microstructure and the mechanical response (stress-strain curves) of the foams.
- The collapse strength (σ_s) of the foams do not match the values expected for closed cell cellular materials. In fact the experimental values are between those predicted by theoretical models proposed by Gibson and Ashby for ideal open cell and close cell foams.
- It has been found that the deviation of σ_s from the theoretical models is directly correlated with the pore connectivity grade measured by pycnometry. For that reason, a correction term, to be included in the model of σ_s for closed cell materials, has been proposed.

Simulation and post-procesing

- It has been probed that the implementation of computational techniques, such as simulation by FEM, can be very useful in the investigation of cellular materials.
- FEM simulation has allowed to obtain the whole profile of temperatures inside a foam during the cooling step (something difficult to be done experimentally) and also the limits of applicability in foams (size and density) of a known heat treatment for a conventional aluminium alloy.



Future work

Based on the conclusions exposed, some future lines of investigation can be proposed:

- Investigate further the crystallographic texture of PM aluminium foam precursors and its relation with the initial semisolid expansion. To this end, complementary techniques, such as the EBSD and the double-angle X-ray diffraction, will be used.
- Produce PM precursors with different anisotropy and/or texture and implement the previous findings. To this end, different compaction techniques will be used and the implementation of heat treatments or mechanical deformation (rolling) on the precursors will be considered.
- Other aluminium alloys and even other metals and/or blowing agents will be considered in order to evaluate more in detail the semisolid expansion of the precursors.
- The characterization and modelling of the pore connectivity will be extended to other properties of cellular materials. These include thermal conductivity, acoustic absorption/transmittance and even electric resistance.
- The FORMGRIP process will be further optimized in order to achieve a better control of the initial porosity of the precursors and more reproducibility. To this end, other alloys or composites and a blowing agent with an onset at higher temperature will be firstly considered.
- The implementation of FEM simulation for the analysis of other properties of aluminium foams, such as their mechanical response.
- The evaluation of alternative methods of foaming metals based on the melt route. This investigations will be based on one hand on the used of nano-particles for stabilization, thus exploring the possibilities of the process recently patented (table S.3), and on the other hand on the use of cheaper blowing agents (such as carbonates).



Capítulo 1

Introducción





1.1 Marco de la Tesis

La presente Tesis, que opta a la Mención Internacional en el título de Doctor, se enmarca dentro de las investigaciones en materiales celulares llevadas a cabo por el laboratorio CellMat [1] (Cellular Materials) de la universidad de Valladolid.

CellMat se fundó en 1999 en el seno del departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de dicha universidad para dar continuidad a las investigaciones realizadas por, el ahora catedrático, Miguel Ángel Rodríguez Pérez durante el desarrollo de su Tesis doctoral en espumas con base poliolféinica [2]. El principal objetivo de CellMat es profundizar en el conocimiento de la relación “fabricación – estructura – propiedades” de diversos tipos de materiales celulares, desarrollar nuevas técnicas de fabricación y enfocar los desarrollos hacia aspectos relacionados con la aplicabilidad de los mismos, lo cual le ha permitido participar activamente en numerosos proyectos con financiación pública y privada y colaborar con diversos grupos de investigación de todo el mundo.

Aunque las investigaciones en CellMat comenzaron estudiando materiales celulares con base polimérica, en el año 2002 se creó una nueva línea de investigación centrada en las espumas metálicas, y en concreto en las espumas de aluminio producidas por la ruta pulvimetalúrgica [3], siendo el laboratorio uno de los pioneros en este tema en España. Para llevar adelante estas investigaciones, se contó con la incorporación inicial de, los ahora doctores, José Antonio Reglero Ruiz y Eusebio Solórzano Quijano, en los años 2002 y 2003 respectivamente.

En su conjunto, todas las investigaciones realizadas en CellMat hasta la fecha han dado lugar a más de 150 artículos en revistas internacionales especializadas, varios capítulos en libros y la participación en numerosos congresos internacionales de muy diverso carácter. Además, se han defendido más de 30 trabajos de Fin de Master (o fin de carrera) centrados en materiales celulares, así como 14 Tesis Doctorales (sin incluir la presente memoria) [4].

En lo referente a las espumas de aluminio, la producción científica de CellMat hasta la fecha ha dado como resultado más de 40 contribuciones en congresos, un buen número de artículos científicos [3, 5-27], un premio *Talgo* a la innovación tecnológica [28], participación en varios proyectos [29-33], dos Tesis Doctorales [34, 35] y una patente [36].

La primera de dichas Tesis en espumas de aluminio, defendida en la Universidad de Valladolid en 2007 bajo el título “*Fabricación y caracterización de espumas de aluminio: aplicaciones en el sector aeronáutico*” [34], se caracterizó por ser uno de los primeros estudios sobre este tipo de materiales centrado en evaluar su uso en aplicaciones concretas. Estos



desarrollos fueron impulsados por los proyectos de investigación que había en desarrollo en aquel momento [30, 31], centrándose los esfuerzos en el sector aeronáutico como potencial área de implantación de las espumas de aluminio a gran escala.

La segunda de las Tesis en espumas de aluminio, defendida en 2008 bajo el título “*Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*” [35], se caracterizó por presentar un estudio complementario y con un enfoque más académico, enfatizando los aspectos más característicos tanto del proceso de fabricación como de la estructura celular y las propiedades derivadas (térmicas, mecánicas y acústicas). De este modo se completó un primer análisis general del tetraedro de materiales referente a las espumas de aluminio producidas por la ruta pulvimetalúrgica (figura 1.1).

Por aquel entonces (finales de 2007), el autor de la presente memoria comenzó sus estudios de PostGrado (Master + Doctorado) y su colaboración activa en la investigación experimental con espumas de aluminio en el laboratorio CellMat, dando con ello continuidad a los estudios previos realizados y cuyos resultados se irán mostrando en los siguientes capítulos.

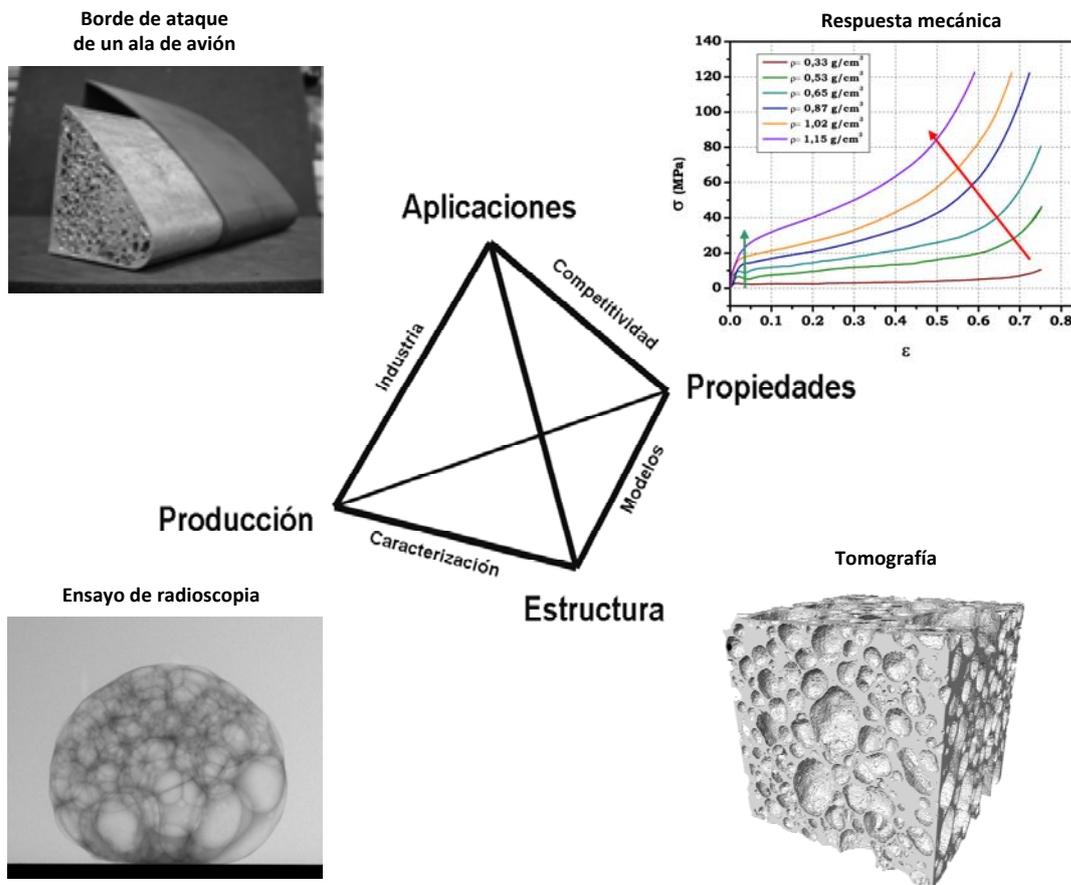


Fig. 1.1. Tetraedro de materiales referente a las espumas de aluminio [34, 35].



1.2 Motivación y objetivos de la Tesis

Las espumas metálicas, y en concreto las de aluminio, son un tipo de material que ha despertado un gran interés en los últimos años por su excelente combinación de características. Por un lado exhiben un comportamiento propio de materiales celulares [37] (buen aislamiento térmico y acústico, excelente absorción de impactos y vibraciones, propiedades escalables con la densidad, etc.) y por otro, poseen las ventajas propias del aluminio: metal abundante, ligero, de bajo punto de fusión, fácilmente mecanizable, excelente conductor eléctrico y térmico, magnéticamente neutro, resistente al fuego, reciclable, etc. [38, 39].

A raíz de ello se han ido desarrollando continuamente nuevas rutas de fabricación [40-42] y se tiene un amplio conocimiento del proceso de espumado y de la relación estructura – propiedades. Todo ello facilita que se les conozcan variadas aplicaciones potenciales, la mayoría de ellas en el sector industrial/estructural y de transporte [43-45]. Sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos y avances realizados por la comunidad científica en los últimos años, las espumas de aluminio no son aún materiales ampliamente utilizados en tantas aplicaciones como cabría esperar considerando su ya mencionada multifuncionalidad. Esto es debido principalmente a las razones que se exponen a continuación.

Por un lado está el factor económico, es decir, los costes asociados al material y su procesado. Las materias primas de las espumas de aluminio (polvos metálicos, en el caso de la ruta pulvimetalúrgica, y TiH_2 como agente espumante habitual) presentan aún un precio mucho más elevado que las de los materiales habituales, lo cual es un punto en contra en el actual marco económico. Unido a ello, está el hecho de que son materiales relativamente recientes (en comparación, por ejemplo, con las espumas poliméricas), lo que hace que aún no sean tan conocidos como sería deseable ni se disponga de toda la tecnología o equipamiento necesarios para su adecuada producción, relegando su uso a aplicaciones muy específicas.

Sin embargo existe otro problema quizá aún más importante. Las espumas que se vienen fabricando, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, presentan habitualmente una calidad estructural baja, lejos del potencial óptimo de estos materiales, siendo además esta calidad muy poco reproducible. Es común obtener espumas de aluminio con una distribución de densidad muy poco homogénea y que posean varios poros de gran tamaño y/o con una morfología irregular. También es habitual tener poco control en la densidad final de las espumas, al menos las fabricadas en molde cerrado, debido a las posibles fugas de material cuando este rellena su interior. Otro defecto frecuente en este tipo de materiales es la presencia de poros interconectados a través de rupturas o pequeños cracks en las paredes celulares.



La consecuencia directa de este hecho es que las propiedades, principalmente las mecánicas, están muy por debajo de las predichas por los modelos teóricos [37] y, además, exhiben una alta variabilidad [46-53]. Esto dificulta enormemente la predicción del comportamiento de las espumas de aluminio en situaciones concretas (es decir, en aplicaciones reales) y obliga a establecer coeficientes de seguridad elevados para su uso, restándoles así competitividad frente a otros materiales convencionales. Como ejemplo de material convencional competitivo y que no presenta los mencionados problemas podemos nombrar los paneles de abeja en base aluminio. Estos se fabrican usando procesos industriales que dan lugar a una elevada reproducibilidad estructural y unas excelentes propiedades que, a pesar de ser anisotrópicas, son fácilmente predecibles y/o modelizables.

En ese sentido, parece lógico asumir que la prioridad fundamental en el campo de las espumas de aluminio es la mejora de la calidad de las piezas producidas y con ello las propiedades derivadas y, sobretodo, su reproducibilidad. Por ello, si hubiese que definir un único **objetivo** en la presente Tesis este sería el de tratar de encontrar métodos prácticos para **optimizar la estructura celular de las espumas de aluminio**, entendiéndose como tal todo aquello encaminado a obtener, de forma controlada y reproducible, productos libres de defectos y con unas propiedades predecible en base a dicha estructura. Con esa premisa, cabe entonces hacerse una serie de preguntas al respecto, entre otras:

¿Cuáles son los parámetros más importantes en el proceso de fabricación de las espumas?

¿Hasta que punto se conoce su influencia sobre la estructura celular final y las propiedades?

¿Qué técnicas experimentales son las más efectivas para identificar dicha influencia?

¿Cómo se podrían fabricar espumas de aluminio de estructura reproducible y sin defectos?

¿Qué mejoras, sin un coste excesivo, podrían introducirse en los procesos conocidos para tal fin?

Para tratar de dar respuesta a esas preguntas e intentar encontrar solución a los problemas anteriormente mencionados, al comienzo de las investigaciones se definieron un par de objetivos secundarios se citan en la siguiente página. Tras cada uno de ellos, también se encuentran enumeradas las tareas específicas realizadas para lograr completarlos.



OBJETIVOS

- **Determinar los parámetros clave del proceso de fabricación de espumas de aluminio**

Antes de intentar mejorar cualquier proceso de fabricación es fundamental conocer a fondo su funcionamiento y/o características más importantes. El método elegido para lograr completar este objetivo en el caso de las espumas de aluminio ha sido evaluar por separado cada una de las distintas etapas en que se divide su preparación. En concreto las tareas realizadas a tal fin han sido, por orden de aparición en la memoria, las siguientes:

- Disponer y aprender el manejo de las técnicas experimentales necesarias para el buen desarrollo de las investigaciones.
- Investigar al menos dos rutas diferentes de fabricación de espumas de aluminio. Se ha optado por estudiar principalmente rutas basadas en el espumado de precursores, aunque paralelamente se han evaluado otras de espumado directo (ruta del fundido).
- Caracterizar las materias primas con las que se fabrican los precursores de espuma de aluminio.
- Fabricar material precursor espumable bajo distintas condiciones y determinar sus características principales.
- Monitorizar in-situ, usando expandometría óptica y radioscopía, el crecimiento inicial y la estabilidad de los precursores al ser espumados bajo distintas condiciones.
- Fabricar también espumas de distintos tamaños y densidades en molde cerrado en un proceso lo más similar posible al que pudiese implementarse a nivel industrial.
- Determinar los parámetros celulares característicos de las espumas obtenidas (distribución de densidad, tamaño y morfología de los poros y su distribución, etc.) y establecer su relación con la evolución del material durante el espumado.
- Centrar el análisis estructural principalmente en el estudio de las interconexiones entre poros y en sus posibles causas o parámetros asociados.
- Determinar las propiedades mecánicas de las espumas, comparar con los modelos establecidos por otros autores y establecer su relación con los parámetros estructurales obtenidos (incluidos los defectos) y con el propio proceso de espumado.
- Estudiar otras técnicas alternativas de evaluación del proceso de espumado y/o del comportamiento de las espumas basadas en simulación por elementos finitos.



- **Proponer y evaluar distintas estrategias de mejora de la estructura celular y propiedades**

Una vez evaluadas las distintas etapas del proceso de fabricación de las espumas de aluminio así como su estructura y propiedades, las tareas encaminadas a su optimización han sido las siguientes:

- Conocer de antemano la eficacia de estrategias de mejora ya probadas por otros autores, teniendo presente sus principales limitaciones y/o su aplicabilidad práctica.
- Modificar las condiciones de procesado (aditivos) y/o post-procesado (tratamientos térmicos) de los precursores para obtener una expansión más homogénea y estable.
- Encontrar una solución práctica al problema de las fugas o pérdidas de material cuando se fabrican espumas de aluminio en molde cerrado y conseguir con ello tener un mayor control de la densidad final.
- Modificar las condiciones de espumado, principalmente durante el enfriamiento, de cara a reducir los defectos presentes en la estructura celular.
- Realizar tratamientos térmicos conocidos para sólidos sobre espumas de distinta densidad y tamaño y evaluar sus límites de aplicabilidad.
- Emplear, si procede, técnicas no convencionales de caracterización para este tipo de materiales que permitan evaluar con mayor precisión las posibles mejoras introducidas. En ese sentido, cabe destacar la determinación de la textura cristalográfica de los precursores PM (parámetro relacionado con su grado de cohesión interna) y la técnica de picnometría de aire/gas (para evaluar del grado de conectividad entre poros, o contenido de celda abierta, en las espumas).
- Considerar la fabricación de espumas mediante rutas alternativas de cara a validar y/o implementar las mejoras obtenidas durante las investigaciones.

Obviamente, otro de los propósitos principales de la investigación ha sido la difusión de los resultados obtenidos, de cara a su buen aprovechamiento. En ese sentido, en la sección 1.4 se presenta un resumen de todas aquellas tareas encaminadas a tal fin, junto con otras actividades complementarias también realizadas durante el doctorado. Estas incluyen: la asistencia a congresos, la publicación de artículos, el desarrollo de una patente sobre un nuevo proceso de producción, la realización de estancias en otros centros de investigación y la colaboración en tareas docentes en asignaturas y cursos impartidos por el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid.



1.3 Estructura de la Tesis

La Tesis consta de otros 8 capítulos que incluyen la siguiente información:

Capítulo 2: Una revisión de los conceptos básicos referentes a los materiales celulares, haciendo especial hincapié en las espumas de aluminio, su estructura, propiedades y aplicaciones más conocidas. Además, un breve resumen de las principales rutas de fabricación de este tipo de materiales en el que se indica las estudiadas en esta Tesis: la ruta pulvimetalúrgica [54] y la ruta FORMGRIP [55].

Capítulo 3: Los aspectos más esenciales de las técnicas experimentales, de fabricación y caracterización, empleadas durante el desarrollo de esta Tesis.

Capítulo 4: Las principales características de las materias primas con las que se han fabricado los precursores de las espumas de aluminio.

Capítulo 5: Las características de la microestructura de los precursores producidos con las materias primas descritas en el capítulo 4.

Capítulo 6: Un primer estudio del proceso de espumado centrándose en la etapa inicial, es decir, la de calentamiento e inicio de la expansión. Los resultados del estudio se muestran a través de cuatro trabajos. Los tres primeros, ya publicados, se centran en caracterizar la expansión inicial de precursores fabricados por la ruta pulvimetalúrgica, mientras que el cuarto, en fase de preparación para ser enviado a una revista, se centra en la expansión de precursores fabricados por la ruta FORMGRIP. Además, para cada ruta de fabricación considerada, se propone una posible estrategia de mejora de la expansión inicial basada en la alteración de la microestructura de los precursores.

Capítulo 7: La ampliación del estudio del espumado comenzado en el capítulo 6, evaluando en este caso el efecto de la etapa final del proceso (la etapa de enfriamiento y solidificación) sobre la calidad de la espuma fabricada. En concreto, las investigaciones se han centrado en caracterizar las interconexiones entre poros presentes en la estructura sólida final, analizando la influencia de diversos parámetros. Además se ha evaluado una posible estrategia de mejora de la estructura celular, basada en la modificación de las condiciones de



enfriamiento, y su efecto sobre las propiedades mecánicas. Los resultados se presentan a través de dos trabajos centrados en espumas producidas por la ruta pulvimetalúrgica, los cuales han sido ya enviados a revistas científicas para su publicación.

Capítulo 8: Dos artículos científicos, ya publicados en sendas revistas, que estudian la manera de mejorar la estructura celular desde un punto de vista alternativo. El primero evalúa las posibilidades que ofrece la caracterización de las espumas y el modelizado de su estructura y propiedades para predecir (simular) su comportamiento en diversas situaciones, tanto durante el espumado como en aplicaciones concretas. El segundo trabajo evalúa los límites de aplicabilidad de un tratamiento térmico de endurecimiento (post-procesado), conocido en sólidos convencionales, cuando este es aplicado en espumas.

Capítulo 9: Un resumen de las conclusiones generales de la Tesis y algunas de las posibles líneas futuras de investigación.

Como se puede apreciar, la Tesis se ha desarrollado a base de dividir el trabajo en varios estudios concretos y con ello más fáciles de abordar experimentalmente. Para facilitar la comprensión de esta estructura de capítulos, la figura 1.2 muestra un diagrama de bloques con las distintas etapas seguidas en la investigación, en el que se incluye una referencia al capítulo de la Tesis correspondiente.

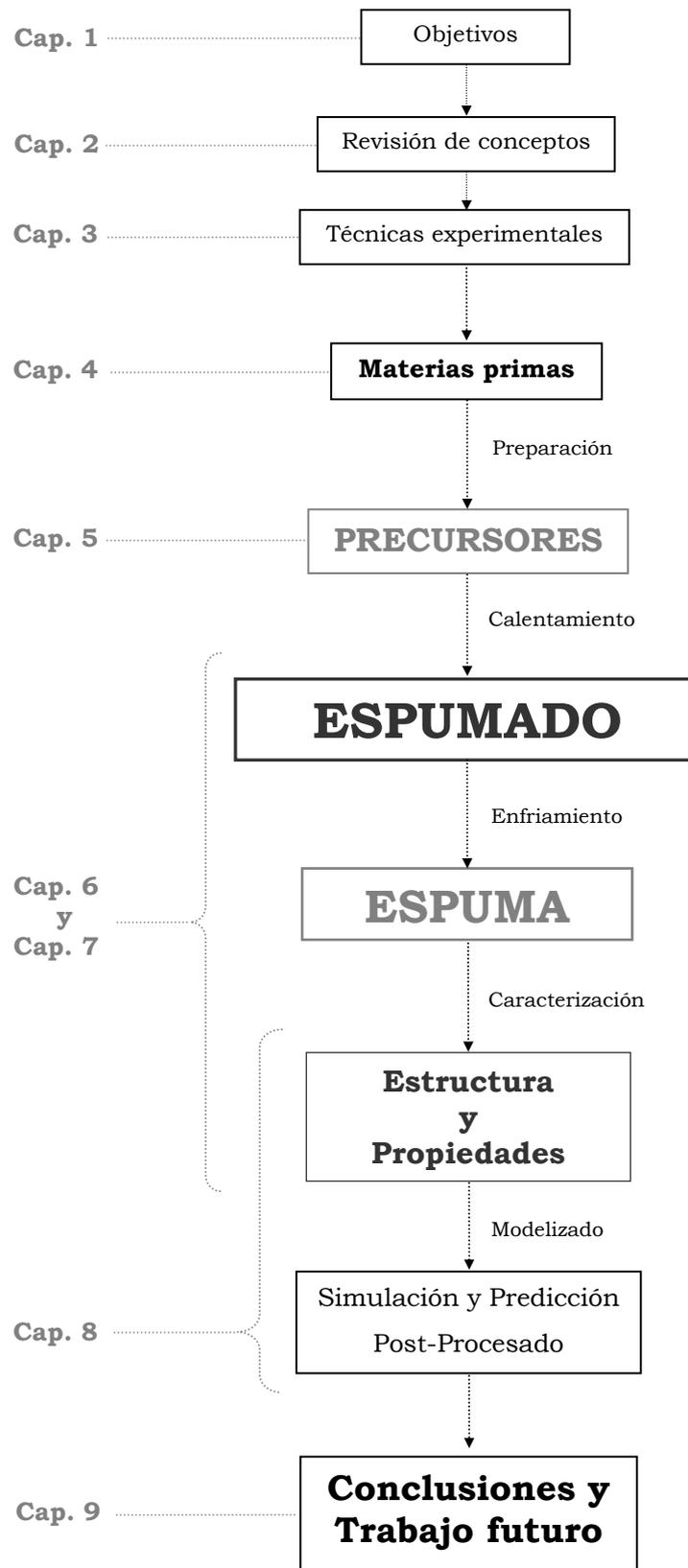


Fig. 1.2. Estructura de la Tesis.



1.4 Difusión de resultados y actividades complementarias

La gran mayoría de los resultados obtenidos por el autor de la presente memoria durante el desarrollo de sus investigaciones en espumas de aluminio han sido expuestos en congresos internacionales. La tabla 1.1 recoge, en orden cronológico, dichas participaciones. Aunque no todos esos trabajos realizados y/o expuestos en congresos forman parte como tal de la presente memoria, sí que han constituido una gran ayuda para conocer mejor las características y el comportamiento de los materiales celulares en base metálica. De hecho, algunos de ellos podrían constituir la base de futuras líneas de investigación centradas en la ruta del fundido como método de fabricación de las espumas de aluminio (capítulo 9).

Tomando como base los resultados expuestos en los mencionados congresos, se han ido redactando una serie de artículos científicos, los cuales se han incluido en la presente memoria. Los detalles de los artículos se indican en la tabla 1.2 junto con una referencia al capítulo de la memoria en el que se adjuntan.

Por otro lado, fruto de los recientes estudios realizados en el laboratorio CellMat sobre rutas alternativas de espumado mediante la vía del fundido, ha sido posible desarrollar un nuevo proceso de fabricación de espumas de aluminio. Este procedimiento, no incluido en la presente memoria, ha sido patentado recientemente [36] (tabla 1.3), y tiene como novedad principal el uso de partículas estabilizantes de tamaño nanométrico (nanopartículas) y se plantea como una de las posibles líneas futuras de investigación.

Como se ha mencionado antes, la presente Tesis opta a la mención de “Doctor Internacional”. Ello es posible gracias a que parte de las investigaciones llevadas a cabo se han realizado en centros de investigación en el extranjero con los que colabora el laboratorio CellMat y además la memoria de Tesis esta redactada en dos idiomas (español e inglés). En concreto, se han realizado dos estancias. La primera en el *Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie* (Berlín, Alemania) y la segunda en el *Department of Mechanical Materials and Manufacturing Engineering* (Nottingham, Reino Unido). La tabla 1.4 recoge la información concerniente a cada una de ellas. Estas estancias se financiaron a través de la ayuda para estancias breves de la beca FPU recibida (REF. AP2007-03318) y fueron fundamentales para el buen desarrollo de las investigaciones, por el acceso a equipamiento no disponible en CellMat (al menos en el momento de las estancias) y por la posibilidad de establecer contacto con otros investigadores y aprender de su amplia experiencia.

Finalmente, destacar que el autor de la presente memoria también ha colaborado activamente en la docencia de diversas asignaturas y cursos impartidos por el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid. La tabla 1.5 recoge un resumen de dicha colaboración docente.



Tabla 1.1. Comunicaciones en congresos internacionales realizadas durante la Tesis (*).

Título del trabajo	Autores	Exposición	Congreso
Critical Cooling Velocity Maps for Thermal Hardening Treatments in Aluminium Foams.	E. Solórzano, J. Escudero, J. Lázaro, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Oral	5 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2007)
A Fine Analysis of Heat Transfer in Cellular Materials: Influence of Solid Phase Conductivity and Cellular Structure	E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Lázaro, J.A. de Saja	Oral	4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2008)
Heat Transport in Closed Cell Aluminium Foams: Application Notes	J. Lázaro, J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Oral	4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2008)
Effect of Microstructural Anisotropy of PM Precursors on Foaming Expansion	J. Lázaro, E. Laguna-Gutiérrez, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Oral	6 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2009)
Pore Interconnection in Aluminium Foams: Effect of Production Parameters	J. Lázaro, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Póster	6 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2009)
Effect of Solidification Cooling Conditions on Defect Generation and Mechanical Behaviour of PM Aluminium Foams	J. Lázaro, A.R. Kennedy, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Oral	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Improving the Foamability, Cellular Structure and Properties of Aluminium Foams by using Grain Refiners	J. Lázaro, V. Kumar-Goarke, M.A. Rodríguez-Pérez, F. García-Moreno, J. Banhart	Oral	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Crystallographic Texture Analysis in PM Precursors	J. Lázaro, A.R. Kennedy, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Póster	7 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)
Heat Treatment of Aluminium Foam Precursors: Effects on Foam Expansion and Final Cellular Structure	J. Lázaro, O. Rämer, E. Solórzano, F. García-Moreno, M.A. Rodríguez-Pérez J. Banhart	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)
Alternative Carbonates to Produce Aluminium Foams Via Melt Route	J. Lázaro, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)
Production of Aluminium Foam by using Nano-particles via Melt Route	E. Solórzano, J. Lázaro, M.A. Rodríguez-Pérez	Oral	8 th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)

(*) los certificados de asistencia a los congresos se pueden encontrar en el **Anexo I**



Tabla 1.2. Publicaciones científicas derivadas del trabajo de investigación e incluidas en la memoria.

Título de la publicación	Autores	Estado	Capítulo Tesis
Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez	Journal of Materials Science, 48(14), 5036-5046 (2013)	6
Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Laguna, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Metallurgical and Materials Transactions B, 44(4), 984-991 (2013)	6
Heat treatment of aluminium foam precursors: Effects on foam expansion and final cellular structure	<u>J. Lázaro</u> , O. Rámer, E. Solórzano, F. García-Moreno, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Banhart	Proceedings of the 8th Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2013)	6
Pore connectivity of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, M.A. Rodríguez Pérez, F. García-Moreno	Acta Materialia (Enviado)	7
Effect of solidification rate on pore connectivity and properties of aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , A.R. Kennedy, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez	Acta Materialia (Enviado)	7
Heat transport in closed cell aluminium foams: Application notes	<u>J. Lázaro</u> , J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja	Advanced Engineering Materials, 11(10), 825-831 (2009)	8
Applicability of solid solution heat treatments to aluminium foams	<u>J. Lázaro</u> , E. Solórzano, J. Escudero, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez	Metals, 2(4), 508-528 (2012)	8

Tabla 1.3. Patentes.

Título	Autores	Referencia
Procedimiento de obtención de una espuma metálica, y espuma metálica	M.Á. Rodríguez Pérez E. Solórzano J. Lázaro	P2013 30839



Tabla 1.4. Estancias realizadas en otros centros de investigación (*).

Centro	Investigador Responsable	Duración	Objetivo / Tema desarrollado
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Berlín, Alemania)	Christoph Genzel	3 meses (2009)	Puesta a punto del equipo y la metodología de fabricación de espumas de aluminio siguiendo la ruta FORMGRIP
Department of Mechanical Materials and Manufacturing Engineering, Universidad de Nottingham (Nottingham, Reino Unido)	Andrew Kennedy	3 meses (2010)	Caracterización de material precursor PM y espumas de aluminio fabricados bajo distintas condiciones.

(*) Los certificados de las estancias se pueden encontrar en el **Anexo II**

Tabla 1.5. Colaboración en tareas docentes en la Universidad de Valladolid (*).

Curso	Asignaturas	Nº horas
2007/2008	Física del Estado Sólido	10
2008/2009	Física del Estado Sólido	10
	Física de Materiales	10
2009/2010	Física del Estado Sólido	10
	Física de Materiales	10
2010/2011	Física de Estado Sólido	10
	Ampliación de Física del Estado Sólido	50
	Caracterización de Propiedades Mecánicas	10
	Calorimetría y Termogravimetría	10
2011/2012	Física del Estado Sólido	10
	Ampliación de Física del Estado Sólido	20
	Física de Materiales	30
	Curso: "Materiales Celulares Metálicos"	12

(*) Los certificados de colaboración docente se pueden encontrar en el **Anexo III**



1.5 Bibliografía

- [1] www.cellmat.es
- [2] M.A. Rodríguez-Pérez. *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
- [3] D. Lehmus, J. Banhart, M.A. Rodríguez-Pérez. *Adaptation of aluminium foam properties by means of precipitation hardening*. *Materials Science and Technology* 18(5), 474–479 (2002).
- [4] www.cellmat.es/index.php/publicaciones
- [5] J.A. Reglero, M.A. Rodríguez-Pérez, D. Lehmus, M. Windmann, J.A. de Saja. *An Experimental Study on the In-homogeneities of Aluminum Foams Measuring the Thermal Conductivity by Using the Transient Plane Source Method*. *Materials Science Forum* 480–481, 133–138 (2005).
- [6] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. Reglero, J.A. de Saja. *Density Gradients in Aluminium Foams: Characterisation by Computed Tomography and Measurements of the Effective Thermal Conductivity*. *Journal of Materials Science* 42, 2557–2564 (2007).
- [7] E. Solórzano, J.A. Reglero, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, M.L. Rodríguez-Méndez. *Improvement of the Foaming Process for 4045 and 6061 Aluminium Foams by Using the Taguchi Methodology*. *Journal of Materials Science* 42, 7227–7238 (2007).
- [8] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. Reglero, J.A. de Saja. *Mechanical Behaviour of Internal Reinforced Aluminium Foams*. *Advanced Engineering Materials* 9(11), 955–958 (2007).
- [9] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. *Thermal Conductivity of Cellular Metals Measured by the Transient Plane Source Method*. *Advanced Engineering Materials* 10(4), 371–377 (2008).
- [10] T. Fiedler, E. Solórzano, A. Öchsner. *Numerical and Experimental Analysis of the Thermal Conductivity of Metallic Hollow Sphere Structures*. *Materials Letters* 62, 1204–1207 (2008).
- [11] E. Solórzano, M. Hirschmann, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja. *Thermal Conductivity of AZ91 Magnesium Integral Foams Measured by the Transient Plane Source Method*. *Materials Letters* 62, 3960–3962 (2008).
- [12] E. Solórzano, J. A. Reglero, M. A. Rodríguez-Pérez, D. Lehmus, M. Wichmann, J.A. de Saja. *An Experimental Study on the Thermal Conductivity of Aluminium Foams by Using the Transient Plane Source Method*. *International Journal of Heat and Mass transfer* 51, 6259–6267 (2008).
- [13] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja. *Thermal Conductivity of Cellular Metals Measured by the Transient Plane Source Method*. *Advanced Engineering Materials* 10, 596–602 (2008).
- [14] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. *Thermal Conductivity of Metallic Hollow Sphere Structures: an Experimental, Analytical and Comparative Study*. *Material Letters* 63, 1128–1130 (2009).
- [15] E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Lázaro, J.A. de Saja. *Influence of Solid Phase Conductivity and Cellular Structure on the Heat Transfer Mechanisms of Cellular Materials: Diverse Case Studies*. *Advanced Engineering Materials* 11(10), 818–824 (2009).
- [16] J. Lázaro, J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. *Heat Transport in Closed Cell Aluminium Foams: Application Notes*. *Advanced Engineering Materials* 11(10), 825–831 (2009).
- [17] T. Fiedler, E. Solórzano, F. García-Moreno, A. Öchsner, I.V. Belova, G.E. Murch. *Computed Tomography Based Finite Element Analysis of the Thermal Properties of Cellular Aluminium*. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 40(3), 139–143 (2009).
- [18] T. Fiedler, E. Solórzano, F. García-Moreno, A. Öchsner, I.V. Belova, G.E. Murch. *Lattice MonteCarlo and Experimental Analyses of the Thermal Conductivity of Random Shaped Cellular Aluminium*. *Advanced Engineering Materials* 11(10), 843–847 (2009).
- [19] E. Solórzano, F. García-Moreno, N. Babcsán, J. Banhart. *Thermographic Monitoring of Aluminium Foaming Process*. *Journal of Nondestructive Evaluation* 28(3), 141–148 (2009).



- [20] J.A. Reglero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, E. Porras. *Design and Testing of an Energy Absorber Prototype Based on Aluminium Foams*. *Materials and Design* 31, 3568–3573 (2010).
- [21] F. García-Moreno, M. Mukherjee, E. Solórzano, J. Banhart. *Metal Foams: Towards Microcellular Materials*. *International Journal of Materials Research* 101(9), 1134–1139 (2010).
- [22] A. Griesche, B. Zhang, E. Solórzano, F. García-Moreno. *X-Ray Radiography for Measuring Chemical Diffusion in Metallic Melts*. *Review of Scientific Instruments* 056104, 81 (2010).
- [23] J.A. Reglero, M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano, J.A. de Saja. *Aluminium Foams as a Filler for Leading Edges: Improvements in the Mechanical Behaviour under Bird Strike Impact Tests*. *Materials and Design* 32, 907–910 (2011).
- [24] F. Garcia-Moreno, E. Solórzano, J. Banhart. *Kinetics of Coalescence in Liquid Aluminium Foams*. *Soft Matter* 7, 9216–9223 (2011).
- [25] J. Lázaro, E. Solórzano, J. Escudero, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez. *Applicability of Solid Solution Heat Treatments to Aluminium Foams*. *Metals* 2(4), 508–528 (2012).
- [26] J. Lázaro, E. Solórzano, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez. *Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors*. *Journal of Materials Science* 48(14), 5036–5046 (2013).
- [27] J. Lázaro, E. Laguna-Gutiérrez, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez. *Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams*. *Metallurgical and Materials Transactions B* 44(4), 984–991 (2013).
- [28] <http://www.talgo.com/index.php/es/premio.php>
- [29] Proyecto MAT-2002-04505-C02-01: *Desarrollo y caracterización de espumas metálicas de aluminio para aplicaciones estructurales*. Entidad financiadora: CICYT.
- [30] Proyecto 04/02/BU/0017: *Estudio de sistemas amortiguadores basados en espumas metálicas para los sectores aeronáutico y aeroespacial*. Entidad financiadora: Index. Servicios de Ingeniería.
- [31] Proyecto 04/03/BU/0009: *Componentes estructurales aeronáuticos basados en espumas metálicas (diseño, fabricación y ensayo)*. Entidad financiadora: Index. Servicios de Ingeniería.
- [32] Proyecto: *Estudio de viabilidad técnica y medioambiental de aplicaciones de adhesivos estructurales en uniones de espumas de aluminio para componentes estructurales en la fabricación de aeronaves*. Entidad financiadora: CTM, programa PROFIT (2005–2008).
- [33] Proyecto: *Espumado de metales bajo presión metálica*. Acción integrada con la Universidad Técnica de Berlín (2009–2010).
- [34] J.A. Reglero. *Fabricación y caracterización de espumas de aluminio: aplicaciones en el sector aeronáutico*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2007).
- [35] E. Solórzano. *Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [36] M.A. Rodríguez-Pérez, ES Patent P2013,30839 (2013) “*Procedimiento de obtención de una espuma metálica, y espuma metálica*”.
- [37] L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Pergamon Press, Oxford (1988).
- [38] W. Hufnagel. *Manual del Aluminio*. Reverté, Barcelona, Spain (1992).
- [39] J.R. Davis. *Aluminium and Aluminum Alloys*. ASM International, Ohio, USA (1993).
- [40] M.F. Ashby. *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth-Heinemann, Oxford (2000).
- [41] J. Banhart. *Manufacturing routes for metal foams*. *Journal of Metals* 52, 22–27 (2000).
- [42] <http://www.metalfoam.net/>
- [43] F. Baumgärtner, I. Duarte, J. Banhart. *Industrialization of powder compact foaming process*. *Advanced Engineering Materials* 2, 168–174 (2000).



- [44] J. Banhart. *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metallic foams*. Progress in Materials Science 46, 559–632 (2001).
- [45] K. Ito, H. Kobayashi. *Production and Fabrication Technology Development of Aluminum Useful for Automobile Lightweighting*. Advanced Engineering Materials 8, 828–835 (2006).
- [46] J. Banhart, J. Baumeister. *Deformation characteristics of metal foams*. Journal of Materials Science 33, 1431–1440 (1998).
- [47] K.Y.G. McCullough, N.A. Fleck, M.F. Ashby. *Uniaxial stress-strain behaviour of aluminium alloy foams*. Acta Materialia 47, 2323–2330 (1999).
- [48] F. Simancik, in: *Metal Foams and Porous Metal Structures*. J. Banhart, M.F. Ashby, N.A. Fleck (eds.), MIT - Verlag, Bremen, Germany (1999), 235–240.
- [49] C. Motz, R. Rippan. *Fracture behaviour and fracture toughness of ductile closed-cell metallic foams*. Acta Materialia 50, 2013–2033 (2002).
- [50] E. Koza, M. Leonowicz, S. Wojciechowski, F. Simancik. *Compressive strength of aluminium foams*. Materials Letters 58, 132–135 (2003).
- [51] U. Ramamurthy, A. Paul. *Variability in the mechanical properties of a metal foam*. Acta Materialia 52, 869–876 (2004).
- [52] A.R. Kennedy. *Aspects of the reproducibility of mechanical properties in Al based foams*. Journal of Materials Science 39, 3085–3088 (2004).
- [53] M. Nosko, F. Simancik, R. Florek. *Reproducibility of aluminum foam properties: Effect of precursor distribution on the structural anisotropy and the collapse stress and its dispersion*. Materials Science and Engineering A 527, 5900–5908 (2010).
- [54] C.J. Yu, H.H. Eifert, J. Banhart, J. Baumeister. *Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications*. Materials Research Innovations 2, 181–188 (1998).
- [55] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP Process : Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors*. Advanced Engineering Materials 2(4), 175–178 (2000).



Capítulo 2
Revisión de conceptos
y
Estado del arte





2.1 Introducción

Este capítulo introduce una serie de conceptos básicos relacionados con los materiales celulares, grupo dentro del cual se incluye a las espumas de aluminio, destacando sus principales características, estructura y propiedades. El capítulo continúa haciendo un breve repaso a la historia de las espumas en base metálica, para después mostrar de forma más detallada las principales rutas de fabricación de este tipo de materiales metálicos. Por último, se presentan algunas de las principales aplicaciones de los materiales celulares metálicos.

Para comenzar es necesario aclarar qué entendemos por material celular y qué por espuma. Por definición, figura 2.1, los sólidos celulares son estructuras de dos fases en las que un gas se encuentra dispersado a lo largo de una fase sólida continua. Particularmente, cuando la fabricación del material celular se realiza a través de la dispersión del gas en el material base en estado líquido se forma una ‘espuma’, que tras su posterior enfriamiento y solidificación pasa a denominarse espuma sólida o, simplemente, espuma (aunque estrictamente este término correspondería al sistema líquido-gas).

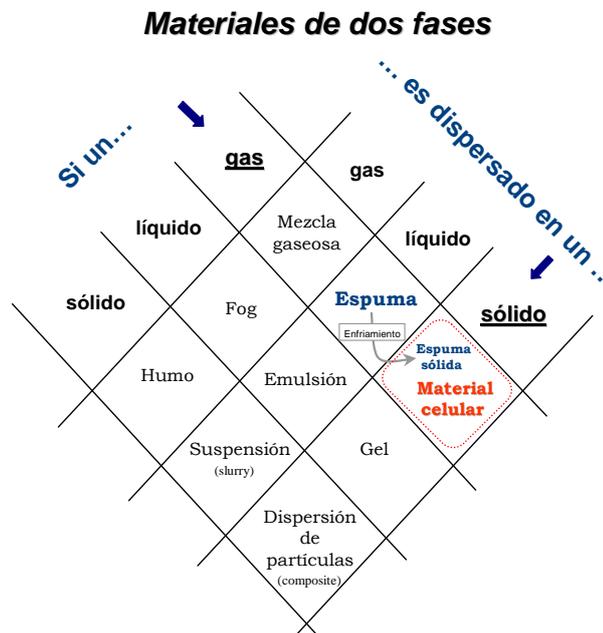


Fig. 2.1. Tipos de materiales de dos fases (una dispersa en la otra) en función del estado en que se encuentre cada una de ellas. [1]

Podemos definir por tanto a la *espuma de aluminio* (material objeto de estudio en esta Tesis) como un caso particular de material celular metálico que se ha obtenido tras solidificar una dispersión de gas en aluminio líquido. Obviamente, existen otras formas de obtener un material celular que no involucran la dispersión de gas en estado líquido y su



solidificación. Algunos de esos métodos se muestran más en detalle en la sección 2.4. No obstante, cabe decir que en esos casos la morfología de los poros (fase gaseosa dispersa) puede ser mucho más variada que cuando se genera una espuma sólida. La causa principal es la limitación que introducen la viscosidad y la tensión superficial del líquido en la forma de las burbujas generadas en la espuma (líquida), la cual se mantiene casi inalterada una vez esta es solidificada. Para entender mejor esto último, en la figura 2.2 se muestra el aspecto de 3 materiales conteniendo una fase gaseosa en su interior.

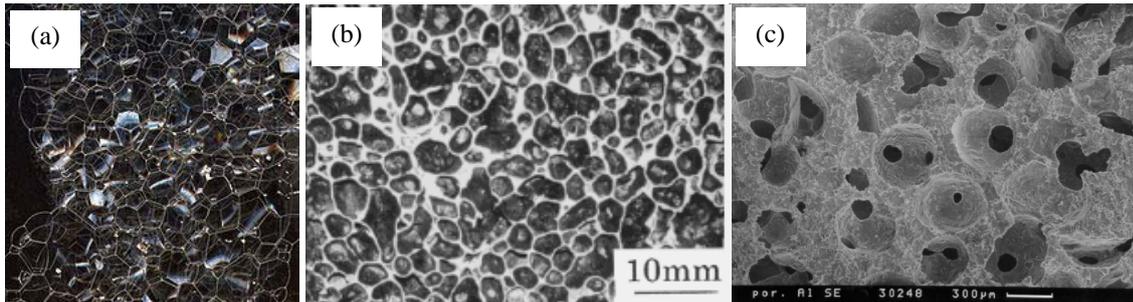


Fig. 2.2. (a) Espuma acuosa (jabón). (b) Espuma sólida de aluminio (material celular). (c) Material celular metálico producido por infiltración [2].

La primera imagen (figura 2.2a) corresponde a una espuma acuosa (agua+jabón, en estado líquido). La necesidad de usar jabón para generar la espuma en base agua pone en evidencia la importancia de una viscosidad y/o tensión superficial adecuadas para generar este tipo de estructuras. El segundo material mostrado (figura 2.2b) es una espuma sólida de aluminio. Se puede apreciar claramente la similitud de la morfología de los poros/burbujas en estos dos primeros materiales. Por otro lado, la figura 2.3c muestra el aspecto de un material celular metálico (sólido) producido por el método de infiltración del metal líquido en una pre-forma sólida (la cual se ha eliminado a fin de general la estructura “hueca”). Se puede apreciar que la morfología de los poros es completamente diferente a la observada en los otros dos materiales. En este caso la forma de los poros está únicamente determinada por la estructura de la pre-forma empleada, la cual no está condicionada por parámetros como la viscosidad o la tensión superficial del fundido.



2.2 Materiales celulares

2.2.1 Conceptos básicos

Para comprender mejor qué son las espumas, y el por qué de los objetivos planteados, es importante comenzar introduciendo una serie de conceptos básicos generales referentes a los materiales celulares. Entre otros, se destaca aquí su clasificación atendiendo a la composición y/o tipo de estructura, así como los parámetros más habitualmente empleados en su caracterización y modelizado. Además, dado su ‘particular’ origen, se han incluido una serie de conceptos básicos que hacen referencia a fenómenos físicos que tienen lugar durante su proceso de fabricación (espumado).

2.2.1.1 Clasificación general

Los materiales celulares se pueden clasificar según diferentes criterios. Entre los más importantes cabe destacar dos: el tipo de material y el tipo de estructura de celdas.

La clasificación según el tipo de material hace referencia al elemento constituyente, es decir, el sólido en el cual el gas está disperso. Como es obvio, tanto los métodos de producción como la estructura y las propiedades finales van a depender directamente de las características de este material base. En la figura 2.3 se muestran algunos ejemplos de materiales celulares (en algunos casos espumas) de muy diferente composición.

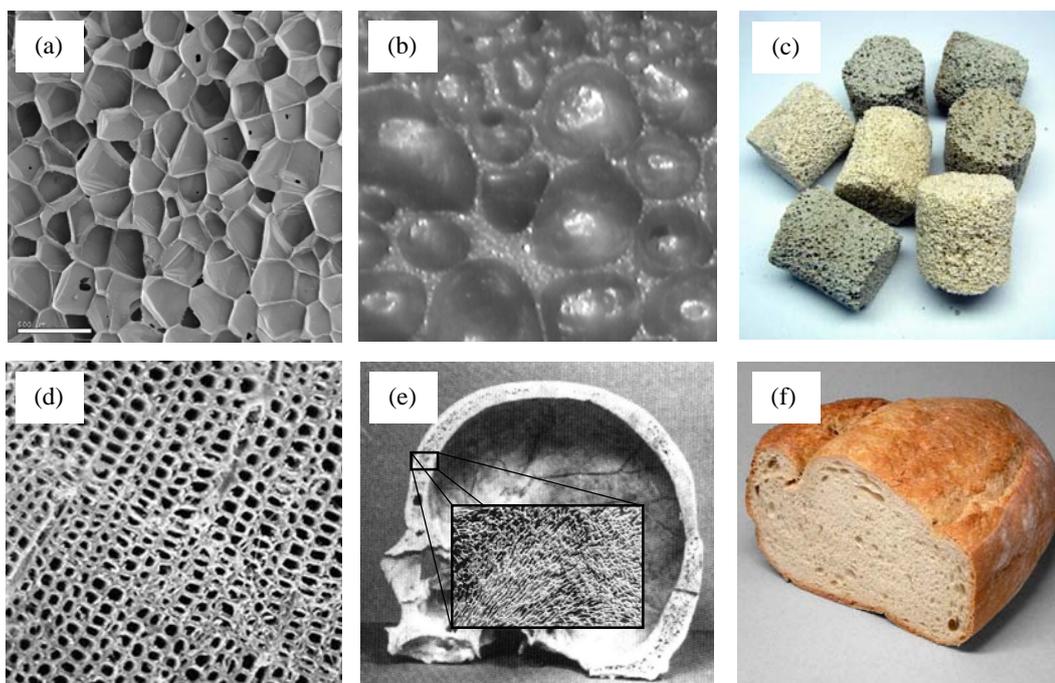


Fig. 2.3. Ejemplos de materiales celulares que difieren en el elemento que constituye la matriz sólida. (a) polietileno (b) aluminio (c) cerámica (d) madera de balsa (e) hueso (f) pan.



Como se puede apreciar el concepto de material celular no es algo nuevo, ni limitado al ámbito del desarrollo de nuevos materiales (figuras 2.3a-c). Ya la propia Naturaleza (madera, figura 2.3d y hueso, figura 2.3e), e incluso el ser humano (ej. pan, figura 2.3f), vienen ‘creando’ este tipo de estructuras desde tiempos inmemoriales.

En lo referente a la estructura celular, la principal diferenciación se realiza en función de cómo esté distribuida la fase gaseosa que se encuentra dispersa en el interior de la matriz sólida. Así se distingue entre materiales de celda cerrada (figura 2.4a) cuando el gas está confinado/aislado en el interior de cada poro, y materiales de celda abierta (figura 2.4b) cuando todos los poros se encuentran interconectados, teniendo por tanto una fase gaseosa continua a lo largo del material. No obstante esta es una clasificación general que solamente considera casos extremos o ‘ideales’. Lo habitual en este tipo de materiales es encontrarse con estructuras intermedias, es decir, con apariencia de celda cerrada pero con defectos que provocan la conexión directa del gas entre celdas adyacentes. La figura 2.4c muestra un ejemplo de este tipo de defecto, denominado crack o interconexión, que será clave en el desarrollo de esta Tesis, en particular en el capítulo 7 de la misma.

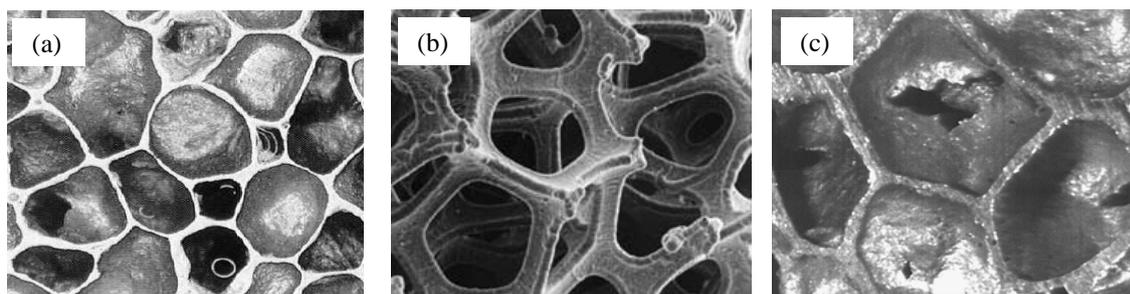


Fig. 2.4. Distinción de las espumas según el tipo de celda. (a) celda cerrada. (b) celda abierta. (c) detalle de una celda parcialmente interconectada; caso más habitual.

2.2.1.2 Parámetros característicos

El parámetro más importante a la hora de caracterizar o estudiar los materiales celulares es la cantidad (fracción) de gas que hay disperso dentro de la estructura, es decir, su *porosidad* (p). Ésta se define como la fracción volumétrica de gas presente en la estructura y se calcula mediante la expresión 2.1, donde ρ , ρ_s y ρ_g denotan respectivamente la densidad de la espuma, la densidad del sólido base y la densidad del gas disperso en él. Dada la baja densidad del gas respecto a la del material base, la porosidad se puede relacionar directamente con la *densidad relativa* (ρ_r) de la espuma, es decir, el cociente entre la densidad de la espuma y la del sólido base.



$$p = \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s - \rho_g} \approx 1 - \frac{\rho}{\rho_s} = 1 - \rho_r \quad (2.1)$$

Otro parámetro que se maneja frecuentemente, sobretodo a la hora de planificar la fabricación de la espuma, es el *grado de expansión* (G). Este parámetro, calculable mediante la expresión 2.2, indica cuantas veces se ha incrementado el volumen del material base (V_s) al introducir el gas en su interior. Está directamente relacionado con la densidad relativa (es su inverso) y con la porosidad de la espuma (expresión 2.1). A modo de ejemplo sencillo, si se fabrica una espuma con grado de expansión $G = 4$, su densidad relativa será $\rho_r = 0.25$ y su porosidad $p = 0.75$.

$$G = \frac{V}{V_s} = \frac{\rho_s}{\rho} = \frac{1}{\rho_r} \quad (2.2)$$

No obstante, existen muchos otros parámetros o conceptos que también son importantes a la hora de definir y trabajar con materiales celulares. Entre otros podemos citar el tamaño de poro y su distribución, la anisotropía celular (morfología), el espesor de pared entre poros, la fracción de masa en las aristas, el grado de conectividad entre celdas, etc. [3].

2.2.1.3 Conceptos relativos al proceso de espumado

Se entiende por espumado al proceso por el cual se fabrica una espuma sólida. Este proceso comprende 3 etapas: la generación de la fase gaseosa dentro de la fase líquida (**nucleación** de las burbujas), la **evolución** temporal de la misma (expansión, contracción, colapso, desplazamiento, etc.) y por último el enfriamiento hasta la completa **solidificación** de la estructura.

En primer lugar, dependiendo de cómo se genere la fase gaseosa dentro de la líquida, se distinguen dos tipos de espumado: el físico y el químico. El **espumado físico** hace uso de un gas, o un líquido de bajo punto de ebullición, mientras que el **espumado químico** emplea un compuesto (aditivo) que, cuando se calienta por encima de una determinada temperatura, descompone dando lugar a un gas (reacción química).

Por otro lado, se distingue también entre espumado directo o espumado indirecto según el proceso se realice en una o dos etapas (figura 2.5). En el **espumado directo**, el gas es introducido directamente en el metal fundido bien por inyección (siendo, por tanto, un espumado físico) o bien por dispersión de partículas que descomponen térmicamente (espumado químico). Por otro lado, en el **espumado indirecto** se prepara en primer lugar un



material sólido compuesto, denominado ‘material precursor’, el cual contiene un aditivo que actúa como agente espumante. Después, en la segunda parte del proceso, este precursor se calienta hasta que funde y el agente espumante que contiene descompone liberando el gas que va a generar la estructura espumada.

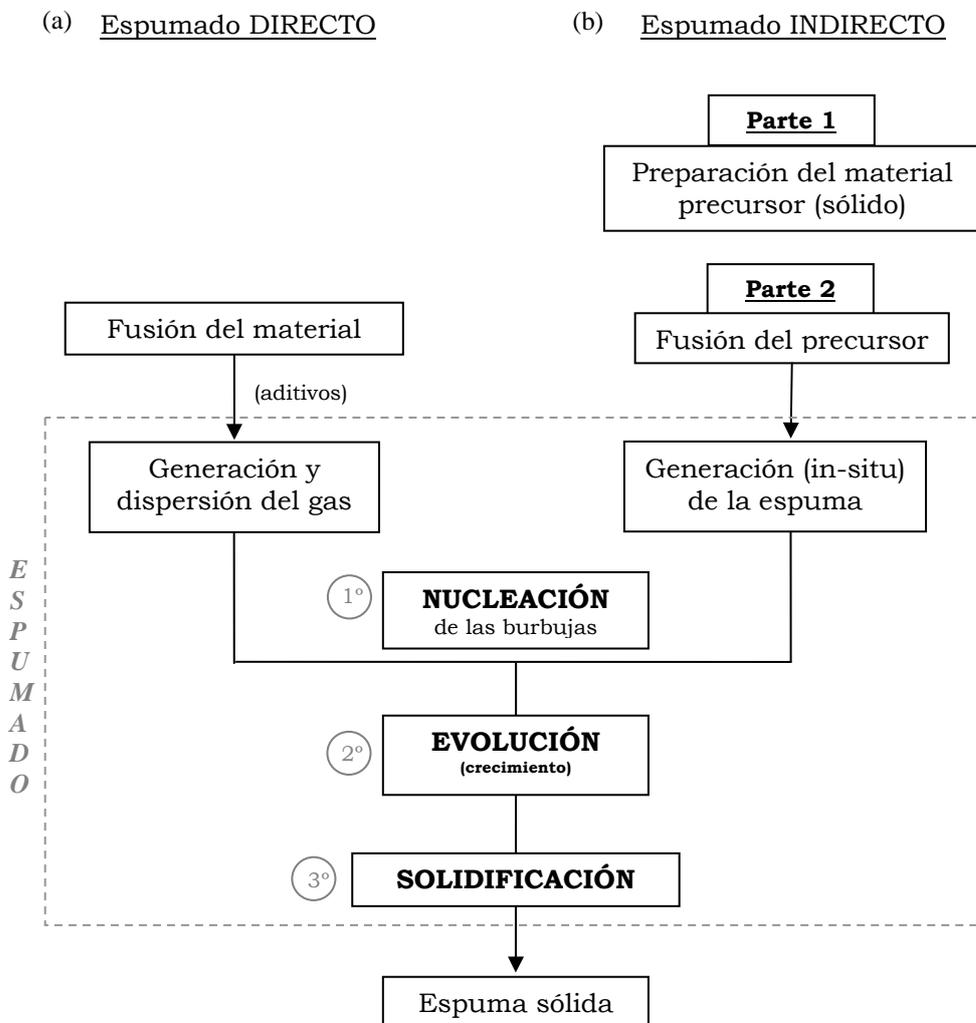


Fig. 2.5. Distinción entre (a) espumado directo y (b) espumado indirecto.

Una vez se produce la nucleación de la fase gaseosa en forma de pequeñas burbujas, la siguiente etapa del proceso es su evolución con el tiempo. En ese sentido, es importante resaltar en primer lugar que si el crecimiento de las burbujas se produjese de forma simultánea y homogénea a partir de ese estado inicial, mediante un mecanismo competitivo sin degeneración, el tipo de estructuras que se generarían daría lugar (desde un punto de vista teórico) a morfologías tipo Voronoi (figura 2.6a). Sin embargo este tipo de estructuras raramente se observan cuando se analizan espumas sólidas de muy diversos materiales. Lo más habitual es que las estructuras celulares fabricadas exhiban una distribución de



tamaños de poro más ancha, con presencia de gran cantidad de poros de mayor tamaño (pues energéticamente son más favorables [3]), además de un gradiente en la densidad del material en el interior (figura 2.6b).

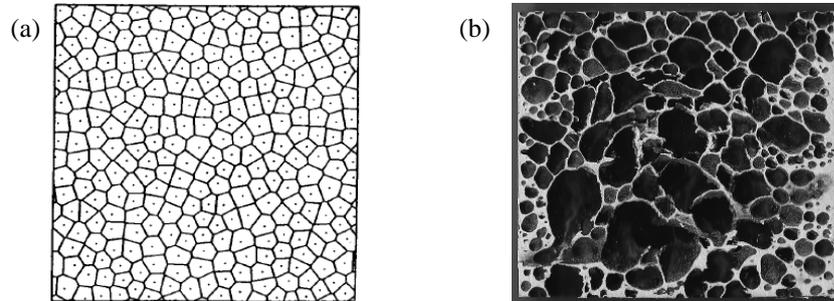


Fig. 2.6. (a) Estructura celular tipo Voronoi resultante de un crecimiento ideal competitivo de las burbujas en una espuma [4]. (b) Aspecto típico de la estructura celular de una espuma de aluminio.

La razón principal de esta desviación respecto a la estructura ‘ideal’ es que durante el crecimiento se producen una serie de fenómenos físicos que influyen notablemente en la dinámica de estas burbujas, dando lugar a estructuras menos perfectas (menos homogéneas).

Entre los mecanismos que tienen lugar durante la etapa de crecimiento de la estructura espumada cabe destacar los siguientes:

- Drenaje:

Se define como el fenómeno de desplazamiento del material líquido dentro de la espuma. Este desplazamiento puede ser de dos tipos.

Por un lado se tiene el desplazamiento de material por capilaridad desde las paredes de las burbujas hacia las aristas (como indican las flechas en la figura 2.7a) y que tiene su origen en las fuerzas de capilaridad. Con ello, el espesor de las paredes que separan las diferentes burbujas tiende a reducirse (fenómeno que también se conoce, en inglés, como *cell wall thinning*). Este drenaje viene influenciado por las características intrínsecas del material (viscosidad, tensión superficial, etc.), así como por las condiciones de espumado (temperatura, ritmo de calentamiento y expansión, etc.). El conocimiento y control de este fenómeno es por tanto de vital importancia a la hora de fabricar este tipo de materiales [5]. Entre las medidas más empleadas para luchar contra él destaca el uso de aditivos que aumenten la viscosidad del material fundido, el uso de surfactantes y la búsqueda de condiciones favorables de espumado.

Por otro lado, se considera también drenaje al desplazamiento neto del material líquido desde la parte superior a la parte inferior de la espuma por efecto de la fuerza gravitatoria. Las consecuencias de este drenaje pueden verse en la figura 2.7b, en la cual se muestran dos



espumas de aluminio, una fabricadas bajo condiciones estándar ($g = 9.8 \text{ m/s}^2$, izquierda) y otra bajo condiciones de microgravedad ($g \sim 0$, derecha). Puede apreciarse como la muestra fabricada en condiciones estándar presenta una región muy densa en la parte inferior, mientras que la producida en condiciones de microgravedad (espumado durante un “vuelo parabólico” [6]) muestra un perfil de densidad más homogéneo, tan sólo observándose en esta última el efecto del drenaje a nivel local (de las paredes a las aristas).

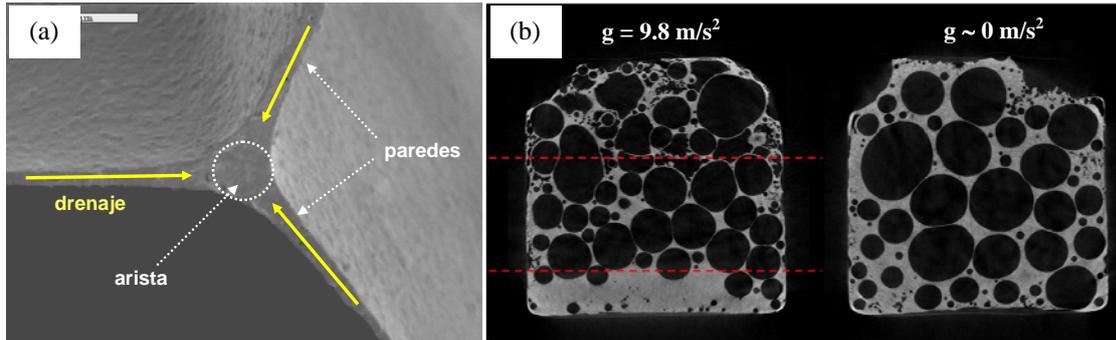


Fig. 2.7. Ejemplos del proceso de drenaje en una espuma. (a) por capilaridad. (b) por la gravedad.

- Engrosamiento (*Coarsening*):

El fenómeno de engrosamiento, o en inglés *coarsening*, se define como la transferencia o difusión de gas entre dos burbujas adyacentes. Se produce cuando existe una diferencia (gradiente) entre las presiones a ambos lados de la pared celular que las separa. Esta diferencia de presiones entre burbujas adyacentes viene determinada por la expresión 2.3, donde σ denota la tensión superficial y r_1 y r_2 (>0) los radios de curvatura de cada burbuja.

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Si las burbujas se generasen desde un primer momento con igual tamaño y forma, se tendría $\Delta P = 0$ y no se produciría el fenómeno de *coarsening*, tendiéndose a obtener (obviando otros mecanismos como el drenaje) estructuras muy parecidas a la mostrada en la figura 2.6a. Sin embargo, lo más habitual es que la nucleación de lugar a burbujas de distinto tamaño. En ese caso, teniendo en cuenta que la presión en el interior de cada burbuja es inversamente proporcional a su radio ($P \propto 1/r$) es fácil entender que las burbujas de menor tamaño (con más presión interior) puedan tender a ‘desaparecer’ cediendo su gas a las adyacentes de mayor tamaño (con menos presión interna).



- Ruptura de burbujas:

Si la reducción del espesor de una pared celular causada por el drenaje es lo suficientemente grande, se puede producir una ruptura de la misma. Esta ruptura produce una reorganización (movimiento, generalmente muy rápido) de la estructura espumada de forma que se alcance de nuevo un estado energéticamente favorable, lo cual induce a la formación de una burbuja de mayor tamaño y con un volumen equivalente al de las dos adyacentes a la pared “destruida”. Su predicción no es trivial, aunque existen algunos estudios encaminados a su identificación y posible control empleando la técnica de radioscopia [7, 8, 9]. En la figura 2.8 se presenta un ejemplo extraído de uno de dichos estudios [9]. Se trata de una secuencia de imágenes de radioscopia (y su correspondiente análisis de imagen) en la que se señalan las dos burbujas cuya pared común sufre la ruptura (figura 2.8a), se muestra como va evolucionando su morfología justo después de producirse la ruptura (figuras 2.8b y 2.8c) y finalmente se señala la ‘nueva’ burbuja generada a partir de la ruptura (figura 2.8d).

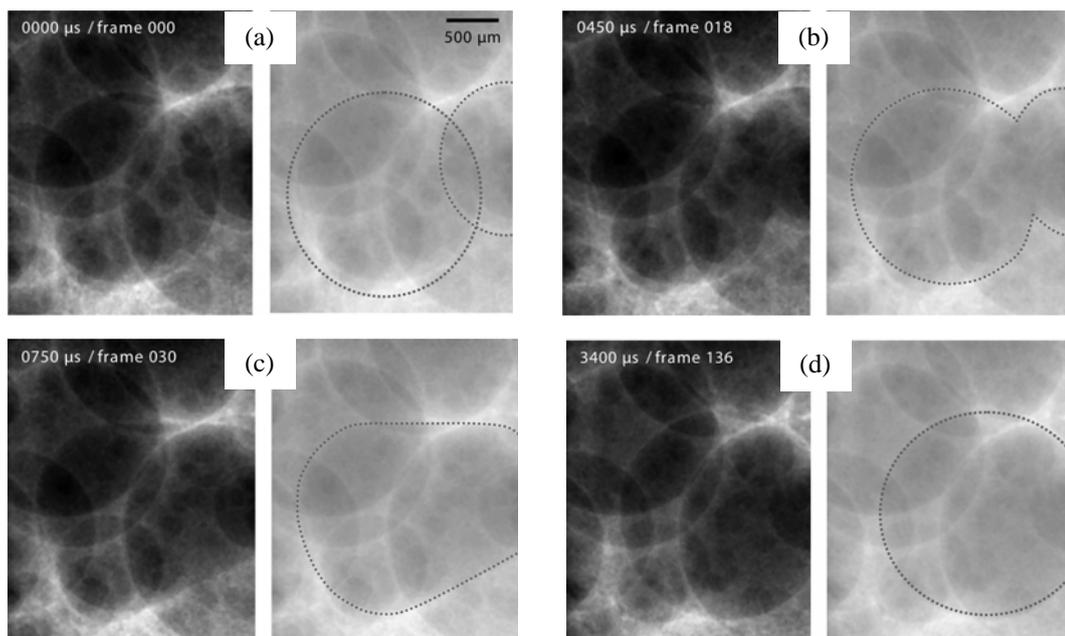


Fig. 2.8. Ejemplo de ruptura de una burbuja durante el proceso de espumado [9].

Por último, para la obtención de un material celular sólido a partir de una espuma líquida, es necesario el enfriamiento de la espuma por debajo de la temperatura de fusión del material que conforma la matriz. Esta etapa es tanto o más importante que las anteriores, pues es en ella en la que se consolida la estructura, siendo muchos los fenómenos o que entran en juego durante la etapa [10]. Entre ellos cabe destacar el encogimiento del material, tanto de la matriz como del gas, el aumento de la viscosidad, etc. Parte de estos fenómenos van a ser tratados más en detalle en el capítulo 7 de esta memoria.



2.2.2 Estructura y propiedades características

A la hora de estudiar un material celular cabe distinguir tres niveles. La caracterización macroscópica, hace referencia al cálculo o determinación de características tales como la densidad relativa, la porosidad o el grado de expansión y además el carácter abierto o cerrado que presenta la estructura celular (presencia de interconexiones). En este nivel se sitúa también la caracterización de las propiedades. En el siguiente nivel de caracterización se lleva a cabo la evaluación de diversos parámetros de la estructura celular con un detalle mayor (mesoestructura). Entre estos parámetros se estudia el tamaño, forma y distribución de los poros, el espesor de las paredes, la fracción de masa en las aristas, etc. Finalmente, el último nivel de la caracterización es aquel que se encarga de la evaluación o estudio de la microestructura del material base o matriz.

En lo que respecta a las propiedades de los materiales celulares cabe destacar su rango de extensión en comparación con el de los materiales convencionales (sólidos continuos). Esto puede apreciarse mejor en la figura 2.9, donde se presentan cuatro importantes propiedades físicas (la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión) para materiales clásicos como las cerámicas, los metales y los polímeros, así como para sus correspondientes materiales celulares (espumas).

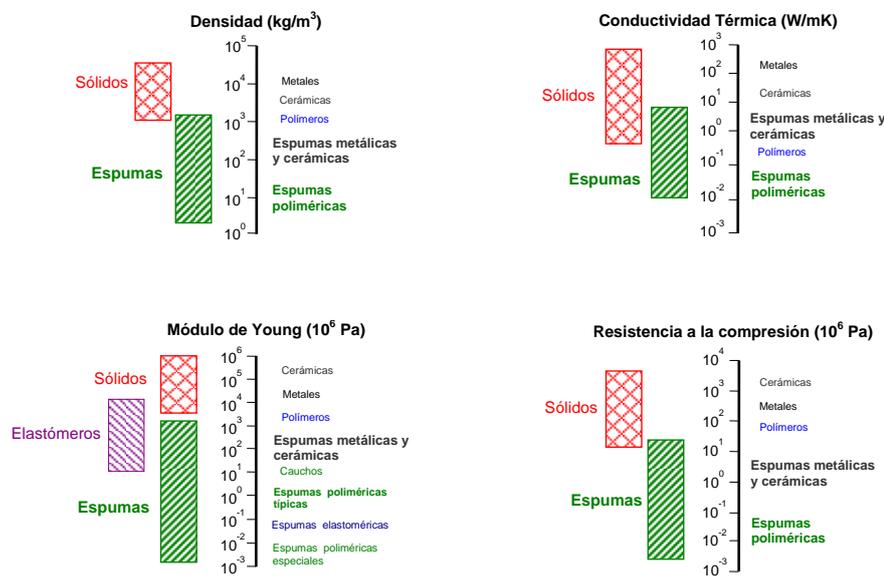


Fig. 2.9. Rango de propiedades de los materiales sólidos frente a los celulares.

Puede comprobarse como al haber introducido una fase gaseosa, las propiedades de los materiales celulares son siempre inferiores a las del material base, pero el rango de extensión se ha visto ampliado considerablemente. Esta reducción está relacionada directamente con la cantidad de gas presente, o en otras palabras, con su porosidad o



densidad relativa. Dicha relación no es conocida a priori, pero es comúnmente modelizada mediante la conocida como relación de escala [11]. Esta relación, de carácter meramente empírico, se presenta en la expresión 2.4, donde P_{espuma} y P_s representan a una propiedad genérica de la espuma y del material base respectivamente. Por su parte, los coeficientes C y n son un par de parámetros que han de ser determinados experimentalmente en cada caso.

$$P_{espuma} = C P_s \rho_r^n \tag{2.4}$$

Normalmente el coeficiente C suele tomar valores cercanos a la unidad, mientras que el exponente n suele estar comprendido entre 1 y 2. El valor de n se relaciona directamente con la estructura celular y se considera como indicativo de la calidad estructural, considerándose, para el caso de las propiedades mecánicas, de mejor calidad cuanto más próximo a 1 se sitúe (comportamiento lineal). Para comprender mejor este modelo, en la figura 2.10 se ha representado una propiedad relativa genérica ($P_r = P_{espuma} / P_s$), en función de la densidad relativa (ρ_r) del material celular, para distintos valores del exponente n (asumiendo $C=1$).

Como es obvio, a medida que disminuye la densidad relativa del material celular se observa una disminución del valor de la propiedad respecto a la del material sólido ($P_r = 1$). Por otro lado, puede apreciarse claramente la gran influencia del valor del exponente n . Cuando este aumenta, las diferencias con la tendencia lineal (ideal) se hacen mayores, siendo este efecto más notable para densidades relativas bajas (las más comunes). Si se toma como ejemplo un material de densidad relativa $\rho_r = 0.2$, un cambio de exponente de $n = 2$ ('mala' estructura) a $n = 1$ ('buena' estructura) supone multiplicar el valor de la propiedad relativa por un factor 4. Queda por tanto justificado el estudio de este factor n , así como el intentar reducir su valor en la medida de lo posible (mejora de la estructura celular).

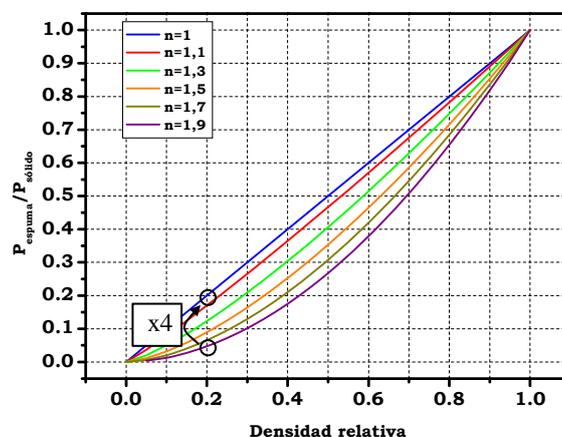


Fig. 2.10. Propiedad relativa frente a densidad relativa para distintos valores del exponente “ n ” en la relación de escala (gráfica extraída de [12]).



2.3 Breve historia de las espumas metálicas: producción e investigación

La primera evidencia documentada acerca del espumado de metales se remonta a 1926 [13]. En ella se sugiere la inyección de gas o el uso de carbonatos para el espumado de aleaciones de aluminio. Sin embargo, habrán de transcurrir más de 20 años, para encontrar de nuevo patentes relacionadas con la producción de este tipo de materiales [14, 15]. Estos métodos proponían el uso de aleaciones metálicas cuyas fases constituyentes difiriesen en sus puntos de fusión y ebullición. Calentando a una temperatura determinada se conseguía llevar a ebullición a una de las fases mientras la otra permanecía en estado líquido, lográndose por tanto una dispersión óptima y dando lugar a una estructura de espuma. La principal desventaja de este método residía, además de en su alto coste de producción, en el uso de mercurio para generar la fase gaseosa y con ello en su elevada toxicidad.

Posteriormente, en la década de los 50, se propone por primera vez el uso de hidruros metálicos (TiH_2 , ZrH_2 , ...) en polvo, los cuales serían añadidos directamente al metal fundido [16]. En aquella época los conceptos relacionados con la estabilización de la aleación no estaban del todo desarrollados, por lo que la implantación de este método fue poco exitosa. No obstante, futuras investigaciones han ido solventando poco a poco este problema. Prueba de ello es que esta técnica continúa empleándose hoy en día, siendo una de las más estudiadas por sus buenos resultados.

A principio de los años 60 se patentan nuevas ideas de fabricación de espumas metálicas empleando procedimientos muy similares a la actual ruta pulvimetalúrgica (o ruta PM) [17, 18]. También surge en esta época el primer material celular metálico de celda totalmente abierta, producido utilizando el método de infiltración del metal fundido sobre un pre-compactado (pre-forma) de granos de sal [19, 20]. La estructura celular era obtenida tras solidificar el metal y disolver la sal en agua y su apariencia era similar a la mostrada en la figura 2.2c. En 1967, se patentan la idea de inyectar gas directamente en el metal fundido, considerándose incluso la adición de partículas estabilizadoras [21]. Este procedimiento ofrecía la ventaja de producir material en continuo y a un costo notablemente inferior al de los anteriores.

A raíz de estas primeras patentes e intentos de fabricación, entre los años 70 y principios de los 80 fueron surgiendo nuevas ideas (patentes) o mejoras, aunque con insuficiente apoyo o interés por parte de la industria especializada. Por ello es escaso el número de publicaciones científicas que se pueden encontrar de ese periodo. Tan solo destacar un *review* de 1983, en el que Davies y Zhen [22] recogen un resumen de la evolución de los materiales celulares metálicos desde sus comienzos hasta esa fecha y donde se puede comprobar que la mayoría de trabajos citados hace referencia a patentes. Un estudio más completo más y exhaustivo fue publicado en 1988 de la mano de Gibson y Ashby [3]. Este



texto, ampliado años más tarde [23], constituye una de las referencias fundamentales en cualquier investigación sobre materiales celulares, como es el caso de las espumas de aluminio.

A partir de finales de la década de los 80 y principio de los 90 la tendencia cambia notablemente, gracias sobretodo el mayor interés de empresas y grupos de investigación fuertes en el sector. Destacan entre otros Shinko Wire (Japón) [24], Alcan (Canada) [25, 26], el instituto IFAM de Bremen (Alemania) [27, 28] y Mepura (Alulight, Austria) [29]. Surgen además en ese periodo nuevas ideas o mejoras prácticas que fomentan el interés por este tipo de materiales. Destaca el aprovechamiento del cambio en la solubilidad del hidrógeno en el metal durante el cambio de fase (solidificación) para la generación de porosidad en el material final. Mediante este método se empiezan a producir las primeras espumas denominadas *Gasar* [30] y *Lotus* [31, 32].

Desde finales de los años 90 hasta la fecha actual, se ha continuado desarrollando una cantidad ingente de patentes e investigaciones (publicaciones) sobre los materiales celulares metálicos y en particular sobre las espumas de aluminio.

En el año 2000, surge una nueva técnica de fabricación denominada FORMGRIP [33], que combina las principales ventajas de la ruta del fundido y de la ruta pulvimetalúrgica y sobre la cual, recordemos, se han llevado a cabo una parte de las investigaciones realizadas durante la Tesis. En 2002 se desarrolla un nuevo concepto de inyección de gas, denominado *Metcomb* [34], que permite producir directamente espumas con una geometría definida de antemano. Surgen también algunas técnicas para producir este tipo de materiales mediante procesado en estado semisólido [35, 36]. Por otro lado, más recientes desarrollos en la ruta PM han permitido incluso producir espumas sin necesidad de añadir un agente espumante [37, 38].

De forma paralela a la aparición de nuevos procesos, las investigaciones realizadas en los últimos años han ido encaminadas al estudio en profundidad del efecto de diversos parámetros relacionados con el proceso de espumado, lo cual ha permitido entender con más detalle los mecanismos físicos involucrados y optimizar la fabricación. Todo ello ha sido posible gracias al desarrollo de nuevas, y cada vez más precisas, técnicas de caracterización del espumado, como pueden ser la expandimetría (mecánica [39] y óptica [40]), la termografía [41], la radioscopia [42] y la tomografía [43], muchas de las cuales han sido empleadas en el desarrollo de esta Tesis (véase capítulo 3).



2.4 Principales rutas de fabricación de materiales celulares metálicos

Como se ha visto hasta ahora en el capítulo, los materiales celulares pueden presentar un amplio rango de estructuras y propiedades. Obviamente, dichas características vienen determinadas por cómo han sido fabricados. En la presente sección se muestran algunas de las más importantes rutas de fabricación en el caso de emplear un metal como base para el material celular, pudiéndose encontrar información complementaria en *reviews* específicos, entre los que cabe destacar el de John Banhart [2].

La clasificación más general de los métodos o rutas de fabricación de materiales celulares metálicos es aquella que distingue en función del estado del metal durante el procesado. Así, consideramos que el material puede estar en estado sólido, líquido, gaseoso, o incluso en forma de disolución iónica (métodos de electrodeposición). La figura 2.11 muestra un esquema general de las rutas de fabricación según esta clasificación, en la que se incluyen algunas de las principales compañías (marca/proceso comercial) que siguen cada una de ellas.

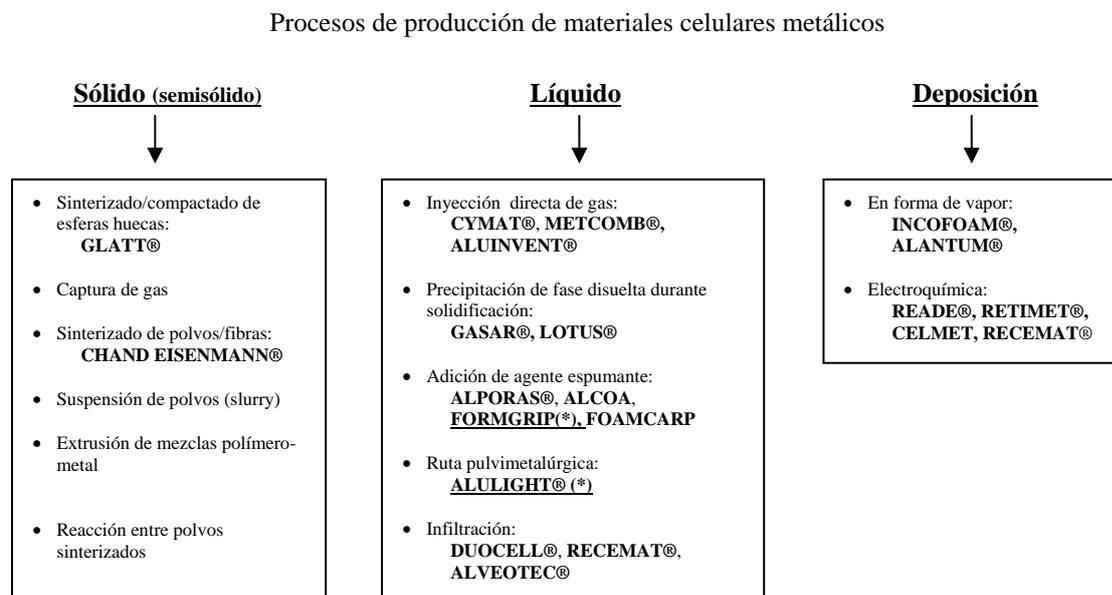


Fig. 2.11. Clasificación de las principales rutas de fabricación de materiales celulares metálicos según el estado inicial del metal (* - procesos estudiados durante la Tesis).



2.4.1 Procesado a partir de estado sólido

El primer grupo de técnicas de fabricación de materiales celulares metálicos incluye a aquellas en las que el metal permanece en estado sólido durante todo el proceso. La fabricación de materiales celulares metálicos de esta forma toma generalmente como partida al metal en forma de polvo o en forma de esferas huecas (*Hollow Spheres*). El procesado consiste por tanto en la unión (vía compactado, sinterizado y/o adhesivado) de estas entidades sólidas bien solas o bien con aditivos (polímeros, sales, formando suspensiones, etc.).

2.4.1.1 Unión de esferas huecas (*Hollow Spheres*)

El método más directo de producir un material sólido celular es la simple unión de pequeñas entidades sólidas que contienen aire en su interior. Este es el caso de las esferas huecas o '*Hollow Spheres*'. Estas esferas se producen generalmente por recubrimiento o deposición del metal sobre bolitas de polímero, el cual es posteriormente eliminado por calentamiento [44, 45]. Existen no obstante otras técnicas basadas en el soplado de suspensiones de polvos metálicos o de fundidos [46, 47, 48].

Las estructuras celulares que se pueden originar mediante esta técnica presentan una apariencia muy regular. No obstante esta estructura depende de muchos factores, entre ellos: el diámetro y el espesor de las esferas, el tipo de empaquetamiento (ordenado o desordenado), la aplicación de fuerzas de deformación durante el sinterizado, etc. La figura 2.12 recoge un esquema general de este proceso así como algunos ejemplos. La principal ventaja de este tipo de materiales reside en que el tamaño de los poros, así como otros parámetros estructurales, están directamente determinados por las esferas huecas empleadas al inicio y por su empaquetamiento. Por lo tanto, sus propiedades son más fácilmente predecibles mediante los modelos teóricos establecidos [3].

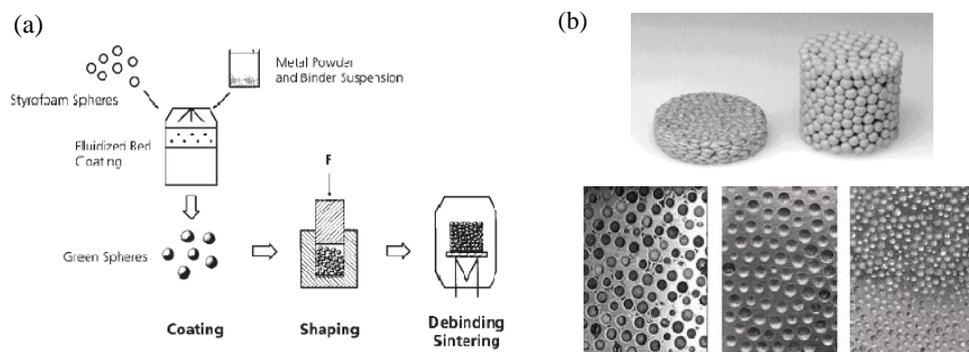


Fig. 2.12. (a) Fabricación y unión de esferas metálicas huecas. (b) ejemplos de diversas estructuras celulares obtenidas [2].



2.4.1.2 Captura de gas

Una alternativa al uso de esferas metálicas huecas, a fin de reducir el tiempo y dinero invertido en su producción, es la unión directa (compactado/prensado) de los polvos metálicos de forma que se consiga obtener un material denso con gas atrapado o capturado en el interior de la estructura. Obviamente se trata de un proceso más complejo que el indicado en el caso de las esferas huecas, puesto que en estas el gas ya se encuentra ‘atrapado’ desde un principio.

La figura 2.13a muestra un esquema de esta técnica en su implementación industrial para la producción de material celular en base Ti [49]. En primer lugar, tras el vertido del polvo, el aire entre las partículas es extraído (haciendo vacío) y sustituido por un gas inerte (por ejemplo Argón). La finalidad de este primer paso es evitar una posible oxidación de las partículas de polvo que dificultase su procesado. Posteriormente el sistema es sellado y los polvos comprimidos isostáticamente a fin de obtener un material denso, pero con aire atrapado en su interior. El calentamiento posterior de este compacto produce un aumento de la presión interna por parte del gas atrapado y una expansión del material. Finalmente el material es normalmente laminado a fin de densificar la superficie externa y dar cierta rigidez a la estructura.

La figura 2.13b muestra el aspecto de una estructura celular tipo sándwich, en base TiAl6V4, producido mediante esta técnica.

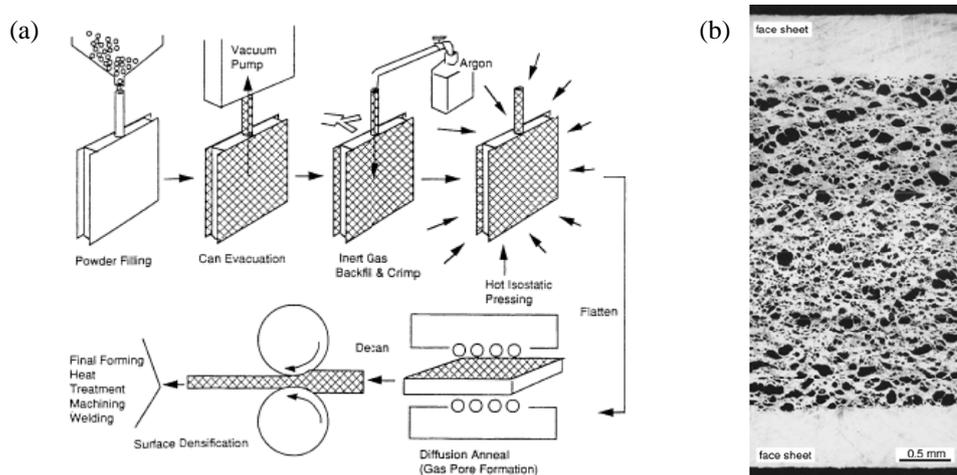


Fig. 2.13. (a) Proceso de fabricación de material celular metálico mediante captura de gas [49]. (b) ejemplo de estructura celular tipo sándwich obtenida por este procedimiento [50]



2.4.1.3 Sinterizado de polvos y fibras

Existe también la posibilidad de compactar los polvos metálicos previamente mezclados con otros aditivos sólidos (fibras, polímeros, gránulos de sales o cerámicos, etc.) en diferentes proporciones. En el proceso (figura 2.14a) la mezcla es prensada y calentada, a fin de favorecer la unión entre las partículas de metal y promover la eliminación de los aditivos (aunque estos pueden también eliminarse por disolución o por reacción química). La técnica admite incluso el uso de una pre-forma interconectada en la que el polvo metálico sería introducido y sometido a sinterizado, aunque este procedimiento suele realizarse más comúnmente con el metal en estado líquido (véase técnica de infiltración, sección 2.4.2.5). La figura 2.14b muestra dos ejemplos de materiales celulares metálicos fabricados mediante esta técnica, el primero de ellos (figura 2.14b-arriba) empleando una preforma polimérica, mientras que el otro ha sido producido usando gránulos de Mg (figura 2.14b-abajo).

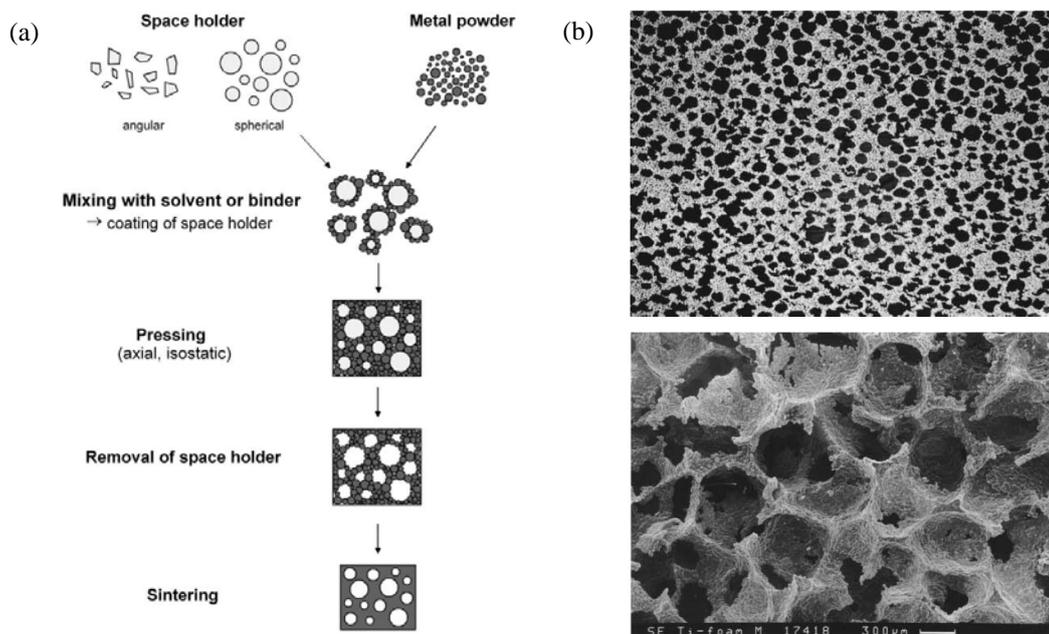


Fig. 2.14. (a) Proceso de fabricación de material celular metálico mediante sinterizado de mezclas de polvos y fibras [51]. (b) ejemplos extraídos de [2]

Existen otros procedimientos alternativos para la unión de polvos metálicos y la obtención de un material celular, como son el sinterizado por láser, o DMLS (del inglés Direct Metal Laser Sintering), y la técnica conocida como SEBM (del inglés *Selective Electro Beam Melting*). El procedimiento de fabricación en ambos casos es muy similar al de las actuales “impresoras 3D”, en las que el material va creciendo capa a capa (fusión + deposición controlada). La figura 2.15 muestra de manera esquemática el funcionamiento de la técnica SEBM junto con un ejemplo de un material con ella fabricado.

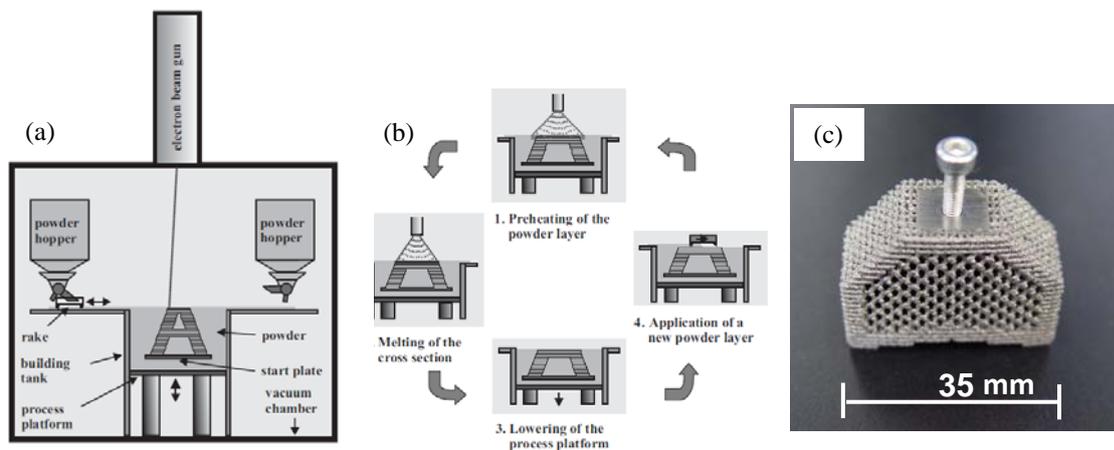


Fig. 2.15. (a-b) Proceso SEBM (*Selective Electro Beam Melting*). c) material ejemplo [52].

Mediante este procedimiento se pueden generar estructuras celulares (obviamente también materiales no celulares) de geometría compleja y muy variada, lo cual que permite probar o validar modelos. Sin embargo estos materiales también presentan algún inconveniente. Entre otros cabe destacar su elevado coste, tanto económico como en tiempo necesario para producir cada pieza, así como la presencia de cierta anisotropía en las propiedades mecánicas, como consecuencia de la fabricación capa a capa.

2.4.1.4 Suspensión líquida de polvos (*Slurries*)

Se puede también fabricar un material metálico poroso a partir de una suspensión homogénea de polvos del metal base, y de posibles aditivos, en un líquido auxiliar (comúnmente agua). Esta suspensión, que se conoce por el nombre de '*slurry*', es vertida en un molde y mantenida en un horno a alta temperatura. Durante este proceso de secado, el líquido auxiliar va siendo eliminado poco a poco, volviéndose el *slurry* cada vez más viscoso y facilitándose la unión entre las partículas de polvo metálico (hasta alcanzar la temperatura de sinterizado).

Si se emplean aditivos que descompongan, o cambien de fase, formando gas durante el secado, el *slurry* puede incluso expandir un cierto volumen, aumentando por tanto la porosidad del material final. En el caso del aluminio se suelen emplear como agentes hinchantes el ácido ortofosfórico (H_3PO_4), el hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) o incluso el ácido clorhídrico (HCl) [53].

Mediante esta técnica se pueden obtener de forma simple y relativamente rápida materiales celulares, de celda abierta, con una densidad relativa inferior al 7%. No obstante,



su principal desventaja es que su extremadamente baja rigidez, debido a la débil unión entre las partículas o la formación de cracks en la estructura durante el secado [54].

2.4.1.5 Reacción entre polvos sinterizados

Es también conocido que el sinterizado de algunos compactos de polvos metálicos (por ejemplo Ti + Al, Fe + Al, Ti + Si, etc.) puede dar lugar directamente a estructuras porosas [55, 56]. En este caso la porosidad se origina dentro del compacto sólido debido a los distintos coeficientes de difusión entre los componentes que forman el material.

2.4.2 Procesado a partir de estado líquido

Este tipo de procesado es quizás el más empleado a la hora de fabricar materiales celulares metálicos, tanto a nivel de estudio (laboratorio) como industrial y/o comercial. A continuación se presentan algunas de las principales técnicas que se pueden emplear para la dispersión o generación de la fase gaseosa dentro del material metálico fundido.

2.4.2.1 Espumado por inyección directa de gas

En este procedimiento, el gas que va a formar las burbujas se inyecta directamente en el interior del metal fundido y se dispersa con ayuda de un agitador. Es por tanto, a priori el método de fabricación más intuitivo. Un esquema del proceso, desarrollado y patentado por Alcan International Ltd [25, 26], puede verse en la figura 2.16a. Actualmente, las espumas de aluminio obtenidas por este método son explotadas comercialmente por CYMAT Aluminium Corporation (Canadá) [57].

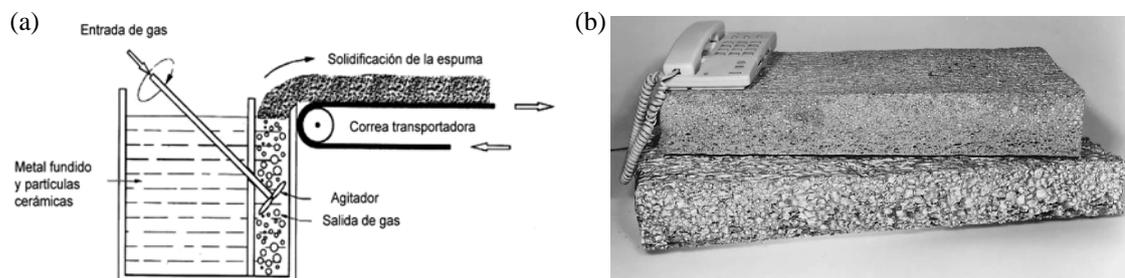


Fig. 2.16. Espumado por inyección directa de gas en el metal fundido [2].

El proceso requiere en su etapa inicial del uso de partículas estabilizadoras, generalmente partículas cerámicas, aunque también se emplean partículas de carburo de



silicio o de diferentes tipos de óxidos, las cuales se añaden al metal en estado fundido y son dispersadas adecuadamente a fin de conseguir un material *composite* homogéneo.

El efecto estabilizador de estas partículas se logra gracias al aumento que provocan en la viscosidad del fundido, lo cual reduce tanto el drenaje como la ruptura de burbujas durante la expansión. La concentración y el tamaño de las partículas empleadas ha de ser seleccionado cuidadosamente, en un proceso meramente empírico y sobre el cual se han publicado varios estudios y patentes [58, 59, 60]. Estas partículas se añaden en una proporción en volumen entre el 10 y el 30% y con un tamaño generalmente entre las 10 y las 30 μm . También el tipo de gas empleado y el tipo de aleación tienen influencia notable en la generación de la espuma, ya que afectan al tamaño y grado de expansión de las burbujas (densidad, flujo/presión, posible oxidación o reacción con el metal, etc.) [61].

Durante el proceso, la espuma generada se va acumulando en la superficie del metal líquido debido a su menor densidad. Posteriormente es recogida mediante una correa deslizante que se encarga de extraerla, permitiendo así el enfriamiento y solidificación de la estructura celular. Las espumas así producidas poseen forma de plancha (figura 2.16b) con densidades entre 0.07 g/cm^3 y 0.6 g/cm^3 y diámetros de poro entre 3 y 25 mm.

La principal ventaja de este procedimiento es que se trata de un proceso continuo, capaz de producir grandes volúmenes de espuma con baja densidad relativa. Además el proceso es aplicable a gran variedad de aleaciones y al usar gas en lugar de agente espumante el coste asociado es más reducido.

Sin embargo también presenta una serie de inconvenientes. Entre ellos se puede destacar la presencia de inhomogeneidades en las piezas producidas, observándose un gradiente de densidad coincidente con la dirección de la gravedad y tamaños de poro generalmente grandes e irregulares. Además, debido al método de extracción, es común que las espumas presenten estructuras elongadas en la dirección de la cinta, lo cual confiere cierta anisotropía a la espuma e incluso puede causar defectos en la misma.

Finalmente es necesario cortar el material para conferirle la forma final deseada, tarea que puede verse dificultada si se emplean partículas ‘duras’ (ej. SiC). Es por ello que entre las mejoras sobre la técnica de inyección cabe destacar aquella en la que se ha considerado la eliminación de la cinta extractora y su intercambio por moldes (con la geometría de la pieza final deseada) sobre los cuales se recolecta directamente la espuma. Este es el fundamento empleado por Metcomb® [62] y Aluinvent® [63] y cuyo esquema y ejemplos pueden apreciarse en la figura 2.17.

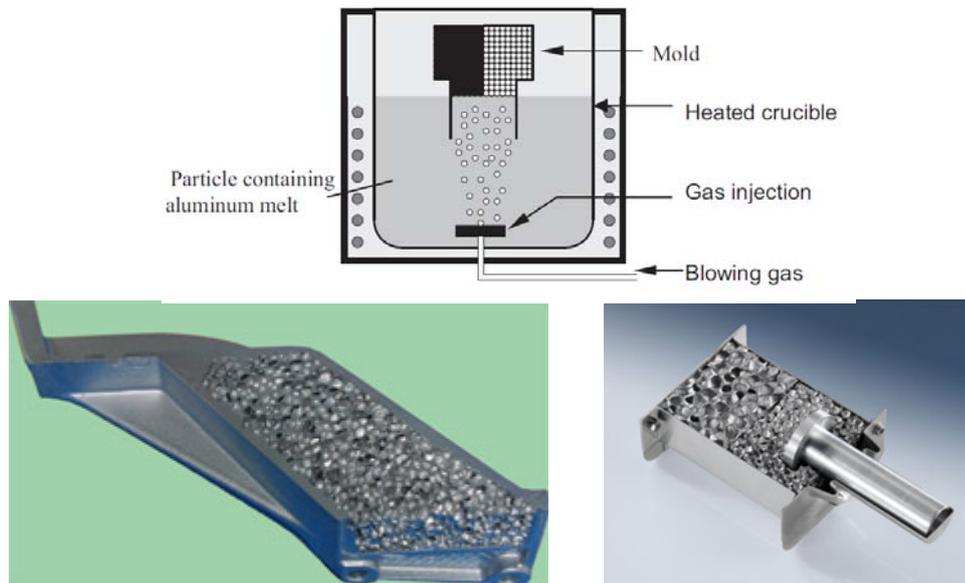


Fig. 2.17. Espumado por inyección directa de gas en el metal fundido. (METCOMB®)

2.4.2.2 Espumado por precipitación durante cambio de fase

Este método fue desarrollado en el Dnepropetrovsk Metallurgical Institute (DMI), en Ucrania, entre los años 1980-1985, y patentado por Shapovalov en 1993 [30]. El proceso se denomina comúnmente *Gasar* (acrónimo ruso de “*gas reinforced*”). Un procedimiento basado en el mismo principio físico fue desarrollado y patentado años más tarde por el profesor Nakajima (Japón) bajo el nombre Lotus [31, 32, 64], por la semejanza de las estructuras generadas con las raíces de la flor de loto.

Esta técnica aprovecha el cambio de solubilidad de algunos gases en metales puros (o aleaciones de composición eutéctica) cuando pasan de líquido a sólido (figura 2.18a). En condiciones normales de enfriamiento, el exceso de gas escapa del material durante el cambio de fase, pudiendo quedar quizás algunos atrapados (porosidad) en ciertas zonas del interior pero en una proporción pequeña. Sin embargo, si el enfriamiento se realiza de forma suficientemente rápida, el gas que precipita puede ser atrapado de forma controlada generándose una estructura celular.

En la figura 2.18b se muestra una descripción esquemática de este sistema de producción. El proceso comienza con el metal fundido a alta temperatura en el interior de una cámara que contiene gas (generalmente hidrógeno) a alta presión (entre 25 y 50 atm.) con el objetivo de lograr que una alta cantidad de H se disuelva en el fundido. Después se procede a enfriar el metal de la forma controlada y lo más rápidamente. Para ello una



técnica normalmente empleada es hacer pasar el líquido a través de un tubo vertical, produciendo una solidificación direccional controlada a medida que el material avanza y el gas va precipitando debido al cambio en la solubilidad. De esta manera el gas queda atrapado en forma de poros elongados en la dirección de movimiento del material.

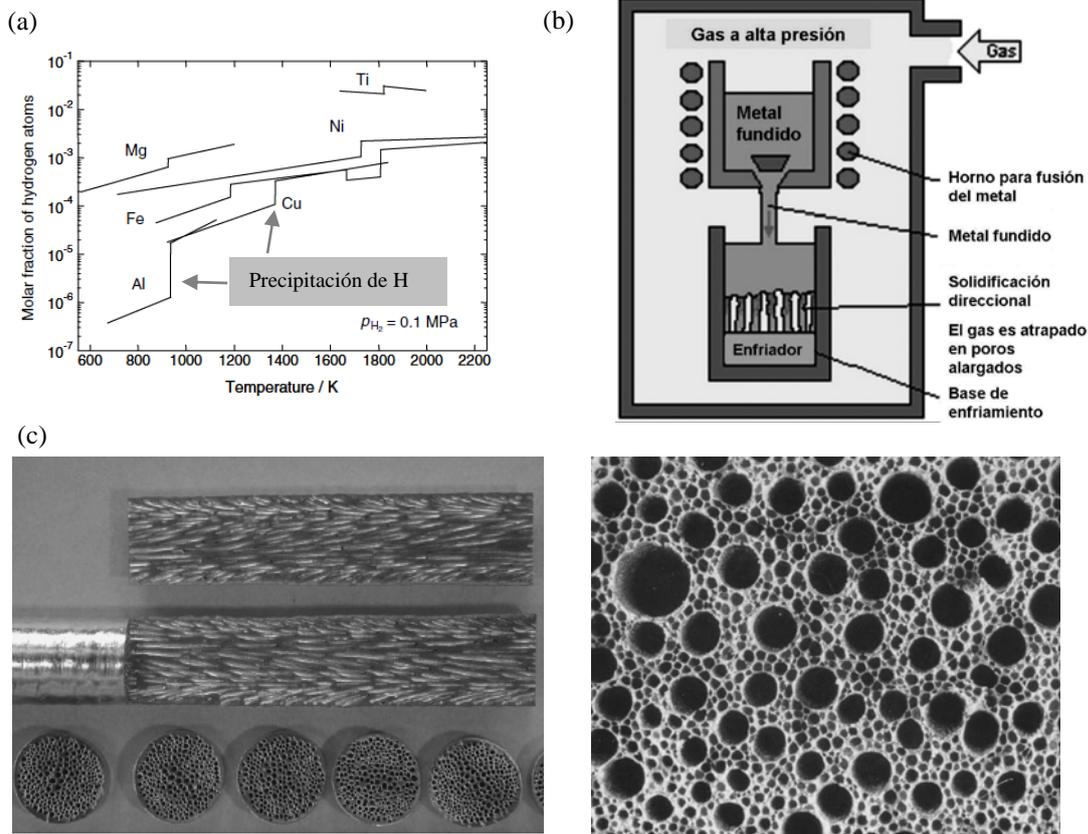


Fig. 2.18. (a-b) Fundamento y esquema de preparación de un material celular por las técnicas *Gasar* y *Lotus* (c) aspecto y estructura de estos materiales celulares [2].

La figura 2.18c muestra el aspecto de la estructura celular generada mediante esta técnica. Este tipo de materiales son, dentro de los producidos a partir de fase líquida, los que presentan una estructura celular más homogénea y mejores propiedades mecánicas (aunque anisotrópicas eso sí), por lo que su interés es significativo, tanto a nivel de laboratorio como industrial. Además destaca la ausencia de partículas estabilizadoras que tengan que ser añadidas al fundido (favoreciendo así su mecanizado y reciclado). Sin embargo, se trata de un proceso bastante más complejo técnicamente, que requiere de un autoclave y trabajar a altas presiones con hidrógeno. Por tanto exige de un control exhaustivo de todos los parámetros involucrados y una gran seguridad, con lo que el coste aumenta considerablemente. Por otro lado, otro importante inconveniente de este proceso es su limitación a composiciones eutécticas o metales puros y que genera materiales celulares de densidades relativas elevadas en comparación con otras técnicas ($\rho_r > 0.3$).



2.4.2.3 Espumado por adición de agente espumante

La alternativa a los procesos de inyección de gas (espumado físico) es el uso de aditivos que, una vez añadidos al metal fundido, descompongan liberando gas y formando con ello la espuma (espumado químico). Son varios los aditivos que pueden emplearse a tal fin, destacando el TiH_2 y el $CaCO_3$ en el caso del aluminio o sus aleaciones. Esta metodología permite además la producción de material precursor conteniendo el agente espumante, el cual pueda posteriormente ser espumado en el interior de moldes de geometría determinada (véase *espumado indirecto*, sección 2.2.1.3). A continuación se muestran algunas de los principales procesos que implementan esta método en la fabricación de espumas de aluminio.

En la figura 2.19a se observa un esquema del proceso denominado ALPORAS [65], empleado por la compañía japonesa Shinko Wire. En él, se añade calcio puro sobre el aluminio fundido, lo cual favorece la formación de compuestos intermetálicos y óxidos causantes del aumento de la viscosidad y con ello de la estabilidad de la espuma. En el paso siguiente, se añade el agente espumante (típicamente TiH_2 u otro hidruro metálico) y se mezcla homogéneamente. El agente espumante descompone liberando gran cantidad de gas y formando así la estructura espumada que va creciendo lentamente hasta rellenar la cámara o crisol en la que se ha llevado a cabo el mezclado. Después la estructura ya sólida es extraída (figura 2.19b), pudiéndose cortar o mecanizar en función de su posterior uso.

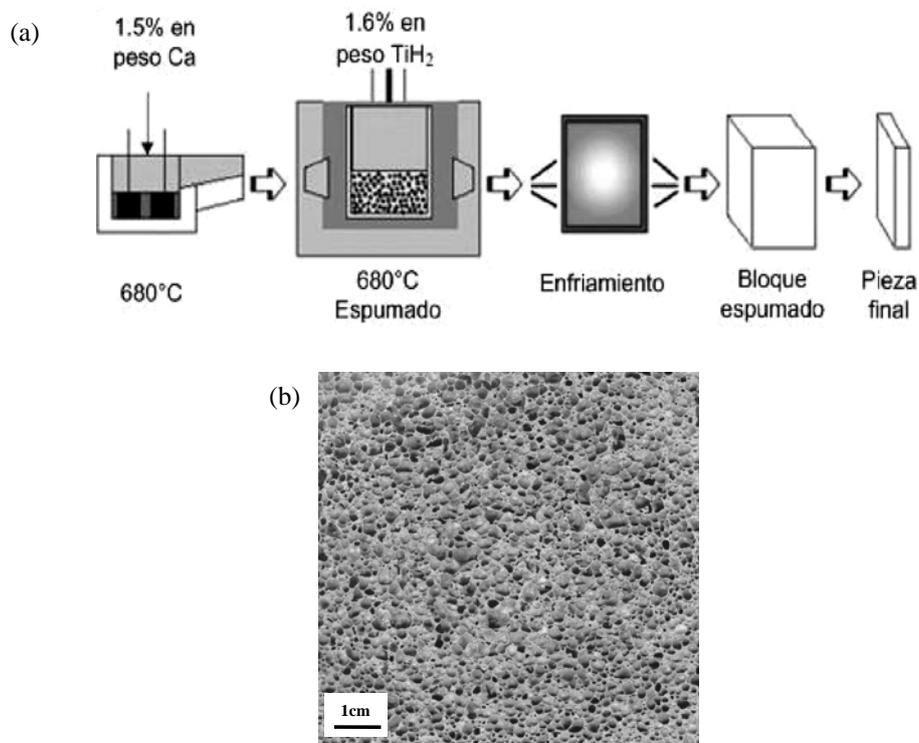


Fig. 2.19. Espumado por adición de agente espumante al metal fundido (ALPORAS) [65]. (a) esquema del proceso. (b) aspecto de una espuma de aluminio así producida.



Entre las ventajas de este método se puede destacar su rapidez (típicamente el proceso de fabricación de un lote de espuma dura en torno a 15 min) y su facilidad de implementación a escala industrial. Además permite obtener estructuras celulares comparables o incluso mejores, en cuanto a homogeneidad e morfología de los poros, respecto a las técnicas de espumado por inyección de gas. No obstante su coste es algo mayor que el de éstas (debido al precio del agente espumante) y la densidad final y el tamaño de poro no son controlables tan fácilmente (a priori). Por otro lado, el uso de aditivos como el calcio o el titanio pueden dificultar el posterior reciclado de las espumas.

Por otro lado, empresas como ALCOA han probado a utilizar CaCO_3 , obteniendo espumas de cierta calidad (figura 2.20). Este proceso destaca porque no necesita añadir calcio u otro tipo de estabilizantes en primera etapa, ya que estos se generan tras la descomposición del carbonato y su reacción con el metal [66].

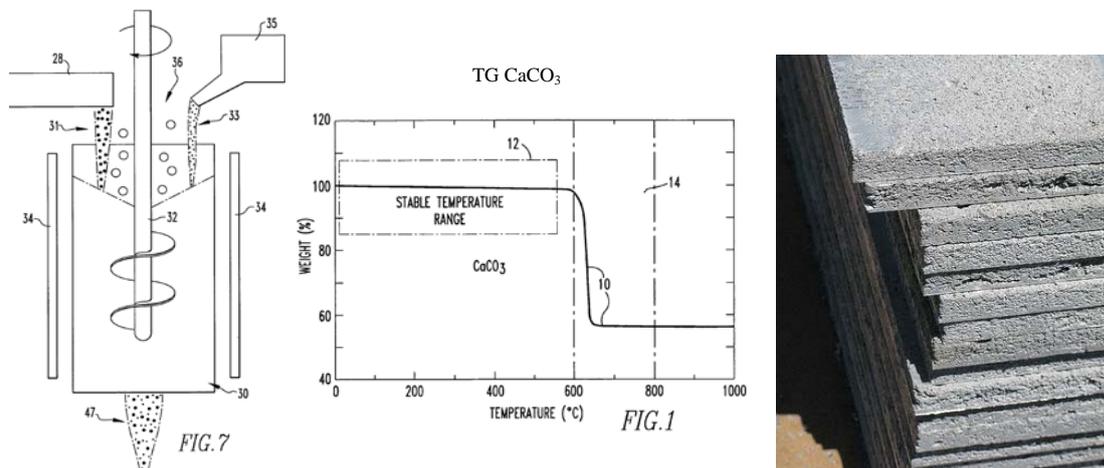


Fig. 2.20. Espumado por adición de carbonatos al metal fundido (ALCOA) [66].

Este método también admite la posibilidad de producir un material precursor si se enfría rápidamente la mezcla (metal + agente espumante) de forma que el agente espumante quede prácticamente sin descomponer. Esto permite manipular (post-procesar, mecanizar) el material sólido obtenido y refundirlo en una etapa posterior, permitiendo por tanto la descomposición del agente espumante presente y la formación de la espuma. Entre los procesos que implementan dicha metodología de espumado indirecto destacan dos. Por un lado está el método FORMGRIP [67], mostrado esquemáticamente en la figura 2.21, el cual emplea TiH_2 como agente espumante y partículas de SiC como estabilizantes. Por otro lado, está el método FOAMCARP [68], que emplea directamente CaCO_3 , consiguiendo el efecto dual de estabilización y expansión. Dada su facilidad de manejo a nivel de laboratorio, el método FORMGRIP ha sido una de las dos rutas de fabricación estudiadas en la Tesis.

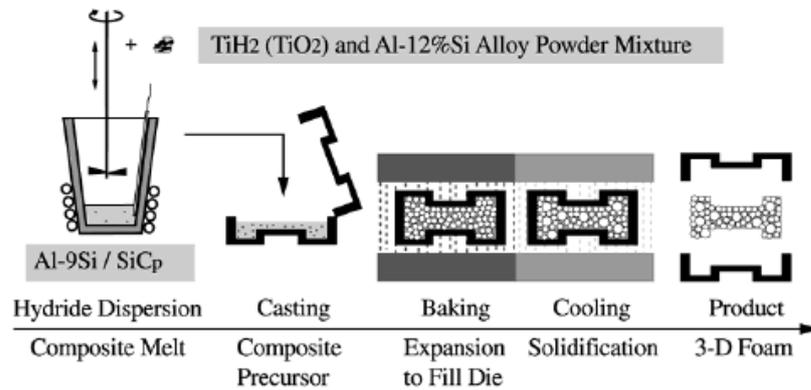


Fig. 2.21. Espumado por adición de agente espumante al metal fundido (FORMGRIP) [67].

2.4.2.4 Ruta pulvimetalúrgica

En relación con las dos últimas técnicas mostradas (FORMGRIP y FOAMCARP) existe la posibilidad de producción de material precursor de espuma metálica si la adición del agente espumante (TiH_2 principalmente) junto con el metal en forma de polvo, seguido de un compactado a alta presión [69]. El proceso guarda una cierta similitud con los mostrados en la sección 2.4.1 (procesado a partir de estado sólido), sin embargo en este caso la formación del material celular sí que involucra la fusión del material y la formación de una espuma líquida. La figura 2.22 muestra un esquema simple de esta técnica y algunos ejemplos de estructuras celulares con ella generadas.

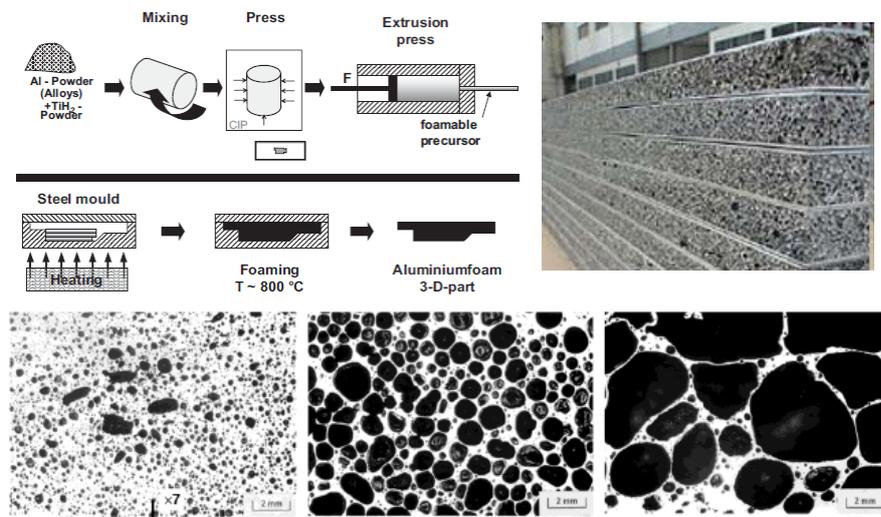


Fig. 2.22. Esquema y ejemplos de estructuras de espumas de aluminio producidas por la ruta pulvimetalúrgica.



La ruta pulvimetalúrgica (o ruta PM) tiene la ventaja de que permite producir piezas dentro de moldes de geometría deseada, manteniendo una apariencia externa lisa (similar a un material sólido), aumentando sus posibilidades de industrialización y acercamiento a sectores como el aeronáutico y el automovilístico. Desde el punto de vista científico, es la ruta más accesible y controlable a escala de laboratorio. Por ello ha sido también estudiada durante la Tesis, pudiéndose encontrar más detalles sobre el proceso de fabricación en el capítulo 3 de esta memoria.

2.4.2.5 Infiltración

Esta técnica no supone la generación de una fase gaseosa, aunque si que involucra al metal en estado fundido. La principal característica de este proceso es que requiere de la existencia de una estructura previa, denominada pre-forma, sobre la cual es vertido el metal fundido, y que posteriormente es eliminada. Todos los materiales celulares obtenidos por este método son por tanto de celda abierta.

En función de como y de que material este hecha la pre-forma se distinguen diferentes técnicas de infiltración en fase líquida. El primer gran grupo de pre-formas son las espumas de poliuretano de celda abierta (figura 2.23). Estas pre-formas son rellenadas con un material resistente al calor, generalmente yeso [70, 71], tras lo cual se procede a un tratamiento térmico que elimina el polímero. El paso siguiente consiste en verter, o infiltrar a presión o aplicando vacío, el metal fundido sobre la estructura. El metal fluye entonces a través del espacio hueco, que antes ocupaba el polímero. Una vez terminada la infiltración, el material no metálico es eliminado, generalmente por disolución o inmersión en algún reactivo (que no ataque al metal), quedando el metal formando una estructura celular de celda abierta con una forma exactamente igual a la estructura polimérica inicial [72, 73].

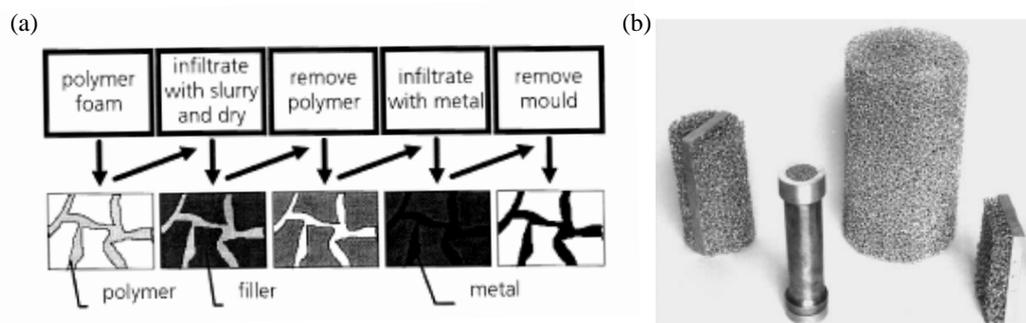


Fig. 2.23. Infiltración a partir de preforma polimérica. (a) procedimiento. (b) ejemplos [2].



Otra forma de producir las pre-formas es el uso de materiales cerámicos, gránulos de sal, arena, esferas de vidrio o incluso las ya mencionadas esferas huecas. Estos materiales se introducen en un molde de la forma final deseada. Posteriormente el metal es vertido y la preforma eliminada (figura 2.24). La ventaja de esta técnica reside en la facilidad de elección del tamaño y distribución de los poros. No obstante las porosidades alcanzables suelen ser algo más bajas, en torno a un máximo del 80%.

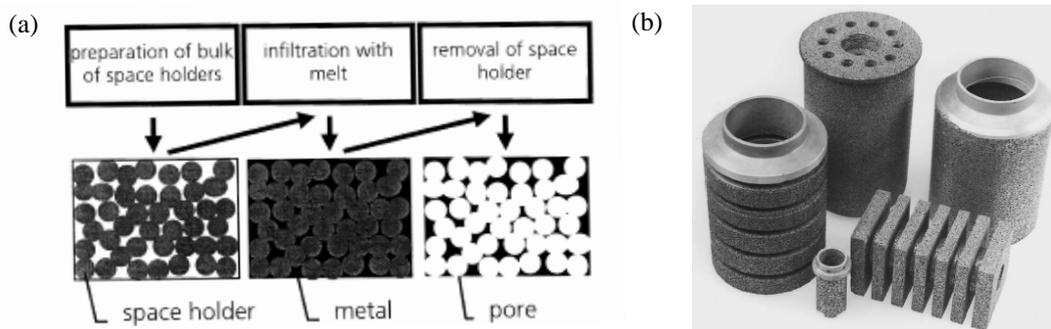


Fig. 2.24. Infiltración a partir de preforma de gránulos. (a) procedimiento. (b) ejemplos [2].

2.4.3 Procesado por deposición

La producción de materiales celulares por esta ruta utiliza también un material base o pre-forma sobre el cual se va a depositar el metal. La diferencia con respecto a la infiltración está en la forma en la que se deposita el metal sobre dicha pre-forma. Destacan dos procedimientos: la deposición en forma de vapor y la deposición electroquímica.

2.4.3.1 Deposición en forma de vapor

En este caso, el vapor de metal es producido en una cámara de vacío en la que previamente se ha introducido la preforma que se quiere recubrir. En el proceso de condensación el metal forma una fina capa sobre las paredes de la preforma, típicamente compuesta de algún polímero. El espesor de dicha capa depende obviamente de la cantidad de vapor empleado y del tiempo de exposición. Una vez fijado el metal, el polímero es eliminado (degradación por temperatura) y la estructura metálica se afianza en una etapa final de sinterizado. Los materiales producidos por este método, generalmente en base Níquel, poseen una densidad relativa extremadamente baja (<5%), ya que presentan el efecto de que las paredes que forman la estructura (de celda abierta) son huecas. El tamaño de las celdas es regulable en función de la preforma empleada y el espesor de la pared generada se sitúa normalmente entre 100 y 300 μm . La figura 2.25 muestra un esquema del proceso para



la fabricación de un material en base Níquel a partir de la descomposición ($> 120\text{ }^\circ\text{C}$) de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Materiales de este tipo son comercializados bajo el nombre de INCOFOAM® y ALANTUM® entre otros.

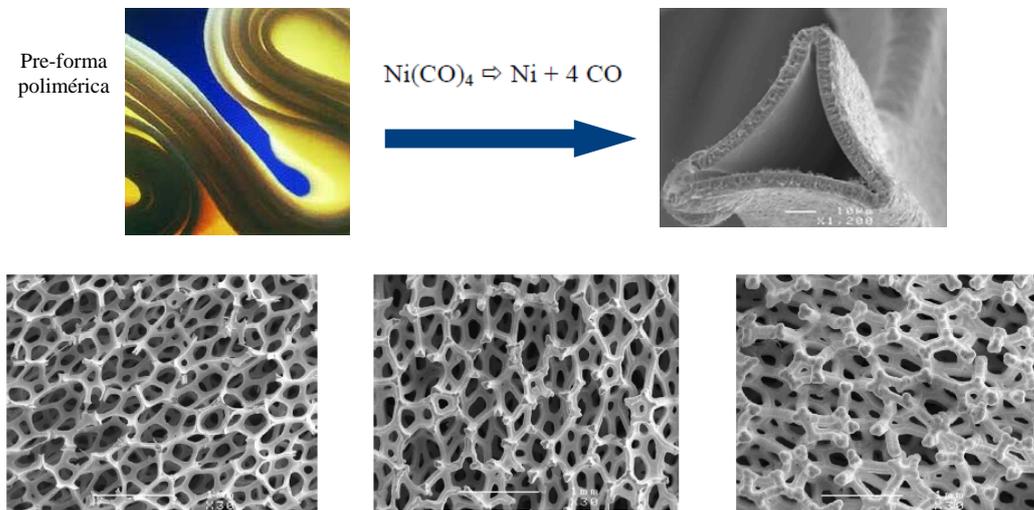


Fig. 2.25. Generación de estructuras metálicas porosas (base Ni) por deposición en fase vapor.

2.4.3.2 Deposición electroquímica

Cuando la deposición se lleva a cabo de forma electroquímica (ej. READE®, RETIMET®, CELMET, RECEMAT®), se parte generalmente de una solución iónica en un electrolito [74]. En este caso es necesario que la preforma posea cierta conductividad eléctrica, por lo que el polímero es generalmente recubierto con grafito [75] (figura 2.26a). Las estructuras así generadas son también de celda abierta, con densidades típicas entre 0.2 y 0.7 g/cm^3 y tamaños de poro entre 0.5 y 4 mm (figura 2.26b).

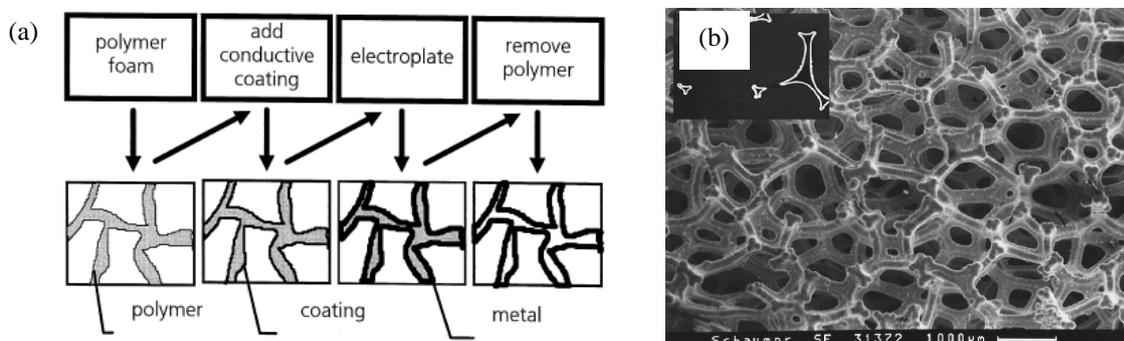


Fig. 2.26. (a) Técnica de electrodeposición para la generación de una estructura metálica porosa. (b) ejemplo de material en base Níquel [2].



2.4.4 Materiales celulares estructurales

Por último, cabe destacar la existencia de otro tipo de materiales, cuya estructura esta basada en la geometría de una celda reproducida periódicamente en el espacio y por lo tanto guardan muchas similitudes con los materiales celulares de celda abierta. De hecho su principal ventaja frente a estos es que sus propiedades son bastante próximas a las predichas para los materiales celulares en el caso ideal (sin defectos). Este tipo de materiales se conocen comúnmente por el nombre de materiales metálicos periódicos (*metallic lattice materials* o *lattice block materials* -LBM- [2]). La figura 2.27 muestra algunos ejemplos de este tipo de materiales (aunque existen muchos otros), que en los últimos años han despertado gran interés, tanto a nivel de laboratorio como industrial [76]. Existen varias formas de fabricación de este tipo de materiales. La más similar a las ya mostradas sería la de infiltración o deposito sobre una preforma de geometría perfectamente regular y periódica, aunque también se pueden obtener estructuras de este tipo a partir de la disposición 3D de hilos o laminas de metal en distintas configuraciones

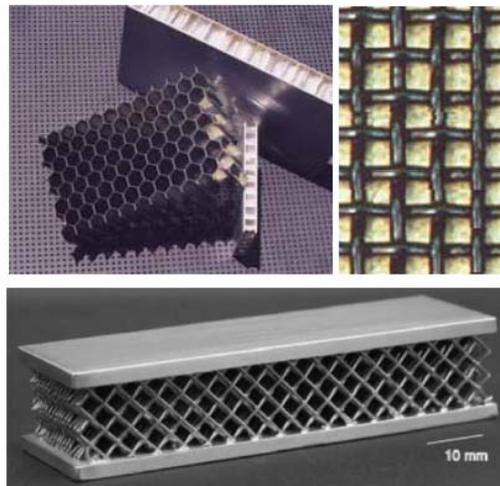


Fig. 2.27. Varios ejemplos de materiales celulares metálicos de estructura periódica.



2.5 Aplicaciones potenciales de los materiales celulares metálicos

Una vez conocidas las principales rutas de fabricación de materiales celulares metálicos, y en particular de espumas de aluminio, es importante destacar sus principales usos o aplicaciones. En ese sentido, recordemos que la principal ventaja de los materiales celulares frente a los sólidos convencionales es que presentan una alta multifuncionalidad: son más ligeros, requieren por tanto menos material en su fabricación, presentan un rango más amplio de propiedades (valores escalables con la densidad), destacando incluso la aparición de otras nuevas, denominadas “propiedades emergentes”, fruto de la combinación de las propiedades del sólido base y la geometría de la estructura celular. Entre estas últimas cabe mencionar la capacidad de absorción de energía, la cual se puede emplear para la atenuación de vibraciones o impactos, para aislamiento acústico, etc. La figura 2.28 presenta un esquema de la multifuncionalidad que presentan los materiales celulares.

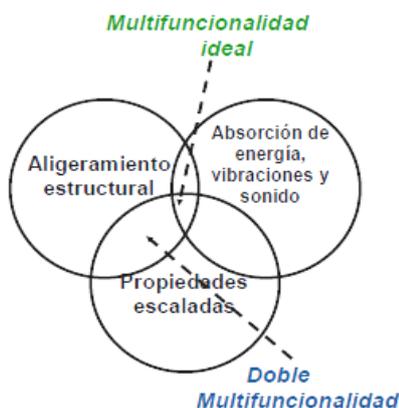


Fig. 2.28. Multifuncionalidad que presentan los materiales celulares.

En el caso concreto de las espumas o materiales celulares con base aluminio, a las propiedades intrínsecas a la estructura celular, hay que añadirle las excelentes propiedades del metal, entre las que cabe destacar su baja densidad (facilidad de transporte y manejo), su relativa resistencia a productos químicos (debido a la protectora capa de óxido que se forma en su superficie), su facilidad de mecanizado y trazabilidad, su alta conductividad (tanto térmica como eléctrica) y su neutralidad magnética.

A continuación se muestran algunos ejemplos destacables de entre las numerosas aplicaciones en las que los materiales celulares de base metálica están presentes y/o tienen un elevado potencial de uso.



2.5.1 Aligeramiento de estructuras

En la mayoría de las aplicaciones con función estructural la principal limitación a la hora de elegir un material es el peso específico o densidad. En ese sentido, los materiales celulares constituyen una excelente alternativa respecto a cualquiera de los materiales convencionales. Esto se debe a la posibilidad de adaptar la densidad de las piezas con gran facilidad.

Los principales sectores que en los que se puede aprovechar esta ventaja son el de la construcción y el del transporte (automovilístico y aeronáutico). En este último además del ahorro de material durante la fabricación, los materiales celulares constituyen una fuente de ahorro de combustible (debido al menor peso).

La principal forma de emplear los materiales celulares metálicos en los mencionados sectores es a través de su incorporación dentro de otras piezas o en forma de paneles compuestos, como los mostrados en la figura 2.29. El perfil de estos paneles es similar al de una estructura de capas o tipo sándwich, de ahí que comúnmente se les denomine materiales AFS (del inglés *Aluminium Foam Sandwich*) [77].

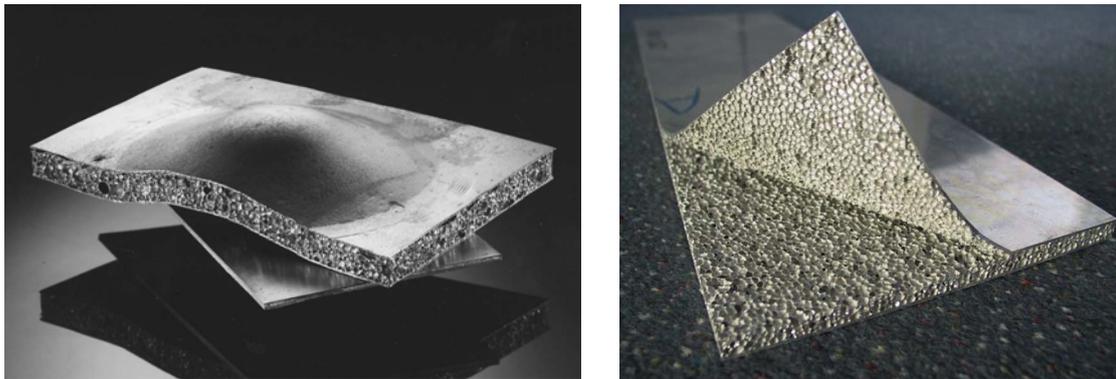


Fig. 2.29. Paneles sándwich -AFS- basados en espuma de aluminio [2].

La figura 2.30 muestra algunos ejemplos prácticos en los que actualmente se emplean espumas de aluminio con el propósito de aligerar peso manteniendo las prestaciones que requiera la aplicación concreta. En relación con el aligeramiento estructural, otra ventaja o propiedad “emergente” de las espumas es su flotabilidad, lo cual unido a su excelente rigidez las convierte en claras candidatas para hacerse un hueco mayor en el sector naval en los próximos años.

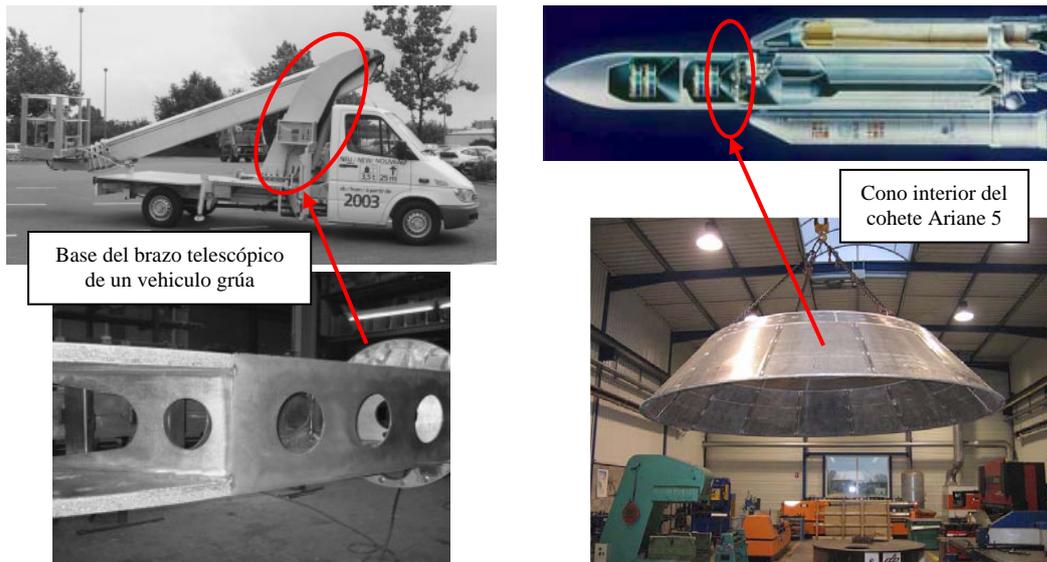


Fig. 2.30. Ejemplos de uso de espuma de aluminio en aligeramiento estructural.

2.5.2 Absorción de impactos

Entre las propiedades más destacables de las espumas metálicas es su capacidad de absorción de impactos de alta energía, ya que combinan la rigidez propia del metal con la 'deformabilidad' de las estructuras celulares. En la figura 2.31 se presentan algunos usos prácticos que se le pueden dar a esta característica. La figura 2.31a muestra los resultados de una serie de ensayos de impacto de proyectiles sobre distintos diseños de armaduras en las que se ha incorporado espuma metálica. En la figura 2.31b se observa la integración de una espuma metálica como relleno del parachoques frontal de un tren y la figura 2.31c la incorporación de una espuma de aluminio como relleno del faldón lateral de un Ferrari F360.

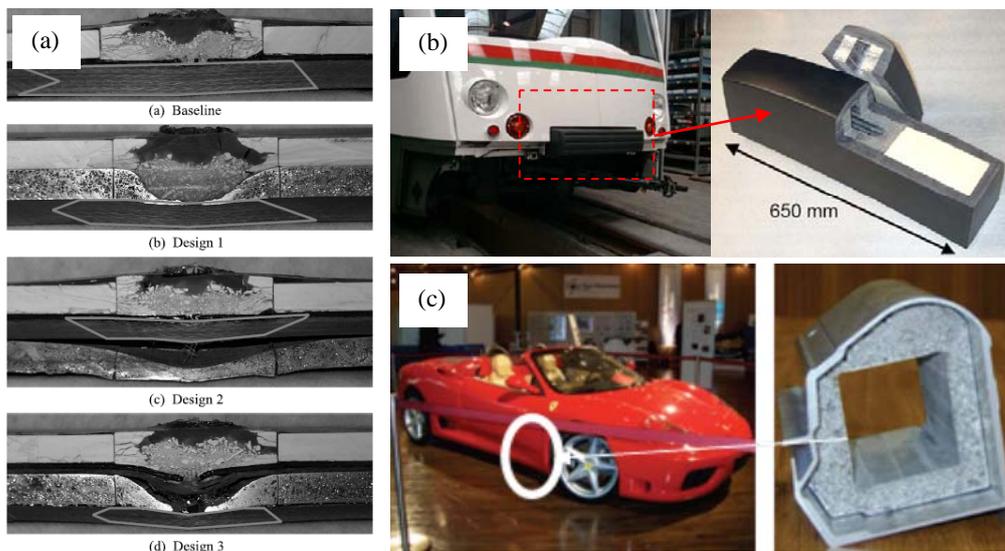


Fig. 2.31. Uso de espuma metálica como absorbedor de impacto en: (a) armadura anti-proyectiles. (b) parachoques frontal de un tren. (c) faldón lateral de un Ferrari F360.



2.5.3 Absorción acústica y de vibraciones

Otro de los usos que se le da comúnmente a las espumas metálicas es el de absorción de vibraciones mecánicas. Además destaca la capacidad de las espumas metálicas también absorber vibraciones acústicas a un nivel similar al de los materiales poliméricos (espumas poliméricas) que se usan convencionalmente [78]. La figura 2.32 muestra un claro ejemplo de aprovechamiento de estas dos propiedades. Se trata de una máquina de molienda, en la cual la incorporación de la estructura celular reduce considerablemente las vibraciones y la emisión de ruidos mientras esta en funcionamiento.

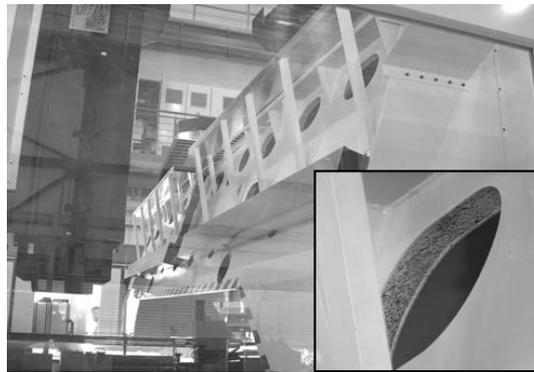


Fig. 2.32. Uso de espuma de aluminio en una máquina de molienda para la absorción de vibraciones mecánicas y acústicas.

2.5.4 Aislamiento térmico

A pesar de la alta conductividad térmica de los metales, la presencia de la fase gaseosa reduce considerablemente su valor en los materiales celulares. Este hecho, unido a la mayor temperatura de fusión de los metales, convierte a los materiales celulares metálicos en excelentes aislantes térmicos de alta temperatura. Uno de los potenciales usos de esta característica es en la protección o contención de un fuego.

A modo de ejemplo de este posible uso, en la figura 2.33a se muestra un típico edificio de entrenamiento de bomberos, en el que algunas de las paredes y ventanas han sido fabricadas o reforzadas con paneles de espuma de aluminio. La figura 2.33b muestra el aspecto de dichos paneles tras una prueba de incendio en el interior del edificio. Se aprecia como la espuma de aluminio es capaz de resistir las condiciones extremas del ensayo, manteniendo su integridad estructural (no llega a fundir) y evitando con ello que el fuego se propague de un lado al otro. Este resultado concuerda bastante bien con predicciones teóricas realizadas en estudios como el incluido en el capítulo 8 de esta memoria [79].

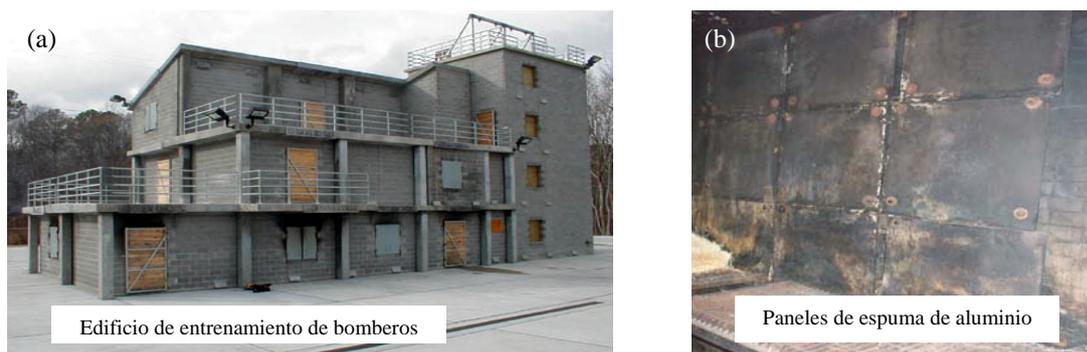


Fig. 2.33. Uso de espuma metálica como protección en incendios. (a) edificio de entrenamiento de bomberos. (b) aspecto de una pared (panel de espuma) de una de las habitaciones tras un incendio.

2.5.5 Intercambio de calor, filtrado y catálisis

A diferencia de las espumas de celda cerrada, las de celda abierta presentan una alta superficie específica. Esto hace de estos materiales unos excelentes intercambiadores de calor si son atravesados por un fluido (aire o agua por ejemplo). Del mismo modo, las estructuras de celda abierta pueden emplearse como filtros si a través de ellas se hace pasar un fluido conteniendo partículas en suspensión. Por último, la alta superficie específica permite emplear a estos materiales como potenciales catalizadores de reacciones químicas. La figura 2.34 muestra algunos ejemplos de piezas que se emplean a tal fin.

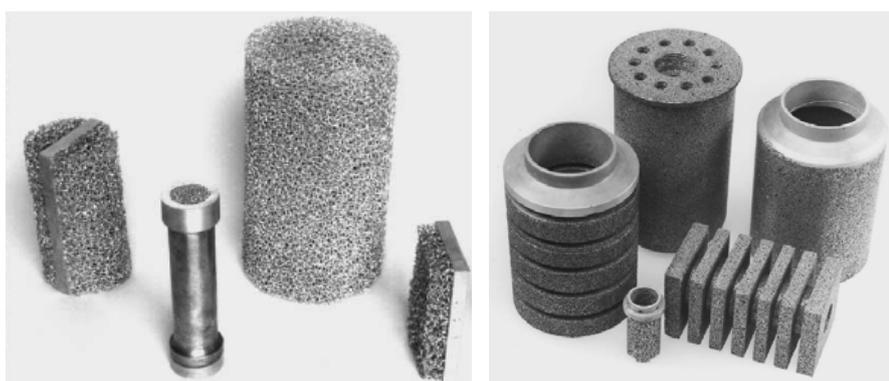


Fig. 2.34. Uso de espuma metálica como filtros o intercambiadores de calor [2].



2.6 Bibliografía

- [1] J. Banhart. *Foam Metal: the recipe*. Europhys News 30, 17–20 (1999).
- [2] J. Banhart. *Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams*. Progress in Materials Science 46, 559–632 (2001).
- [3] L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Pergamon Press, Oxford (1988).
- [4] M.A. Rodríguez-Pérez. *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliiolefinas*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
- [5] S. A. Koehler, H. A. Stone, M. P. Brenner, J. Eggers. *Dynamics of Foam Drainage*. Physical Review E 58 (2), 2097–2106 (1998).
- [6] F. García-Moreno, C. Jiménez, M. Mukherjee, P. Holm, J. Weise, J. Banhart. *Experiments on Metallic foams under gravity and microgravity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 344 (1-3), 101–106 (2009).
- [7] H. Stanzick, M. Wichmann, J. Weise, L. Helfen, T. Baumbach, J. Banhart. *Process control in aluminium foam production using real-time X-ray radioscopy*. Advanced Engineering Materials 4, 814–823 (2002).
- [8] E. Solorzano, M.A. Rodriguez-Perez, F. Garcia-Moreno, N. Babcsan, and J. Banhart. “*Foaming of Aluminium Monitored by Far- Infrared Thermography: Temperature Gradients and Bubble Rupture*”. In Porous metals and metallic foams, L.P. Lefebvre, J. Banhart, and D. Dunand, eds., DEStech Pub., Pennsylvania, USA, 2008, pp. 79–82.
- [9] A. Rack, F. García-Moreno, C. Schmitt, O. Betz, A. Cecilia, A. Ershov, T. Rack, J. Banhart, S. Zabler. *On the possibilities of hard X-ray imaging with high spatio-temporal resolution using polychromatic synchrotron radiation*. Journal of X-ray Science and Technology 18(4), 429–441 (2010).
- [10] M. Mukherjee, F. García-Moreno, J. Banhart. *Solidification of metal foams*. Acta Materialia 58, 6358–6370 (2010).
- [11] L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Pergamon Press, Oxford (1988).
- [12] E. Solórzano. *Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [13] M.A. De Meller, French Patent 615,147 (1926) “*Produit métallique pour l’obtention d’objets laminés, moulés ou autres, et procédés pour sa fabrication*”.
- [14] B. Sosnick, US Patent 2,434,775 (1948) “*Process for making Foamlike Mass of Metal*”.
- [15] B. Sosnick, US Patent 2,553,016 (1951) “*Foamlike Metal*”.
- [16] J. C. Elliot, US Patent 2,751,289 (1956) “*Method of producing metal foam*”.
- [17] J.F. Pashak, US Patent 2,935,396 (1960) “*Cellularized light metal*”.
- [18] B.C. Allen, M.W. Mote, A.M. Sabroff, US Patent 3,087,807 (1963) “*Method of making foamed metal*”.
- [19] “*Cellular Materials: New Concepts Provide Unique Possibilities*” Feature article, The Iron Age, February 8, 119–121 (1962).
- [20] B.B. Ball, US Patent 3,111,396 (1963) “*Method for making a porous material*”.
- [21] P.W. Hardy, G.W. Peisker, US Patent 3,300,296 (1967) “*Method of producing lightweight foamed metal*”.
- [22] G.J. Davies, S. Zhen. *Metallic foams: their production, properties and applications*. Journal of Materials Science, 18, 1899–1911 (1983).
- [23] M.F. Ashby, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, N.A. Fleck. “*Metal Foams: A Design Guide*”. Cambridge University, Engineering Department, Cambridge (1998).



- [24] S. Akiyama, et. al. US Patent 4,713,277 (1987) "*Foamed metal and method to produce same*".
- [25] I. Jin, L.D. Kenny, H. Hang, US Patent 4,973,358 (1990) "*Method of producing lightweight foamed metal*".
- [26] I. Jin, L.D. Kenny, H. Sang, US Patent 5,112,697 (1992) "*Stabilized metal foam body*".
- [27] J. Baumeister, German Patent 4,018,360 (1990).
- [28] J. Baumeister, H. Schrader, US Patent 5,151,246 (1992) "*Methods for manufacturing foamable metal bodies*".
- [29] H. Wörz, H. P. Degisher, US Patent 5,393,485 (1995) "*Process for the production of foamable metal elements*".
- [30] V.I. Shapovalov, US Patent 5,181,549 (1993) "*Method for manufacturing porous articles*".
- [31] H. Nakajima, US Patent 7,073,558 (2006) "*Production method for porous metal body*".
- [32] H. Nakajima, US Patent 7,261,141 (2007) "*Metal porous body manufacturing method*".
- [33] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP process: Foaming Of Reinforced Metals by Gas Release In Precursors*. Advanced Engineering Materias 2, 175–178 (2000).
- [34] D. Leitlmeier, H.P. Degischer, H.J. Flankl. *Development of a foaming process for particulate reinforced aluminium melts*. Advanced Engineering Materials 4, 735–740 (2002).
- [35] D.M. Elzey, H.N.G. Wadley. *The limits of solid state foaming*. Acta Materialia 49, 849–859 (2001).
- [36] N.G.D. Murray, D.C. Dunand. *Effect of thermal history on the superplastic expansion of argon-filled pores in titanium, part I: Kinetics and microstructure*. Acta Materialia 52, 2269–2278 (2004).
- [37] F. García-Moreno, J. Banhart. *Foaming of blowing agent-free aluminium powder compacts*. Colloids and surfaces A, 309, 264–269 (2007).
- [38] M. Mukherjee, C. Jimenez, F. Garcia-Moreno, J. Banhart, WO Patent 2010/127668 A2 (2010) "*Powder metallurgical process for metal foam manufacture*".
- [39] I. Duarte, J. Banhart. *A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure*. Acta Materialia 48, 2349–2362 (2000).
- [40] M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano, J.A. de Saja and F. García-Moreno, in: Porous Metals and Metallic Foams, L.P. Lefebvre, J. Banhart, and D. Dunand, eds., DEStech Pub., Pennsylvania, USA, 2008, pp. 75–78.
- [41] E. Solórzano, F. García-Moreno, N. Babcsán, J. Banhart. *Thermographic Monitoring of Aluminium Foaming Process*. Journal of Nondestructive Evaluation 28(3), 141–148 (2009).
- [42] F. García-Moreno, M. Fromme, J. Banhart. *Real-time X-ray radioscopy on metallic foams using a compact micro-focus source*. Advanced Engineering Materials 6, 416–420 (2004).
- [43] L. Helfen, T. Baumbach, H. Stanzick, J. Banhart, A. Elmoutaouakkil, P. Cloetens. *Viewing the early stages of metal foam formation by computed tomography using synchrotron radiation*. Advanced Engineering Materials 4(10), 808–813 (2002)
- [44] M. Jäckel, German Patent DE, 3,210,770 A1(1983) "*Production of substantially spherical lightweight particles of metal*".
- [45] O. Andersen, U. Waag, L. Schneider, G. Stephani, B. Kieback. *Novel metallic hollow sphere structures*. Advanced Engineering Materials 2(4), 192–195 (2000).
- [46] C. Uslu, K.J. Lee, T.H. Sanders, J.K. Cochran. In: Ward-Close CM, Froes FH, Chellman DJ, Cho SS, editors. Proc. Conf. Synthesis of light-weight metallic materials II, Orlando, USA (1997).
- [47] A.L Nagel, C. Uslu, K.J. Lee, J.K. Cochran, T.H. Sanders. In: Ward-Close CM, Froes FH, Chellman DJ, Cho SS, editors. Proc. Conf. Synthesis of light-weight metallic materials II, Orlando, USA (1997).



- [48] D.J. Sypeck, P.A. Parrish, H.N.G. Wadley. *Porous and cellular materials for structural applications*. In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, Wadley HNG, eds. MRS Symp. Proc., vol. 521, p. 205 (1998).
- [49] R.L. Martin, R.J. Lederich. Metal Powder Report, Oct. 1992, p.30.
- [50] D.S Schwartz, D.S. Shih, R.J. Lederich, R.L. Martin, D.A. Deuser. *Porous and cellular materials for structural applications*. In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, WadleyHNG, eds. MRS Symp. Proc., vol. 521, p. 225. (1998).
- [51] M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stöver, H. Bauer. *High-porosity Titanium, stainless Steel and superalloy parts*. Advanced Engineering Materials 2(4), 196–199 (2000).
- [52] P. Heintl, A. Rottmair, C. K orner, and R.F. Singer. *Cellular titanium by selective electron beam melting*. Advanced Engineering Materials 9, 360–364 (2007).
- [53] J.P. Drolet. *Low density foams produced from aluminium powders*. International Journal of Powder Metallurgy 13(3), 221–225 (1977).
- [54] S.B. Kulkarni, P. Ramakrishnan. *Foamed Aluminium*. International Journal of Powder Metallurgy 9(1), 41–45 (1973).
- [55] B. R. Krueger, A. H. Mutz, T. Vreeland. *Shock-induced and self-propagating high-temperature synthesis reactions in two powder mixtures: 5:3 Atomic ratio Ti/Si and 1:1 Atomic ratio Ni/Si*. Metallurgical Transactions A 23, 55–58 (1992).
- [56] M. Knüwer. Metal foams and porous metal structures. In: J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck, eds. Int Conf., Bremen, Germany, 14-16 June. MIT Press-Verlag, 1999. p. 203.
- [57] <http://www.cymat.com/>
- [58] H. Sang, M. Thomas, L. D. Kenny. WO Patent 92/03582 (1992)
- [59] M. Thomas, L. D. Kenny, H. Sang. WO Patent 94/17218 (1994) “Production of particle-stabilized metal foams”.
- [60] L. D. Kenny. Materials Science Forum, vols 217-222. Switzerland: Transtec Publications (1996).
- [61] N. Babcsan. *Ceramic particles stabilized aluminium foams*. Tesis Doctoral, Technical University of Viena (2003).
- [62] <http://www.metcomb.com/>
- [63] <http://www.aluinvent.com/>
- [64] S. K. Hyun, T. Ikeda y H. Nakajima. *Fabrication of lotus-type porous iron and its mechanical properties*. Science and Technology of Advanced Materials 5, 201–205 (2004).
- [65] T. Miyoshi. M. Itoh, S. Akiyama, A. Kitahara. *ALPORAS aluminium foam: production process, properties and applications*. Advanced Engineering Materials, 2(4), 179–183 (2000).
- [66] Bryant et al., US patent 7,452,402 B2 (2006) “Method for producing foamed aluminum products by use of selected carbonate decomposition products”.
- [67] V. Gergely, T.W. Clyne. *The FORMGRIP process: foaming of reinforced metals by gas release in precursors*. Advanced Engineering Materials 2, 175–178 (2000).
- [68] V. Gergely, D.C. Curran, T. W. Clyne. *The foamcarp process: foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors*. Composites Science and Technology 63(16), 2301–2310 (2003).
- [69] C.J. Yu, H.H. Eifert, J. Banhart, J. Baumeister. *Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications*. Materials Research Innovations 2, 181–188 (1998).
- [70] Y. Yosida, C. Hayashi. Conf. Casting Science and Technology, p. 103 (1990).
- [71] Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Sakaguchi, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, T. Mukai, H. Kanahashi, K. Higashi. *Processing of Cellular Magnesium Materials*. Advanced Engineering Materials 2, 184–187 (2000).



- [72] Duocel ®: <http://www.ergaerospace.com>
- [73] M. Otsuka, N. Houjo, A. Kojima, M. Itoh, E. Ishii. In: Kim NJ, editor. Light metals for transport systems. Pohang, Korea: Centre for Advanced Aerospace Materials, p. 435, (1993).
- [74] X. Badiche, S. Forest, T. Guibert, Y. Bienvenu, J. D. Bartout, P. Ienny, M. Croset, H. Bernet. *Mechanical properties and non-homogeneous deformation of open-cell nickel foams: application of the mechanics of cellular solids and of porous materials*. Materials Science and Engineering A, 289 , 276–288 (2000).
- [75] Sumitomo Electric, Japan. Product data sheet of “Cellmet” 1986.
- [76] Renauld ML, Giamei AF, Thompson MS, Priluck J. Porous and cellular materials for structural applications. In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, WadleyHNG, editors. MRS Symp. Proc., vol. 521, 1998. p. 109
- [77] J. Banhart, H. W. Seeliger. *Aluminium Foam Sandwich Panels: Manufacture, Metallurgy and Applications*. Advanced Engineering Materials, 10(9), 793-802 (2008).
- [78] E. Solórzano. *Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [79] J. Lázaro, J. Escudero, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja. *Heat Transport in Closed Cell Aluminium Foams: Application Notes*. Advanced Engineering Materials 11 (10), 825–831 (2009).



Capítulo 3

Fabricación de materiales y Técnicas de caracterización





3.1 Introducción

Este capítulo presenta un resumen de las principales técnicas experimentales utilizadas durante la tesis, acompañadas de una breve descripción de las mismas. La exposición se ha dividido en dos partes. En primer lugar (sección 3.2) se presentan las técnicas empleadas en la preparación y/o fabricación de los materiales con los que se ha trabajado y después (sección 3.3) las técnicas empleadas en su caracterización.

3.2 Proceso de fabricación de los materiales

3.2.1 Fabricación de los precursores

3.2.1.1 Ruta PM

Existen diferentes formas de preparar un precursor de espuma de aluminio por la ruta pulvimetalúrgica (ruta PM), según el método empleado para la compactación de los polvos [1]. En las investigaciones realizadas durante la Tesis se han estudiado dos de esos métodos: la extrusión directa de polvos y la compactación uniaxial en caliente.

La extrusión directa de polvos o método *Conform* [2] (figura 3.1), es un proceso ya implantado a nivel industrial y que permite producir material en barra de forma continua a un ritmo considerable y con la forma (sección) que se desee en función de la boquilla de salida. Aunque no se conocen los parámetros exactos de fabricación del material, por ser esta una información confidencial de la compañía suministradora (Alulight [3]), se sabe al menos que se ha producido siempre bajo unas condiciones controladas y reproducibles. Esto hace que los precursores tengan, en principio, una microestructura homogénea, convirtiéndolos en idóneos para el estudio de la influencia de las condiciones de espumado (temperatura, ritmo de calentamiento o enfriamiento, empleo de moldes, etc.).

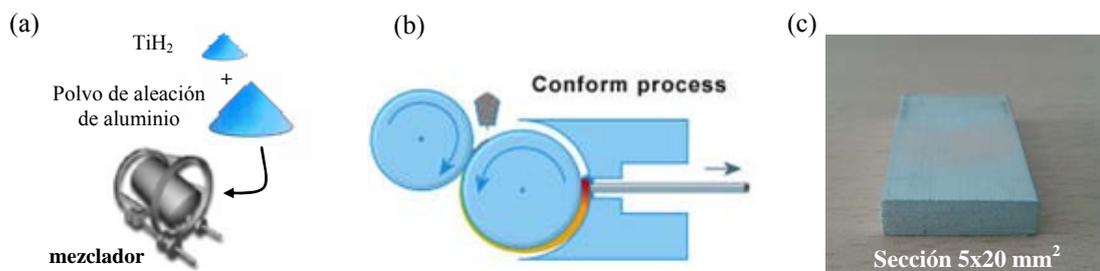


Fig. 3.1. Esquema del método *Conform* usado por la compañía Alulight en la producción de los precursores. (a) mezclado de los componentes. (b) prensado y extrusión. (c) precursor final.



Por otro lado, los precursores fabricados usando el método de compactación uniaxial en caliente (HUC, del inglés *Hot Uniaxial Compaction*) han sido producidos en el propio laboratorio CellMat. El proceso de preparación seguido ha consistido en mezclar primeramente los polvos metálicos y el agente espumante, en un molino mezclador (figura 3.1a), en las proporciones exactas según la composición deseada en cada caso.

Posteriormente se ha compactado dicha mezcla utilizando los útiles mostrados en la figura 3.2a. En concreto se ha empleado una prensa manual marca Mega, mod. KCK-30, una matriz cilíndrica ($\Phi_{in} = 30\text{mm}$) y un juego de dos pistones de acero tratados especialmente para soportar altas presiones sin deformarse.

La preparación de cada precursor HUC se ha llevado a cabo en dos etapas. La primera ha consistido en colocar la mezcla de polvos en la cavidad de la matriz entre los dos pistones (figura 3.2b) y someterla a un compactado en frío (figura 3.2c), realizado a temperatura ambiente a fin de predensificar los polvos y evitar una mayor oxidación en la segunda etapa. Para facilitar el movimiento de los pistones, estos y la matriz han sido rociados previamente con un lubricante en spray (MOLYKOTE® G-rapid plus spray [4]). Tras este primer prensado, se ha colocado una abrazadera cerámica calefactora alrededor de la matriz y se calienta el sistema hasta una cierta temperatura (figura 3.2d). Después, manteniendo la temperatura constante, se ha realizado un segundo prensado durante un determinado periodo de tiempo (figura 3.2e). De este modo (calor + presión) la unión entre las partículas de polvo se ve favorecida por difusión, obteniéndose finalmente unas pastillas cilíndricas de material precursor densificado (figura 3.2f).

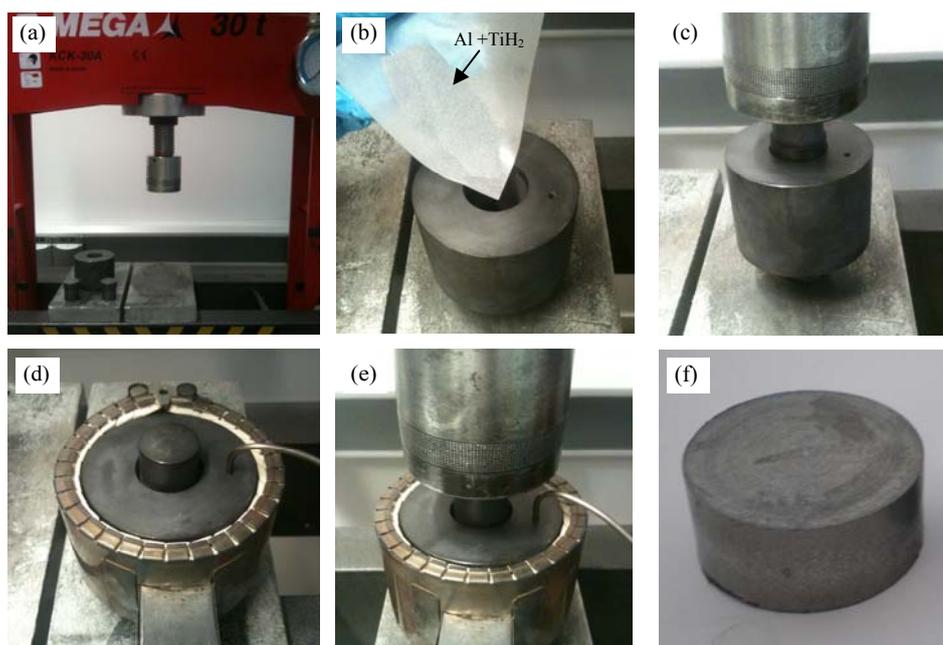


Fig. 3.2. Compactado uniaxial en caliente (HUC). (a) Prensa y matriz. (b-c) Vertido de los polvos y compactado en frío. (d-e) Calentamiento y re-compactado. (f) precursor final.



Estudios previos [5, 6, 7, 8, 9, 10] en este proceso recomiendan el uso de presiones de compactado entre 150 y 400 MPa, temperaturas de calentamiento de la matriz entre 300 y 450 °C y tiempos de compactado en caliente en torno a los 5 min, por lo que se ha procurado en todo momento moverse en esos rangos recomendados. Al inicio de la Tesis se realizaron las pruebas oportunas de cara a ajustar los parámetros óptimos de trabajo para las herramientas y equipos mencionados (figura 3.2), lográndose obtener precursores de una calidad reproducible. Las condiciones exactas de trabajo para cada precursor producido en la Tesis se describen más detalladamente en los trabajos adjuntos de los capítulos 6 y 7.

Por último cabe decir que en uno de los estudios realizados durante la Tesis (véase primer trabajo adjunto en el capítulo 6), también se ha evaluado el espumado de precursores PM producidos por extrusión directa (método *Conform*) con sección transversal circular y por el método Thixocasting [11, 12]. No obstante el uso de estos últimos materiales fue meramente comparativo.

3.2.1.2 Ruta FORMGRIP

La preparación de los precursores de espuma de aluminio mediante el proceso denominado FORMGRIP (del inglés, *Foaming Of Reinforced Metals by Gas Release In Precursors*), se ha realizado siguiendo un procedimiento similar al descrito previamente por Gergely et. al. [13] (figura 2.21), el cual se describe a continuación.

Previamente a la fabricación del material precursor, el agente espumante empleado (TiH_2) ha sido sometido a un tratamiento térmico de oxidación para retrasar su descomposición durante la incorporación posterior al metal en estado líquido. Este tratamiento consiste en un calentamiento del agente espumante durante 24 h a 400 °C, seguido de otro calentamiento a 500 °C durante 1h, todo ello bajo atmosfera de aire en un horno convencional. Para asegurar una oxidación uniforme, los polvos han sido colocados sobre crisoles cerámicos planos (70x50 mm²) procurando no sobrepasar los 2 mm en altura. De esta forma se ha intentado evitar que se formen aglomerados durante el tratamiento y que todas las partículas estén expuestas al aire, favoreciendo una oxidación homogénea.

Posteriormente, este agente espumante se ha mezclado con polvo de AlSi10 en una proporción en peso de 1:4. El uso de esta mezcla favorece la posterior dispersión del agente espumante en el metal fundido y además aumenta la masa térmica, evitando la temprana ignición del TiH_2 . Tras el mezclado, los polvos se han almacenado en un lugar seco y 2 horas antes de la preparación del precursor se han introducido en un horno precalentado a 120 °C, con el fin de eliminar la posible humedad presente en su superficie.



Por otro lado, una pieza del material base (composite F3S20S de Duralcan®), de unos 150 g, se ha depositado en un crisol de alúmina situado en el interior de un horno vertical, previamente calentado a 650 °C. Una vez el metal ha fundido, en la preparación de algunos precursores se ha utilizado un aditivo, en concreto ALB3. Este aditivo ha sido añadido directamente al fundido, removiendo con una varilla mezcladora durante 60 segundos a baja velocidad (300rpm) y permitiendo a la mezcla homogenizarse durante un tiempo (15-20 min).

El siguiente paso del proceso ha sido la incorporación del agente espumante. En la ‘receta’ FORMGRIP descrita por Gergely [13] se emplea un 1.5% en masa de TiH_2 , lo cual, en términos de masa de mezcla (Al + TiH_2), corresponde a un 7.5% del total de la masa del fundido. Para evitar la rápida oxidación y/o la descomposición del agente espumante, la mezcla se ha colocado en un fino envoltorio de papel de aluminio (a modo de ‘caramelo’), siendo este envoltorio el que se ha depositado en el metal fundido.

El mezclado de agente espumante se ha llevado a cabo con una varilla agitadora de grafito girando a ritmo constante (1200 rpm) durante 70 segundos, tras lo cual el crisol es extraído del horno y su contenido vertido en un recipiente (molde) refrigerado externamente con agua fría hasta su completa solidificación. Al material sólido así producido es a lo que se denominado “*precursor FORMGRIP*”.

En la figura 3.3 se muestran un par de fotografías del equipamiento (horno, crisol y sistema mezclador) empleado durante la Tesis para la producción de precursores FORMGRIP.



Fig. 3.3. Equipamiento empleado para la producción de precursores FORMGRIP.



3.2.2 Fabricación de las espumas

Una vez fabricados y caracterizados (véase cómo en la sección 3.3) los materiales precursores se han empleado para la producción de espumas de aluminio bajo diferentes condiciones. Para dar una forma externa reproducible a las espumas fabricadas se ha dispuesto de moldes cilíndricos (tubos) y tapas de acero inoxidable de diferentes tamaños (figura 3.4a) y con espesor de pared variable (entre 1.5 y 5mm). Esta geometría de molde, además de asegurar unas condiciones de espumado más homogéneas (simetría cilíndrica), favorece también el posterior estudio de la espuma (estructura, propiedades y modelizado). El proceso de fabricación seguido para cada espuma se describe a continuación de manera genérica, siendo las condiciones específicas de cada prueba indicadas en los correspondientes trabajos mostrados en los capítulos 6, 7 y 8.

Con el fin de facilitar la extracción de la espuma, las paredes del tubo y de las tapas se han recubierto con un agente desmoldeante basado en grafito coloidal, típico en procesos de diecasting. El desmoldeante concreto empleado ha sido Dycote E11 [14]. Tras aplicar el desmoldeante se ha introducido en el molde la cantidad de material precursor necesaria en función del volumen del molde y la densidad final que se quiera obtener para la espuma (figura 3.4b). Se ha procurado en todo momento que la disposición del material precursor sea lo más simétrica posible, evitando excesivo contacto inicial con las paredes internas del molde con el fin de reducir las posibles inhomogeneidades en el calentamiento del material (algo que influiría en la descomposición y la expansión inicial).

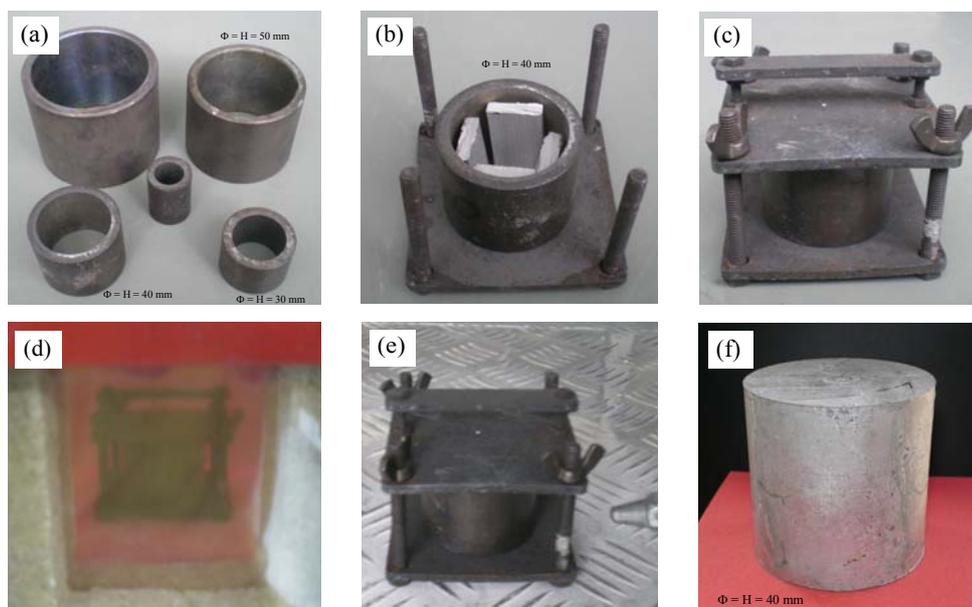


Fig. 3.4. Esquema del proceso seguido para la fabricación de las espumas en molde a partir de precursores.



Posteriormente se ha cerrado el molde adecuadamente (ajustando la tapa superior con unos tornillos, figura 3.4c) y se ha colocado éste en el interior de un horno (figura 3.4d), previamente calentado a la temperatura de espumado (generalmente entre 650 y 750 °C). Una vez la espuma ha rellenado el interior del molde, este se ha extraído del horno y se ha enfriado con el fin de solidificar lo más rápidamente posible la espuma (figura 3.4e). El enfriamiento se ha realizado mediante soplado con aire comprimido, tratando de distribuir el chorro de aire de la manera más homogénea posible por la superficie externa del molde (superficie lateral y tapas). La presión típica utilizada ha sido de unos 6 bar, aunque en algunos estudios (como el mostrado en el capítulo 7) también se han considerado otras presiones, e incluso el enfriamiento del molde mediante inmersión directa en agua.

Una vez frío el molde, los tornillos que sujetan las tapas se retiran y la espuma es extraída con facilidad, estando lista para su posterior estudio (figura 3.4f).

El horno empleado para la fabricación de las espumas ha sido una mufla Vecstar Ltd, mod. LF2SP (figura 3.5), especialmente modificada que dispone de una ventana frontal para poder visualizar el proceso (véase figura 3.4d). Los elementos calefactores están situados en el interior de las paredes internas de la mufla, lo cual le confiere al sistema una homogeneidad significativa y un buen control del calentamiento.



Fig. 3.5. Mufla Vecstar Ltd, mod. LF2SP empleada para la fabricación de las espumas.

Obviamente, dada la opacidad del molde, durante el calentamiento no es posible conocer el estado y la evolución del material precursor que se encuentra dentro, por lo que se desconoce a priori el momento exacto en el que la espuma rellena por completo la cavidad interior. En principio sería ese instante el ideal para proceder a la extracción del molde del interior del horno y el subsiguiente enfriamiento. De no ser así, se corre el riesgo de que entren en juego de manera más significativa otros fenómenos no deseables como pueden ser el drenaje, la ruptura de burbujas y el posible colapso de la estructura.



Como primera medida a este problema, se suele esperar a que el material rebose, es decir, escape por el espacio entre el lateral del tubo y la tapa en forma de pequeñas gotas de metal líquido, para tener la suficiente certeza de que la espuma ha llenado por completo el interior del molde. No obstante, el proceso de rebose depende de varios factores, entre ellos la temperatura de espumado, la cantidad material precursor introducido y el estado de la unión entre el tubo y las tapas (presión de cierre), por lo que su control o predicción no es un asunto sencillo y requiere de cierta práctica. Es importante destacar por tanto la inevitable pérdida de material en este proceso, con el consiguiente efecto sobre la densidad final buscada para la espuma y, muy posiblemente, también sobre su estructura celular y la variabilidad de las propiedades [15].

En ese sentido, durante el desarrollo de las investigaciones, se ha encontrado que es posible seguir, en cierta medida, la evolución del material en el interior del molde de acero si se tiene en cuenta el cambio de emisividad del mismo con la temperatura.

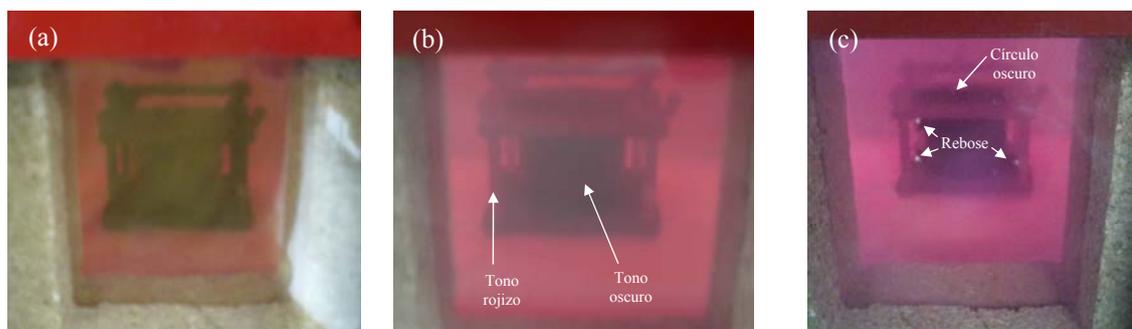


Fig. 3.6. Cambio de emisividad del molde con la temperatura. (a) instante inicial. (b) mientras la espuma crece dentro del molde. (c) espuma alcanzando la tapa superior y rebosando.

Al comienzo del experimento, el molde de acero, a temperatura ambiente, se presenta oscuro (negro, figura 3.6a). Sin embargo a medida que se va calentando, y sobretodo a partir de los 650-680 °C su apariencia externa (superficie) adquiere un color más rojizo que va intensificándose al aumentar su temperatura (figura 3.6b).

Cuando el precursor alcanza la temperatura de fusión tiende a ocupar el espacio en la base del molde, quedando en contacto con las paredes internas y provocando un cambio significativo en la tonalidad externa del molde en la zona en contacto con el metal (descenso local de la temperatura de la pared del molde). Este cambio local en la emisividad es más fácilmente apreciable si se compara con la de las tapas y/o tornillos que cierran el molde (figura 3.6b). Posteriormente el material tiende a expandir provocando un cierto gradiente o cambio en la ‘coloración’ del exterior del molde a medida que el material asciende y toca la pared interior. En la parte final del espumado se observa que aparece un círculo ligeramente más oscuro en la tapa superior (figura 3.6c), indicando que la espuma está terminando de



rellenar el interior del molde. Cuando este disco oscuro adquiere un diámetro similar al del interior del molde se detectan las primeras gotas de metal líquido ‘escapando’ del interior (figura 3.6c).

Este cambio en la coloración del exterior del molde depende obviamente de muchos factores, entre ellos la temperatura de espumado. Además, no deja de ser un método subjetivo y que requiere de una cierta práctica o experiencia. Además, para temperaturas de espumado bajas ($< 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) la emisividad en el rango visible es muy reducida, lo cual dificulta enormemente su uso. En ese sentido, una posibilidad para optimizar esta estrategia sería el uso de la técnica de termografía, la cual ya ha sido empleada en estudios de espumado de metales con resultados interesantes [16, 17].

Sin embargo, a pesar de la mejora que introduce la estrategia mencionada, no ha sido posible el producir resultados satisfactorios en todos los casos, ya que no se ha logrado evitar por completo la pérdida de material al final del espumado (llenado del molde y rebose). Como alternativa se ha planteado el uso de un sistema de sellado que evita las pérdidas de material y además lo hace sin interferir significativamente en el proceso (escasa masa térmica, poca complejidad de uso, bajo coste, etc.).

Este nuevo método consiste en la colocación de dos discos (figura 3.7a) de grafito reforzado con malla de acero (Klinger PSM/AS [18]) en las bases del molde, entre el tubo y las tapas (figura 3.7b). El diámetro de los discos en cada caso ha de ser del mismo valor (o superior) al del diámetro externo del tubo, para facilitar su adecuada colocación centrada. El espesor de los discos empleados es reducido (entre 1 y 1.5 mm), lo cual permite que durante el cierre del molde (colocación de las tapas y fijación con los tornillos) se puedan deformar ligeramente (figura 3.7c) manteniendo el interior completamente aislado del exterior. Esto evita que se produzcan fugas de material cuando la espuma alcanza la parte superior del molde (figura 3.7d). Además, la ligera sobrepresión que se genera en ese instante final favorece que la espuma termine de rellenar por completo la totalidad de la cavidad interna del molde y se obtenga una espuma con una superficie externa de mayor calidad (más lisa).

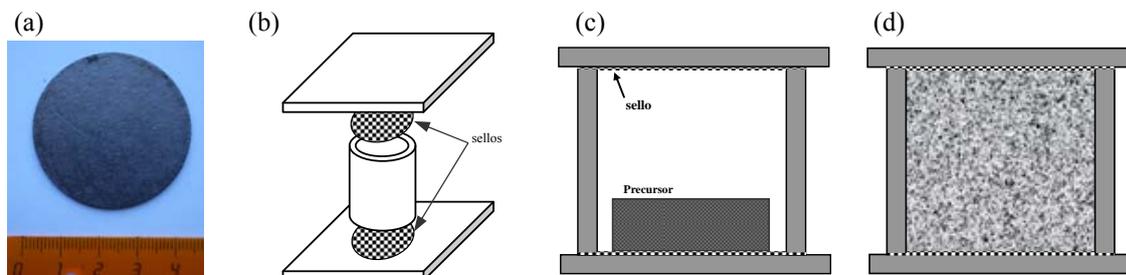


Fig. 3.7. Estrategia empleada para evitar pérdidas de material en la fabricación de las espumas. (a) aspecto de los sellos. (b) montaje. (c) aspecto del sistema de sellado. (d) aspecto interior cuando la espuma ha rellenado por completo el molde.



Obviamente, con este sistema no puede verse rebosar el metal, por lo que no se sabe a priori cuando la espuma ha rellenado el interior del molde. Para solventar este inconveniente, lo que se ha hecho ha sido llevar a cabo una serie de pruebas de espumado a modo de calibración. Para ello, previamente a cada tipo de estudio, se ha espumado material precursor, hasta tres veces, bajo las mismas condiciones (cantidad de material, tipo de molde y temperatura de horno) pero sin utilizar los sellos. Esto ha permitido determinar el tiempo promedio de rebose del material para cada configuración estudiada. A fin de asegurar un completo llenado y así evitar también el posible efecto de la colocación del material precursor en el molde, se ha elegido siempre un tiempo mayor de permanencia del molde en el interior del horno unos 30 segundos mayor que este valor promedio obtenido empíricamente.

Para poner de manifiesto la importancia del uso del sistema de sellado en el control de la densidad final de la espuma y también en la calidad de su estructura celular, en la figura 3.8 se muestra la apariencia de dos espumas de aluminio fabricadas siguiendo el procedimiento aquí descrito. En ambos casos, las condiciones de fabricación (cantidad de material precursor, temperatura de horno y tiempo de permanencia) han sido las mismas, tan solo variando el uso, o no, del sistema de sellado.

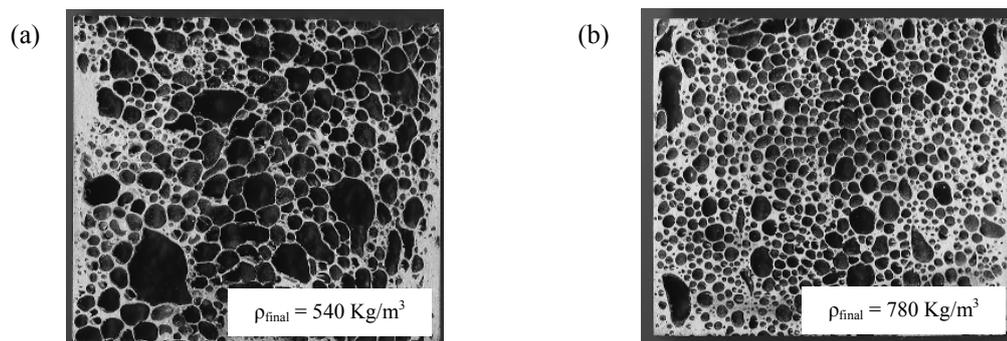


Fig. 3.8. Estrategia empleada para controlar la densidad de las espumas y evitar pérdidas. (a) espuma producida sin sellos (con pérdidas). (b) espuma producida con sellos. $\rho_{buscada} = 780 \text{ Kg/m}^3$.

La primera de las espumas (figura 3.8a) ha sido producida sin emplear sellos y por tanto ha sufrido una pérdida parcial de material durante el rebose, disminuyendo su densidad final respecto del valor esperado (-30%). Como consecuencia de este hecho, la estructura celular se ve empeorada, exhibiendo un tamaño de poro mayor y poca homogeneidad en la distribución del metal (densidad local). Por su parte, la espuma fabricada con el sistema de sellos (figura 3.8b) posee una densidad microscópica igual a la buscada, debido a la inexistencia de pérdidas durante el proceso. Además, la estructura celular muestra un aspecto mucho más homogéneo.

Por último cabe decir que este sistema sellos abre un nuevo abanico de posibilidades de estudio del proceso de fabricación de espumas en molde. Una de dichas posibilidades, que no



ha sido aún evaluada pero que se ha marcado como posible trabajo futuro (véase capítulo 9), sería la modificación (aumento) del tiempo de permanencia del molde en el horno. Ello permitiría, manteniendo la densidad de la muestra, llevar a cabo un estudio sistemático mucho más completo, en el cual se evaluase la estabilidad de la espuma durante el espumado en molde y su influencia sobre la estructura celular final.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Caracterización de materias primas y precursores

Antes de llevar a cabo la fabricación de las espumas de aluminio como tal (proceso de espumado) se consideró oportuno la determinación de las características principales tanto de los precursores que dan lugar a ellas, como de las materias primas que los constituyen (polvos metálicos, composite con partículas estabilizantes, agente espumante, etc.). En este apartado se presenta un resumen de todas las técnicas empleadas a tal fin.

3.3.1.1 Difracción Láser: Tamaño de partícula

La distribución de tamaños de partícula para el material en polvo empleado en la ruta pulvimetalúrgica (polvos metálicos y agente espumante, TiH_2), se ha determinado usando un analizador de tamaños de partícula Sympatec Helos/BR [19] (figura 3.9a), que esta diseñado para cumplir con las especificaciones de la norma ISO 13320 [20] ("*Particle size analysis - laser diffraction methods*"). El rango de medida del aparato, para la configuración utilizada (lente focal de 100 mm) ha sido de 0.9 - 180 μm .

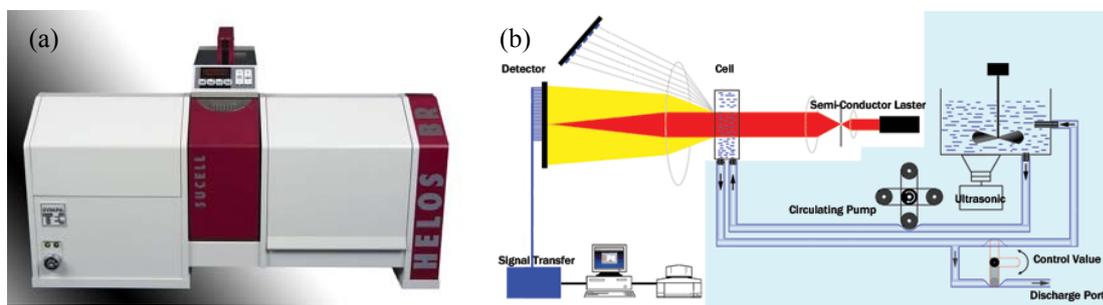


Fig. 3.9. (a) Analizador de tamaños de partícula Sympatec Helos/BR con unidad de dispersión Sympatec Sucell. (b) Diagrama de funcionamiento de la técnica de medida.

En la realización de estas medidas, las partículas son primero dispersadas en agua destilada con ayuda de una unidad de ultrasonidos Sympatec Sucell[21] (figura 3.9a), para



evitar la formación de aglomerados. Después, la suspensión pasa a través de dos vidrios plano-paralelos, de forma que se crea una fina capa que fluye entre ellos (figura 3.9b). Por medio de un haz láser (He-Ne, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) que se hace incidir sobre la suspensión, se generan unos patrones de difracción que son registrados por un detector colocado al otro extremo. Estos patrones de difracción son consecuencia directa de la interacción del haz láser con las partículas y, obviamente, su aspecto depende directamente del tamaño de las mismas. Es por ello que a través de un específico tratamiento matemático de la información registrada en el detector (modelo basado en la aproximación de Fraunhofer [22]), el software del equipo es capaz de obtener la distribución de tamaños de las partículas presentes en la suspensión.

3.3.1.2 Analizador de contenido de oxígeno

Otra de las características determinada sobre los polvos metálicos usados en la ruta PM a sido su contenido de oxígeno. Para ello se ha empleado un analizador (oxígeno/nitrógeno) HORIBA EMGA 620 W/C [23] (figura 3.10).

Este método de análisis esta basado en el proceso de reducción del oxígeno en la muestra, la liberación de productos gaseosos de la reacción y su detección selectiva. Para ello, entre 5 y 20 mg del material se introducen en una cápsula de níquel, que es posteriormente introducida en un crisol de grafito. Después el crisol es calentado en el interior del equipo hasta $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 segundos. A esa temperatura, el oxígeno en la muestra reacciona con el carbono del crisol y se forman compuestos CO_x (directamente relacionados con la cantidad de O presente en la muestra), que son detectados y cuantificados por medio de análisis de absorción de infrarrojos [24].



Fig. 3.10. Analizador oxígeno/nitrógeno HORIBA EMGA 620 W/C.



3.3.1.3 Termogravimetría (TG)

La descomposición del agente espumante en función de la temperatura se ha estudiado mediante un equipo de análisis térmico Metler Toledo, mod. 851e (figura 3.11), que permite el registro simultáneo de la señal TGA/SDTA. La caracterización por TG de este tipo de materiales ha de realizarse en atmósferas especiales, principalmente argón de alta pureza [25]. Esto se debe a la gran afinidad del Ti, tras su disociación del hidrógeno, por el oxígeno ambiental, lo cual tiende a generar óxidos (Ti-O) que podrían perturbar la medida.



Fig. 3.11. Equipo de termogravimetría Metler Toledo, mod. 851e.

Para los ensayos realizados en la tesis se han empleado entre 20 y 35 mg de material y crisoles de zafiro para su colocación en el horno del equipo. Antes de cada calentamiento, se ha llevado a cabo una purga inicial con el objetivo de eliminar el posible oxígeno atmosférico de la cavidad del horno. Para ello se han realizado varias evacuaciones del aire del interior del horno (utilizando una bomba de vacío) seguidas de un llenado con argón hasta alcanzar una ligera sobrepresión. Posteriormente se ha procedido al ensayo haciendo un barrido en temperatura hasta los 900 °C a un ritmo de 20 °C/min y todo ello bajo un flujo constante de argón a 150 ml/min.

3.3.1.4 Densimetría

La técnica de densimetría, como su propio nombre indica, se emplea para determinar la densidad ($\rho = \text{masa} / \text{volumen}$) del material o la pieza bajo estudio. Según el método que se utilice para determinar el volumen (ya que la masa se determina habitualmente mediante una balanza) se distinguen diversos procedimientos. A continuación se describen los empleados durante la presente Tesis.



Determinación geométrica:

Es el método más simple y directo y se emplea cuando la pieza a analizar tiene una geometría regular (prisma, cilindro, esfera, etc.). Consiste en la determinación de las dimensiones externas mediante un calibre, o pie de rey (figura 3.12a). Para muestras cilíndricas (geometría típica de los precursores y las espumas fabricadas) la densidad (ρ) se obtiene a partir de la expresión 3.1, donde m es la masa, Φ es el diámetro y h la altura.

$$\rho = \frac{4m}{\pi \Phi^2 h} \quad (3.1)$$

Determinación por principio de Arquímedes:

Se trata de un procedimiento que se emplea principalmente cuando la muestra presenta una geometría irregular o cuyas dimensiones son difícilmente medibles con precisión. Está basado en el empuje vertical que experimenta todo cuerpo sumergido en un fluido, y que se sabe es proporcional al volumen sumergido (Principio de Arquímedes). En la realización de las medidas experimentales se ha empleado una balanza Mettler, mod. AT261 Delta Range, dotada de un kit de medida de densidad por método de Arquímedes (figura 3.12b). La densidad en este caso se obtiene a partir de la expresión 3.2, donde A y B corresponden respectivamente a los valores de pesada de la muestra en aire ($\rho_{air} \sim 1.2 \text{ Kg/m}^3$) y líquido auxiliar (agua destilada), cuya densidad en función de la temperatura $\rho_o(T)$ viene tabulada en la documentación del equipo.

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_o(T) - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad (3.2)$$

Determinación mediante picnometría de gases:

Este procedimiento se ha usado para determinar el volumen de los polvos metálicos dada la dificultad de obtenerlo por los otros dos métodos anteriores, debido a su especial tamaño y morfología (como se verá más adelante en el capítulo 4). Para la caracterización se ha empleado un picnómetro de gases de la marca Micrometric, mod. Accupyc 1340, funcionando con helio de alta pureza (figura 3.12c). La descripción del equipo y su manejo se exponen de forma más detallada en la sección 3.3.3.3.

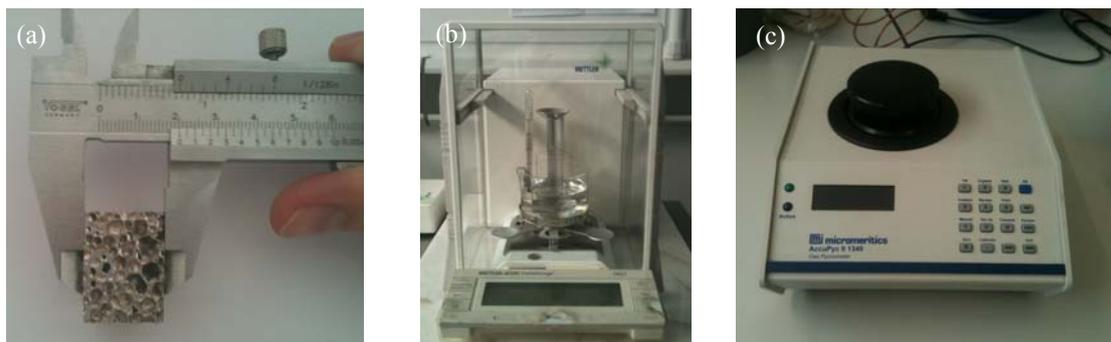


Fig. 3.12. Instrumentos empleados en la determinación del volumen y densidad de las muestras estudiadas. (a) Pie de rey (b) balanza Mettler, mod. AT261, dotada de un kit de medida de densidad por método de Arquímedes (c) Picnómetro Accucyc 1340 (Micromeritics).

3.3.1.5 Preparación metalográfica

Como paso previo a la caracterización de la microestructura tanto de los precursores como de las espumas con ellos producidas, las piezas bajo estudio han sido sometidas a una previa preparación metalográfica [26]. Los pasos concretos seguidos se describen a continuación y pueden verse además en la figura 3.13:

- a) Corte: usando un equipo de precisión Buelher Mod. Isomet 1000 [27].
- b) Montaje: en resina acrílica (Metafix-20, Struers [28]) o epoxi (Specifix-20, Struers) según se trabaje con material precursor o con espuma de aluminio. En el caso de las espumas también se emplea un sistema de vacío Epovac (Struers), que garantiza un montaje más eficaz de las piezas.
- c) Esmerilado y pulido: usando papel de lija de tamaños P320 a P1200 para el esmerilado y paños de pulido y abrasivos con diamante (3 μm , DP-Suspension A, Struers) y alúmina (1 μm , AP-A Suspension, struers) para el pulido.
- d) Ataque químico: introduciendo durante 10-15 segundos la muestra pulida en una disolución de 1%NaOH (1g-NaOH/100ml-H₂O) y lavando posteriormente en agua destilada.

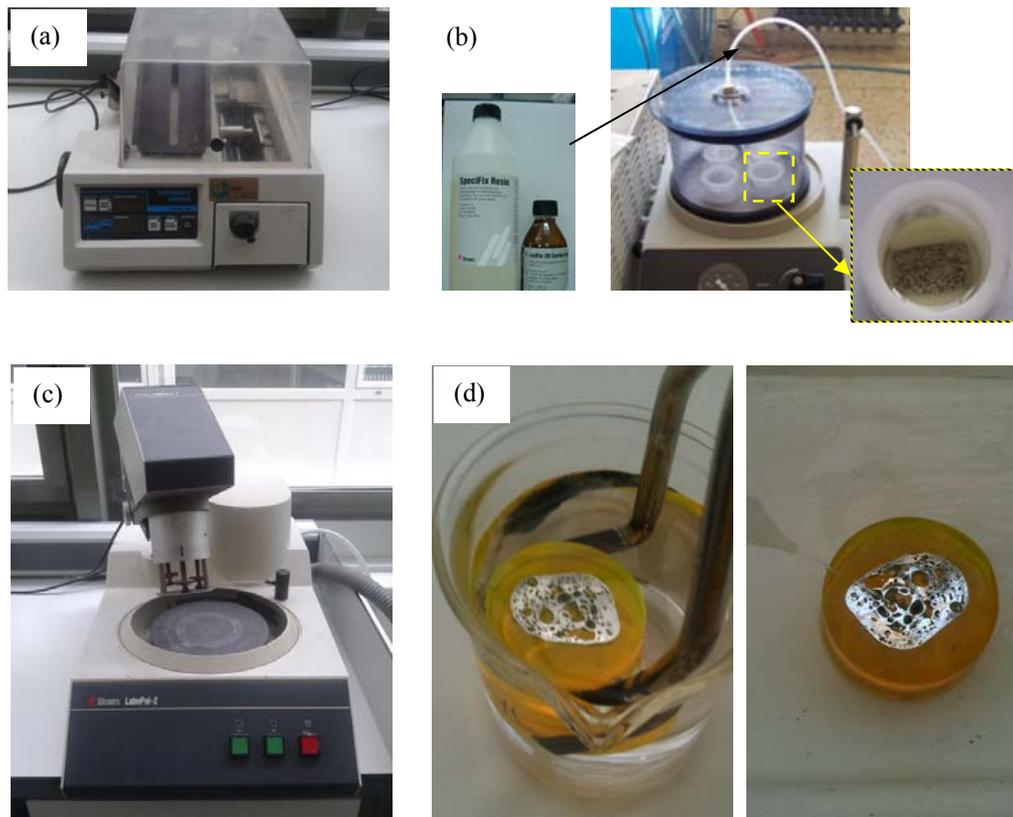


Fig. 3.13. Pasos seguidos en la preparación metalográfica. (a) Corte. (b) Montaje en resina epoxi de una espuma de aluminio. (c) Esmerilado y pulido. (d) ataque químico.

3.3.1.6 Microscopía

La microestructura de los materiales estudiados durante la Tesis se ha caracterizado haciendo uso de dos técnicas diferentes, en función del material y tipo de análisis realizado.

Por un lado se ha empleado un microscopio óptico Leica, mod. DM 2500 (figura 3.14a). Este equipo se ha usado fundamentalmente para analizar, de forma cualitativa, para obtener micrografías, entre 5 y 100 aumentos, tanto de los precursores como de la matriz metálica de las espumas fabricadas a partir de ellos.

Por otro lado, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (o técnica SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*) para obtener información complementaria a mayores aumentos. En concreto durante el desarrollo de la Tesis se han empleado dos microscopios electrónicos de barrido.

El primero de ellos, de la marca Jeol, mod. JSM-820 (figura 3.14b), se encuentra en el propio laboratorio CellMat de la Universidad de Valladolid. Con este equipo se ha evaluado



la distribución de componentes y defectos de la superficie de las paredes celulares en las espumas. El equipo lleva incorporado un módulo de análisis por espectroscopía de rayos X basada en energía dispersada (EDX, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*), de Bruker, mod. Quantax 200 [29], que se ha usado para caracterizar además la composición química de las materias primas (polvos metálicos).

El segundo de los microscopios electrónicos empleados se encuentra en los laboratorios de la Universidad de Nottingham y se ha utilizado durante una de las estancias realizadas durante la Tesis (tabla 1.4). Se trata de un microscopio SEM Philips XL30 [30] (figura 3.14c). El equipo se ha empleado principalmente para evaluar, mediante la técnica de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD, del inglés *Electron BackScatter Diffraction* [31]), la orientación cristalográfica preferente (o textura) de los precursores fabricados por la ruta pulvimetalúrgica. Los resultados obtenidos con esta técnica han servido como complemento a las medidas de textura llevadas a cabo por medio de la difracción de rayos X que se explica en la siguiente subsección.

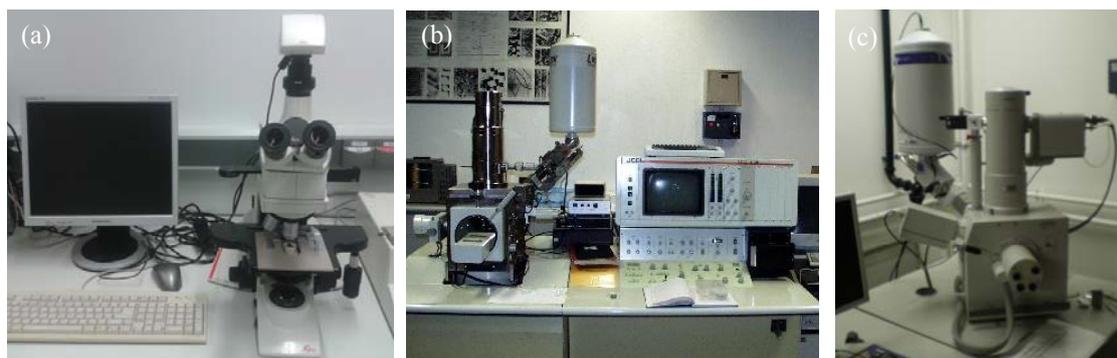


Fig. 3.14. Microscopios empleados durante la Tesis. (a) Leica mod. DM 2500. (b) SEM Jeol, mod. JSM-820 (c) SEM Philips XL30.

3.3.1.7 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los polvos empleados en la ruta PM, así como la de los precursores con ellas fabricados, se ha caracterizado mediante un difractómetro de la marca Bruker, mod. D8 Discover (figura 3.15). Se ha trabajado usando la radiación K_{α} del ánodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y los patrones de difracción (Intensidad frente al ángulo) se han medido para ángulos -2θ hasta 70° , en pasos de 0.02° (figura 3.16a).



Fig. 3.15. Difractómetro de rayos X Bruker, D8 Discover.

Con este difractómetro se ha podido evaluar también el grado de orientación cristalográfica (o textura) de los precursores. Para ello el equipo está equipado con un goniómetro de doble ángulo que permite inclinar (ángulo α ; normalmente hasta 70° en medidas en reflexión como las aquí realizadas) y girar (ángulo δ ; giro completo de 360°) la muestra respecto a la posición de difracción (2θ), algo esencial en este tipo de medidas (figura 3.16b). Mediante este procedimiento se han obtenido las denominadas figuras de polos, que son la representación, en proyección estereográfica, de la intensidad de difracción al variar los ángulos α y δ [32, 33]. Para materiales sin textura (isótropos, cristalográficamente hablando) las figuras de polo presentan un perfil ‘homogéneo’ y concéntrico (figura 3.16c). Sin embargo, cuando en el material existe una cierta textura, las figuras de polo presentan un aspecto característico (figura 3.16d), con regiones de mayor densidad de intensidad.

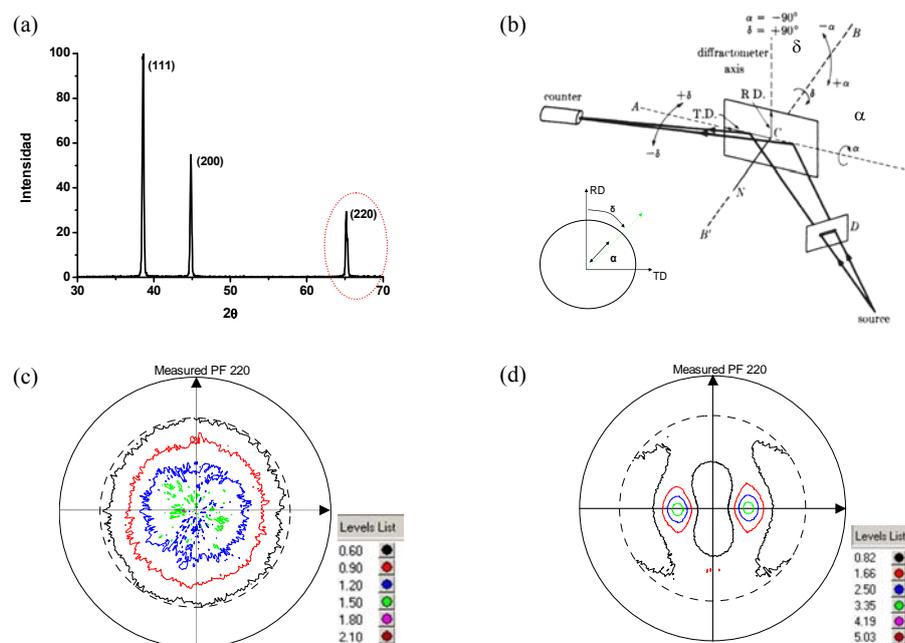


Fig. 3.16. (a) Patrón de difracción convencional de una muestra de Aluminio. (b) esquema del proceso de medida con el goniómetro de doble ángulo. Figuras de polos del pico (220) para una pieza de Aluminio (c) material sin textura y (d) material con textura.



3.3.1.8 Microdureza

La respuesta mecánica de la microestructura de los precursores, se ha evaluado mediante un microdurómetro Carl Zeiss, mod. MHO IB (figura 3.17a). El equipo consta de un microscopio convencional, el cual lleva incorporado un cabezal indentador con una punta de diamante (marcado en la fotografía). La forma de la punta de diamante varía en función del tipo de ensayo de microdureza que se desee realizar. En concreto, durante la Tesis se ha empleado una punta con forma de pirámide de base cuadrada (figura 3.17b), gracias al cual se ha determinado la microdureza Vickers.

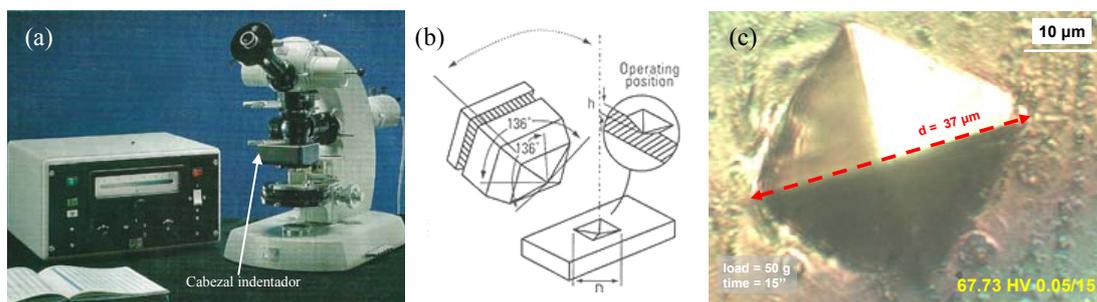


Fig. 3.17. (a) Microdurómetro Carl Zeiss, mod. MHO IB. (b) esquema de la punta indentadora. (c) ejemplo de indentación y medida en una espuma de aluminio.

La preparación previa de las probetas de ensayo se ha realizado siguiendo el protocolo descrito en el apartado 3.3.1.5 (preparación metalográfica), ya que la superficie a analizar ha de estar completamente lisa y las marcas ser visibles con el sistema óptico del equipo.

Las indentaciones en los precursores se han realizado de acuerdo a la norma ASTM E384-11 [34], aplicando una carga, P , de 0.2 Kgf ($\sim 2\text{N}$) durante 15 s (HV 0.2/15). Después, el tamaño de la huella, d (μm), ha sido medido (figura 3.17c) y el valor de la microdureza Vickers calculado de acuerdo a la expresión 3.3 (donde P va en gf y d en μm). Para compensar la típica dispersión de este tipo de medidas, se han realizado al menos 5 medidas en cada región de muestra estudiada.

$$HV \approx 1854 \frac{P}{d^2} \quad (3.3)$$

En el caso de la caracterización de las espumas mediante esta técnica, se ha seguido el mismo procedimiento, aunque con una salvedad. Al ser muy finas las paredes celulares de las espumas (del orden de 100–200 μm), para que las medidas de microdureza sean representativas, las indentaciones han que ser de un tamaño bastante menor y localizadas en las regiones centrales de la pared celular. Por ese motivo, en el análisis de la matriz metálica de las espumas se han utilizado cargas de indentación bastante menores, del orden de 10 a 50 gf ($\sim 0.01\text{--}0.05\text{N}$).



3.3.2 Caracterización in-situ del proceso de espumado

El estudio de la evolución del material precursor durante el proceso de espumado puede dividirse principalmente en dos tipos: estudios ex-situ y estudios in-situ.

Los estudios ex-situ se caracterizan por evaluar la evolución de la espuma a partir del análisis de un grupo de muestras sólidas fabricadas bajo unas condiciones ligeramente diferentes (normalmente distinto tiempo de espumado). Debido a su simplicidad y buenos resultados obtenidos, esta metodología ha sido, y sigue siendo, empleada en la gran mayoría de estudios sobre espumas de aluminio [5, 7]. Sin embargo, a pesar de su utilidad, el método ex-situ presenta un par de inconvenientes claros. Por un lado, no permite la evaluación directa de la evolución de cada una de las características de la espuma, sino que esto se hace de manera indirecta a través de la observación de la estructura final (sólida) una vez que la muestra ha sido enfriada. En ese sentido, no solo el crecimiento, sino también el efecto de la solidificación sobre la estructura celular es lo que se caracteriza mediante este método. Por otro lado, al aplicar este método se asume fielmente que el espumado se realiza de manera reproducible entre las distintas muestras empleadas, algo que no siempre ocurre debido a fenómenos dinámicos poco predecibles, a priori, como pueden ser el drenaje y la coalescencia, o incluso eventuales inhomogeneidades en el material precursor, que deriven en una distinta nucleación y crecimiento de los poros.

Los estudios denominados in-situ se caracterizan por seguir la evolución de los materiales durante todo el proceso, adquiriendo información del mismo a intervalos previamente fijados. Entre las técnicas in-situ más conocidas en el estudio de las espumas cabe destacar la expandometría mecánica [5], la expandometría óptica [35, 36], la termografía [17] y la radioscopia [37].

En la presente Tesis se han empleado dos de ellas. En concreto se han usado la expandometría óptica (sección 3.3.2.1) y la radioscopia de rayos X (sección 3.3.2.2). Así mismo también, en el caso de espumas fabricadas en molde (sección 3.2.2) se han llevado a cabo unas medidas de temperatura en el interior, con el fin de evaluar los cambios de temperatura en la muestra durante el proceso de espumado y enfriamiento. La metodología de esta técnica se detalla en la sección 3.3.2.3.

3.3.2.1 Expandometría óptica

El primero de los dispositivos utilizados para la monitorización del crecimiento de los precursores durante su espumado libre (es decir, sin molde) es el denominado *expandómetro óptico* (figura 3.18).

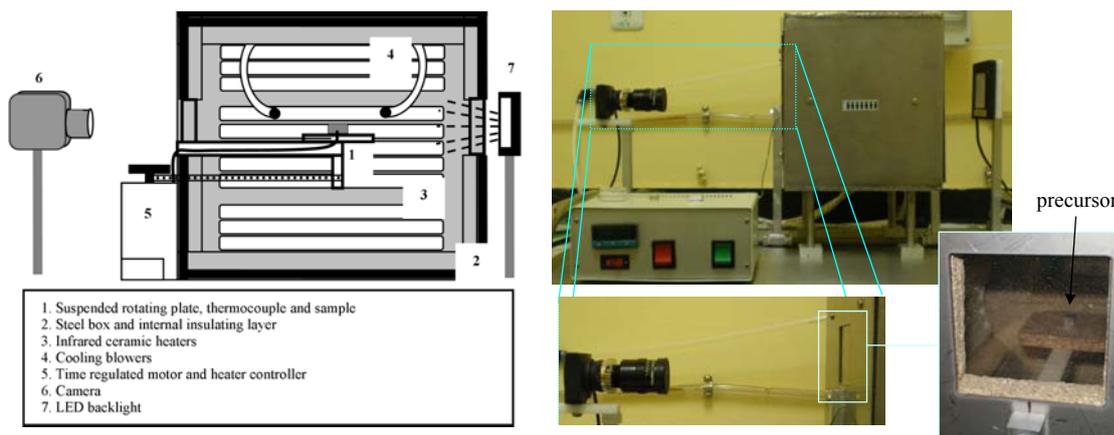


Fig. 3.18. Expandómetro óptico empleado para monitorizar el espumado de los precursores.

El dispositivo ha sido diseñado en el propio laboratorio CellMat y ha sido ya utilizado en varios trabajos previos a esta Tesis, en los que ha probado su eficiencia [35, 36]. Consta de un horno de forma cúbica (20x20x20 cm³), que tiene cuatro calefactores infrarrojos (de 500W cada uno) dispuestos simétricamente en su interior, así como varias tomas de aire para poder ajustar el enfriamiento a voluntad. Esta configuración permite realizar ensayos de calentamiento bajo unas condiciones similares a las registradas durante el proceso de espumado en molde usando el sistema descrito en la sección 3.2.2 (ritmos de calentamiento ajustables entre 0.5 y 2 K/s). El horno consta además de dos ventanas, situadas en extremos opuestos, una de ellas enfrentada a una backlight LED y la otra enfrentada a una cámara, de forma que se puede monitorizar la evolución del precursor durante el espumado.

El ensayo de expandometría óptica se lleva a cabo colocando una pieza del precursor a estudiar en la parte central del horno. Las dimensiones típicas de las probetas ensayadas con este dispositivo suelen oscilar entre 8x8x4 y 10x10x5 mm³ (base cuadrada y altura de menor magnitud, a fin de evitar que la espuma ruede durante la expansión). El plato central sobre el que se coloca la muestra está acoplado a un sistema que lo hace girar 90° alternadamente y de manera sincronizada, de forma que en cada rotación de ±90° se expone hacia las ventanas uno de los laterales de la muestra. Esto permite observar, a través de la ventana, la expansión en las tres direcciones.

Una vez cerrado el horno, se encienden los calefactores y comienza el calentamiento. La temperatura del horno es ajustada mediante un controlador PID externo CAL 3300, que toma la lectura de temperatura a través de un termopar colocado en el interior del horno (cerca de la zona central). Del mismo modo, otro termopar colocado en la base del plato giratorio permite registrar la temperatura de la muestra durante el ensayo.



La monitorización de la expansión se realiza mediante una cámara digital IDS mod. UI-1485LE-C, que incorpora una lente Kreuznach Xenoplan, mod. 2.8/50-0511, lo cual permite obtener imágenes con una resolución espacial de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$. La adquisición se realiza en escala de grises (8bits) y a un ritmo de una imagen por segundo (1Hz). Un sistema de iluminación LED Infaimon mod. INF-L-IBL-W 50/50, colocado frente a la ventana opuesta desde la que se enfoca con la cámara digital, proporciona un fondo brillante y homogéneo en las imágenes adquiridas (figura 3.19a), lo que facilita su posterior binarización (figura 3.19b) y análisis (cuantificación) mediante el programa ImageJ [38] (figura 3.19c).

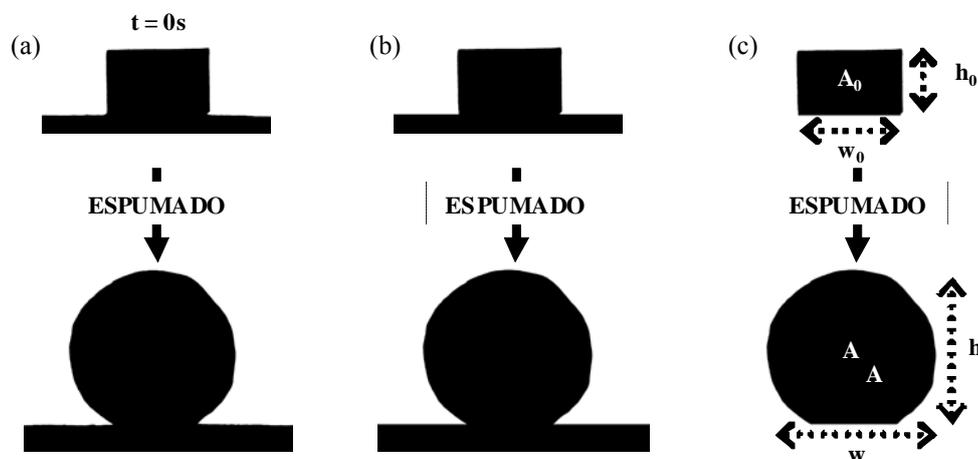


Fig. 3.19. Esquema de la metodología de análisis utilizada para la evaluación de las imágenes de expandometría óptica. (a) imagen original. (b) binarización. (c) análisis.

Los parámetros concretos de cada ensayo realizado, así como del protocolo de análisis de imagen empleado se presentan de forma más detallada en los trabajos adjuntos del capítulo 6.

3.3.2.2 Radioscopia de rayos X

A pesar de la efectividad de la técnica de expandometría óptica para registrar la expansión de los precursores en las tres direcciones espaciales, el dispositivo presenta la limitación de no permitir la observación del interior de la muestra durante el proceso. Para solventar este hecho, también se ha empleado la técnica de radioscopia de rayos X.

Los ensayos se llevaron a cabo, durante la estancia en la Universidad Técnica de Berlín (tabla 1.4), empleando el dispositivo experimental cuyo esquema se muestra en la figura 3.20a. Este sistema ha sido empleado en gran cantidad de estudios sobre espumas de



aluminio [37, 39, 40, 41], y aunque también permite la monitorización de la evolución externa del precursor, su uso en este sentido está menos extendido.

El dispositivo consta de plato calefactor (300 W) situado entre una fuente de rayos X y un detector (ambos de la marca Hamamatsu Photonics, Japan), sobre el que se coloca la probeta material precursor a estudiar (figura 3.20b). Las dimensiones de probeta típicamente empleadas son similares a las usadas en la expandometría óptica (sección 3.3.2.1), es decir, entre $8 \times 8 \times 4$ y $10 \times 10 \times 5$ mm³. El calentamiento se produce normalmente a un ritmo mucho mayor que en los ensayos de expandometría, normalmente entre 10 y 15 K/s. La temperatura se regula a través de un termopar colocado en el plato calefactor que manda la señal a un dispositivo externo de control.

Durante el proceso, el haz de rayos X atraviesa la muestra y la imagen de radioscopia es proyectada sobre el detector colocado al otro extremo (figura 3.20b). Esta imagen (figura 3.20c) es transferida posteriormente a un ordenador y evaluada mediante un software de análisis de imagen específico AXIM (*Analysis of X-ray Image sequences of Metallic foams* [37]) el cual está programado en base al software comercial PV-WAVE [42]. El ritmo de adquisición de las imágenes es ajustable a priori y normalmente se sitúa entre 0.5 y 2 Hz. Los detalles concretos acerca de los ensayos realizados y el proceso de análisis de las radioscopias se presentan de forma más detallada en el capítulo 6.

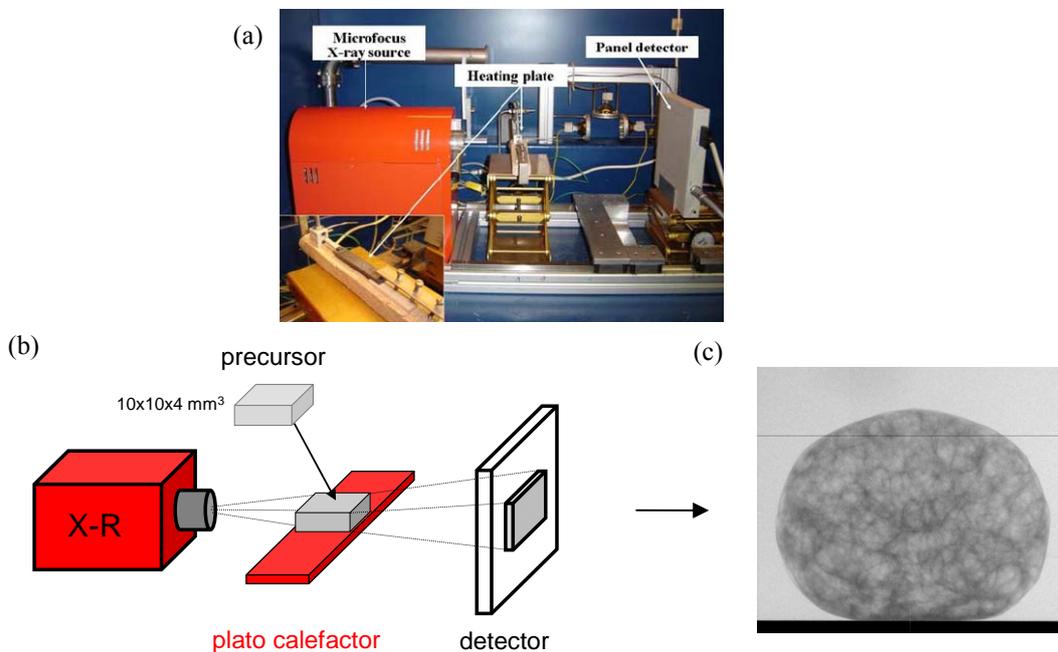


Fig. 3.20. Sistema de radioscopia empleado en la Tesis durante la estancia en la universidad de Berlín. (b) esquema de funcionamiento. (c) típica imagen de radioscopia de una espuma.



3.3.2.3 Registro de temperatura durante el espumado en molde

Aunque en las dos técnicas de monitorización in-situ, descritas anteriormente, se registra la temperatura de la muestra durante el espumado (normalmente temperatura en la base), también es cierto que cuando se incrementa el tamaño de la muestra las inhomogeneidades en temperatura aumentan considerablemente como para que la medida en un solo punto (en expandometría óptica o radioscopia) pueda considerarse representativa [40, 43]. Por ese motivo, también se han realizado algunos ensayos complementarios con el fin de registrar la temperatura del interior de la espuma durante su producción en molde cerrado (véanse resultados en el capítulo 7).

Para poder llevar a cabo este registro, se ha taladrado un agujero en la tapa superior del molde a través del cual se ha introducido un termopar hasta la posición central del molde (figura 3.21a). Dado que en algunos ensayos se enfrió el molde mediante inmersión en agua (capítulo 7) y de cara a evitar su introducción en la muestra también se ha empleado un sistema de sujeción y sellado por biconos (Swagelok) similar al empleado en conducción de gases. El sistema se ha enroscado en la tapa superior y se ha sellado además con adhesivo cerámico para evitar la entrada de agua a través del agujero en la tapa. Debido a su efectividad, este sistema también ha sido usado en la caracterización de los tratamientos térmicos de endurecimiento llevados a cabo sobre algunas de las espumas fabricadas (véase segundo trabajo adjunto en el capítulo 8).

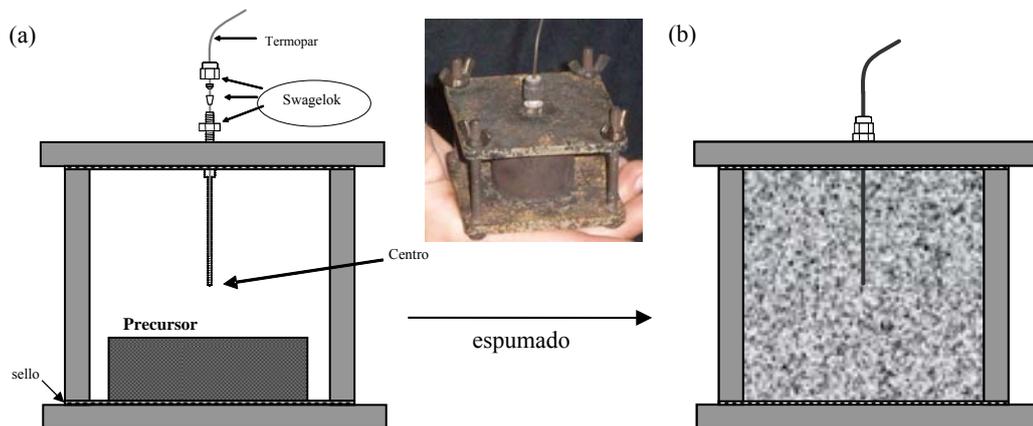


Fig. 3.21. Sistema usado para registrar la temperatura de la espuma durante la expansión y el enfriamiento en molde cerrado. (a) montaje (b) estado final.



3.3.3 Caracterización ex-situ (post-espumado)

Una vez fabricadas, las espumas de aluminio pueden ser sometidas a un variado número de ensayos o técnicas de caracterización, a fin de determinar tanto su estructura como sus propiedades. Aparte del uso de algunas de las técnicas descritas en el apartado 3.2 de este capítulo, como la densimetría, la microscopía óptica/SEM y la microdureza Vickers, las espumas de aluminio fabricadas también han sido caracterizadas mediante las técnicas que se describen a continuación.

3.3.3.1 Corte: análisis 2D

El corte directo es sin duda la manera más sencilla y rápida que se tiene para caracterizar la estructura celular de las espumas fabricadas. Para ello se ha empleado el equipo de precisión (Isomet) mencionado en la sección 3.3.1.5 (preparación metalográfica). Obviamente el corte ha de realizarse con mayor cuidado que en el caso de los precursores, a fin de evitar producir daños en la fina estructura celular de las muestras.

Tras el corte la pieza la nueva cara expuesta (figura 3.22a) ha sido rociada con spray negro mate, asegurando que el fondo de los poros quede bien oscurecido (figura 3.22b). Una vez seca la pintura, se ha pulido levemente la superficie expuesta utilizando un papel de lija de grafo fino (P600 o P1200). De ese modo se consigue retirar tan sólo la pintura de las paredes celulares, pero no del fondo de los poros (figura 3.22c). Un posterior escaneado de la muestra (8 bits, 600 ppp) permite disponer de una imagen digital (figura 3.22d) de la estructura celular que puede ser analizada usando el software ImageJ, de forma similar a como se hace en la expandometría óptica (figura 3.19). El alto contraste entre el fondo de los poros y las paredes celulares facilita la binarización de la imagen (distinción digital entre poro y pared, figura 3.22e) y con ello el análisis cuantitativo de la estructura (figura 3.22f). Entre los parámetros principales que se pueden obtener con este método cabe destacar el área de cada poro (A), su diámetro (Φ), circularidad o anisotropía de cada poro, etc.

Por otro lado, en algunos casos el corte de las espumas también se ha realizado para permitir la observación de la pared celular por medio de microscopía electrónica de barrido (sección 3.3.1.6) y para la caracterización de la matriz metálica por medio de ensayos de microdureza (sección 3.3.1.8). Obviamente en estos casos el proceso de pintado con el spray no se ha llevado a cabo.

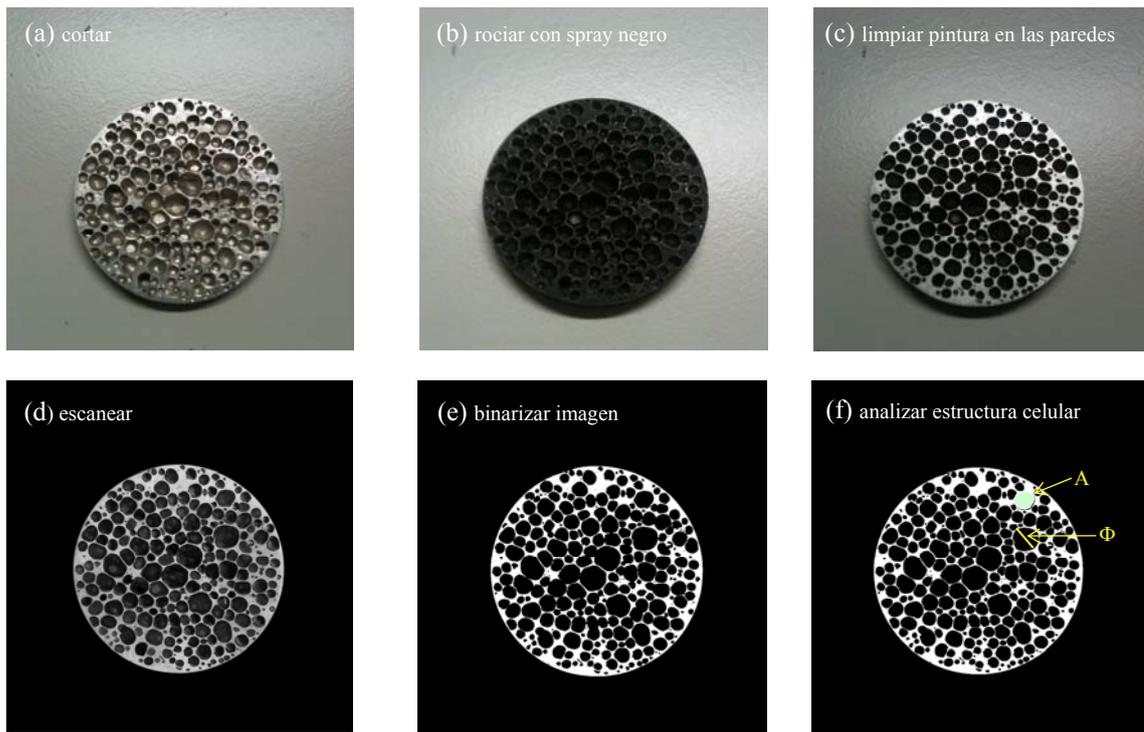


Fig. 3.22. Protocolo de preparación (a-c) y análisis de imagen 2D (d-f) de la estructura celular.

3.3.3.2 Tomografía de rayos X: análisis 3D

El método de caracterización descrito en el apartado anterior presenta el inconveniente de emplear una técnica destructiva, como es el corte. Debido a ello, también se ha empleado la técnica de tomografía de rayos X para estudiar la estructura celular de las espumas fabricadas. De este modo ha sido posible obtener información del interior de las muestras, sin alterarlas, y poder caracterizar posteriormente otras propiedades, como, por ejemplo, la respuesta mecánica bajo compresión.

El dispositivo empleado para la adquisición de las tomografías es similar al empleado en los ensayos de radioscopia (sección 3.3.2.2). La principal diferencia de esta técnica con un ensayo 'simple' de radioscopia reside en el hecho de que la muestra se coloca en este caso sobre una base giratoria (figura 3.23a). Esta base permite rotar controladamente la pieza bajo estudio, a intervalos constantes (pasos), hasta completar una vuelta completa (360°).

El procedimiento de medida consiste en ir girando la muestra y adquiriendo una radioscopia (proyección) en cada paso. Normalmente se suelen adquirir entre 500 y 1000 proyecciones en cada ensayo, dependiendo de las características del sistema y de la resolución que se requiera.

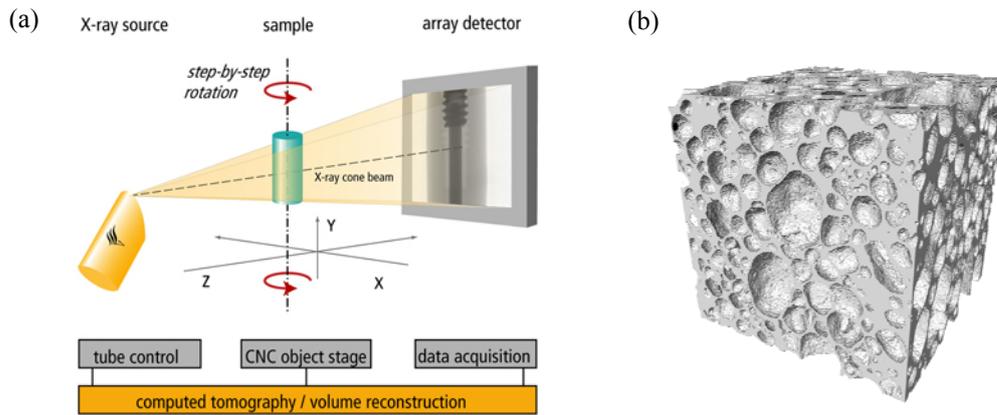


Fig. 3.23. (a) Esquema de funcionamiento del sistema de adquisición de las tomografías [44]. (b) ejemplo de una reconstrucción 3D de una espuma de aluminio.

Una vez adquiridas todas las proyecciones de radioscopia, se ha empleado el software comercial *Octopus* [45] para obtener los cortes que permiten visualizar después la reconstrucción 3D de la estructura celular (figura 3.23b). Finalmente la evaluación numérica de dicha información 3D se ha realizado usando distintos softwares de análisis de imagen tales como ImageJ [46], iMorph [47] y Morpho+ [48].

3.3.3.3 Picnometría

Como se ha indicado en el capítulo 2, una de las principales distinciones que se hace en los materiales celulares es su separación entre espumas de celda cerrada y espumas de celda abierta. Sin embargo, las denominadas espumas de celda cerrada habitualmente presentan cierto contenido de celdas ‘abiertas’, fundamentalmente debido a la presencia de defectos y/o microcracks en las paredes de los poros, algo que afecta significativamente a sus propiedades. Por ello, parte de la caracterización estructural de las espumas realizada durante la Tesis ha tenido como fin el determinar dicho contenido de celda abierta. A tal fin se ha empleado la técnica de picnometría.

La picnometría es una técnica que proporciona el valor del volumen externo de la muestra problema. El valor medido por picnometría será siempre igual al determinado geoméricamente (si la espuma es completamente de celda cerrada) o menor (en caso de que la espuma este parcial o totalmente interconectada). El valor mínimo que se puede registrar para cada espuma es el correspondiente al volumen de sólido del material ($V\rho_r$, según la expresión 2.2). El valor numérico del contenido de celda abierta, C , se puede calcular a través de la expresión 3.4 [49], donde V_{ext} es el volumen externo geométrico, V_{pvc} el volumen medido con el picnómetro y ρ_r la densidad relativa de la espuma.



$$C = \frac{V_{ext} - V_{pyc}}{V_{ext}(1 - \rho_r)} \quad (3.4)$$

Durante el desarrollo de la Tesis se han empleado dos picnómetros diferentes, que usan métodos distintos con el que determinar el volumen ‘real’ de las espumas (V_{pyc}).

El primero de ellos ha sido un picnómetro Eijkelkamp, mod. 08.60 [50] (figura 3.24a). Se trata de un equipo que hace un leve vacío sobre la cavidad en la que se encuentra la muestra bajo estudio. El vacío se logra al hacer bajar una cámara con mercurio (3) hasta la posición inferior (1), provocando la caída de otra columna de mercurio (tubo (6) sobre la escala graduada (7) en la figura 3.24a), debido al efecto de vasos comunicantes, y con ello la succión del aire en la cámara de la muestra (13). Como consecuencia de ese vacío, la columna de mercurio en el tubo (6) no desciende hasta el mismo nivel que la cámara desplazada manualmente hasta la posición inferior (1). En ese sentido, cuanto mas grande es el volumen de la muestra introducida en la cámara (13), menor es el aire que queda en ella tras cerrarla. Ello produce que al bajar la cámara (3) se genere un mayor vacío, y por tanto que la columna de mercurio en el tubo (6) quede a más altura. El valor V_{pyc} empleando este equipo se obtiene directamente de la lectura de la escala (7), previamente calibrada.

El otro equipo usado ha sido un picnómetro de gases de la marca Micromeritics, mod. Accupyc 1340 [51] (figura 3.24b). En este caso el dispositivo funciona aplicando sobrepresión (P_1) sobre la cámara en la que se encuentra la muestra y conectando después dicha cámara a otra auxiliar que se encuentra a presión atmosférica (P_{atm}). Al conectar ambas cámaras, la presión en ellas tiende a igualarse hasta alcanzar un valor P_2 (sobrepresión). Con esos dos datos, se calcula el valor de volumen de picnometría V_{pyc} a partir de la expresión 3.5, donde V_c y V_a corresponden a los volúmenes (conocidos) de las cámaras de muestra y auxiliar.

$$V_{pyc} = V_c - \frac{V_a}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3.5)$$

En los trabajos adjuntos en el capítulo 7 se ofrece una descripción más detallada del uso de cada equipo y de los resultados obtenidos.

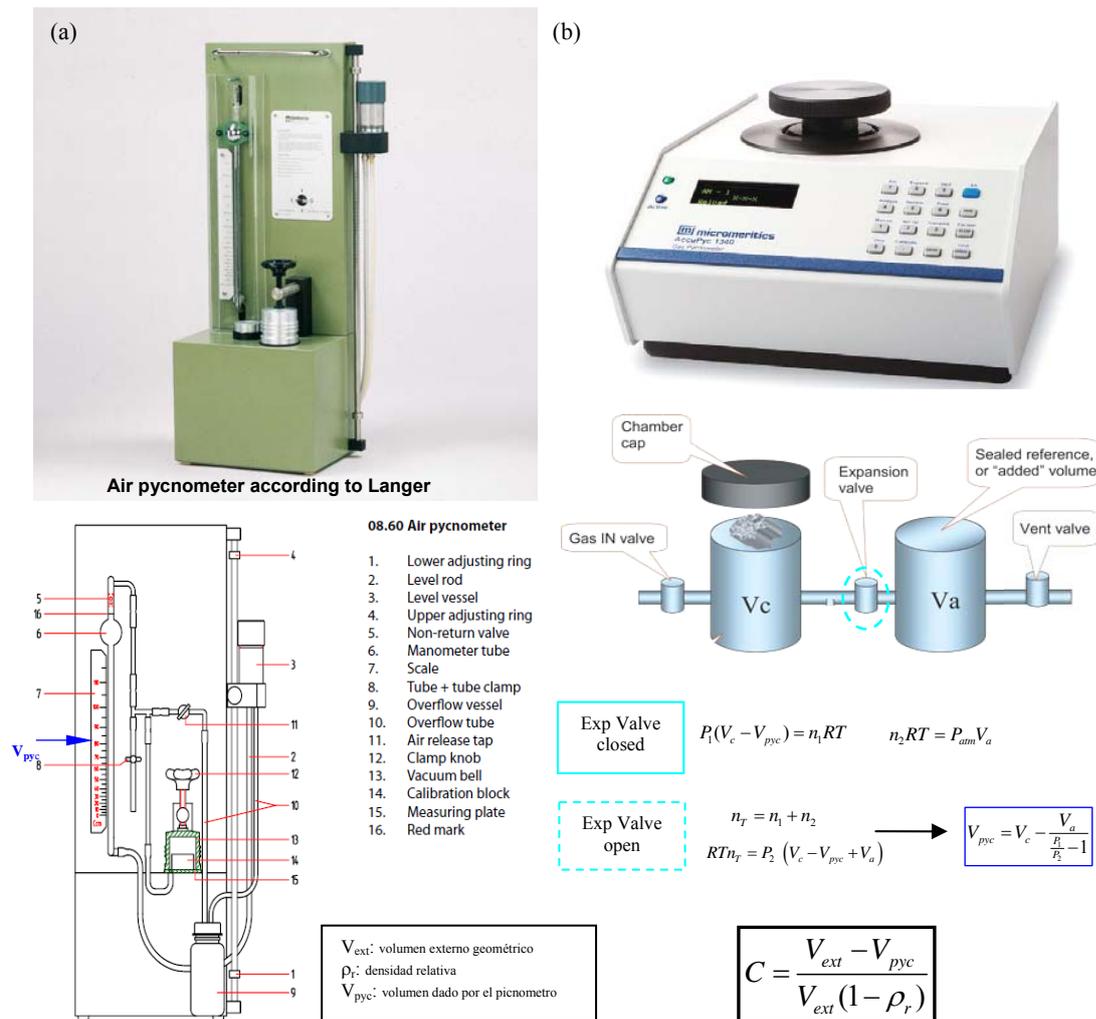


Fig. 3.24. Fotografía y esquema del interior de los dos picnómetros utilizados durante la Tesis. (a) Eijkelkamp, mod 08.60. (b) AccuPyc 1340 (micrometric®). Se ha incluido la expresión para el cálculo del contenido de celda abierta de acuerdo a la norma ASTM [49].

3.3.3.4 Compresión uniaxial

La determinación de la respuesta mecánica de las espumas fabricadas se ha llevado a cabo empleado una máquina de ensayos universales Instron, mod. 5.500R6025 (figura 3.25a).

La caracterización realizada en la tesis ha consistido en ensayos de compresión uniaxial. La velocidad de ensayo se ajustó en cada caso a $h/10$ mm/min (siendo h la altura de la muestra), de acuerdo a la norma Japonesa de ensayos de compresión sobre metales porosos [52]. La deformación nominal máxima alcanzada ha sido del 75% en todos los casos.

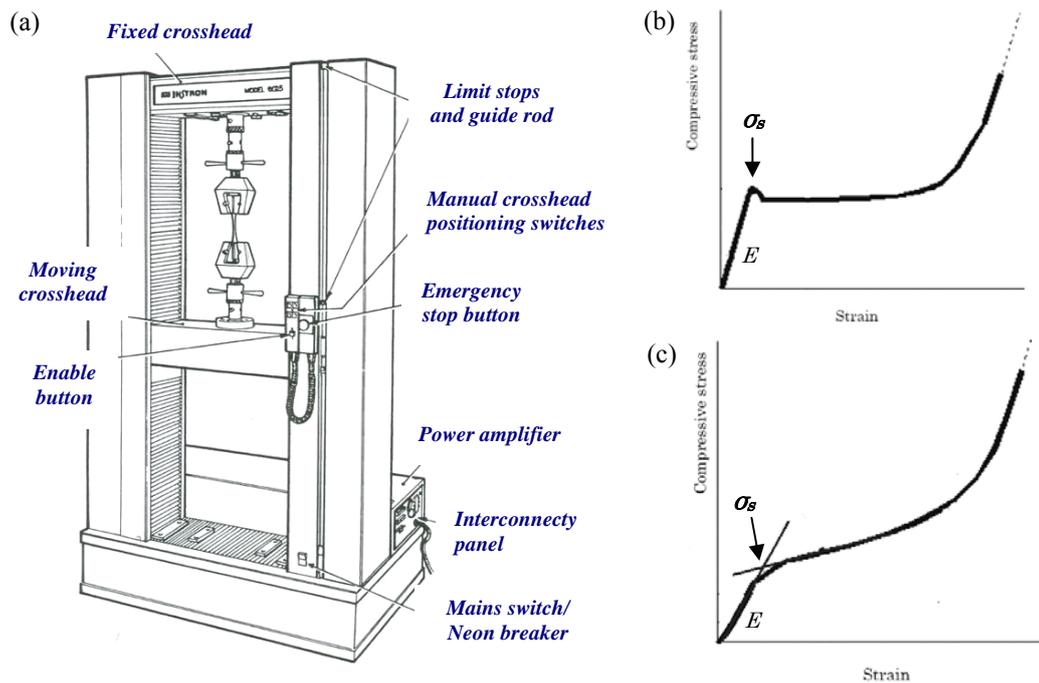


Fig. 3.25. (a) Esquema de la maquina Instron, Mod. 5.500R6025, utilizada en la Tesis. (b-c) Ejemplos de diagramas esfuerzo–deformación y parámetros analizables [52].

De las curvas esfuerzo–deformación (σ – ϵ) obtenidas (figura 3.25b) es posible extraer una serie de parámetros mecánicos. Entre ellos cabe destacar el módulo de Young (E), que se corresponde con la pendiente en la zona lineal inicial y el esfuerzo de colapso (σ_s), que se corresponde en general con el valor del primer máximo local en la curva σ – ϵ tras la zona lineal. En aquellos casos en los que no ha sido posible identificar un máximo local el valor del esfuerzo de colapso (figura 3.25c), este se ha calculado por extrapolación (prolongación) de la tendencia en la zona lineal y la tendencia en la zona post-colapso (región de Plateau).

3.3.3.5 Modelizado y predicción por simulación

Por último, es importante destacar que toda la caracterización realizada sobre las espumas no tendría utilidad práctica si después no se utilizase esta información para establecer modelos (teóricos o empíricos) para predecir el comportamiento de la espuma.

Con el fin de aprovechar todo el conocimiento sobre espumas de aluminio adquirido tanto en el desarrollo de la Tesis como en trabajos previos realizados en el grupo CellMat, se ha empleado una técnica complementaria de análisis por simulación basada en el método de los elementos finitos [53].



El principio en el que se fundamenta el Método de los Elementos Finitos (o FEM, del inglés *Finite Element Method*) para estudiar el comportamiento de los materiales consiste en la reducción del problema físico real, con infinitos grados de libertad (medio continuo), en un problema en el que intervenga un número finito de variables. Esto se logra mediante la división del dominio (objeto), sobre el que están definidas las ecuaciones que describen el problema, en una serie de subdominios denominados “elementos finitos” (véase figura 3.26).

Los puntos de unión entre los distintos elementos, en los que queda dividido el dominio, se conocen como “nodos”, y es sobre estos nodos sobre los que se resuelven las ecuaciones del problema siguiendo las reglas de los sistemas discretos. De este modo las incógnitas del problema dejan de ser funciones matemáticas y pasan a ser los valores de dichas funciones en los nodos. El conocimiento de lo que sucede en cualquier otro punto de la muestra se obtiene después mediante la interpolación de los valores conocidos en los nodos más próximos. Entre todos los programas de análisis por elementos finitos disponibles en el mercado se optó por *COMSOL Multiphysics* [54], trabajando en conjunto con *Matlab* [55] para la obtención de los resultados numéricos. Los resultados de la aplicación de esta técnica a problemas concretos se recogen en el capítulo 8 de la presente memoria.

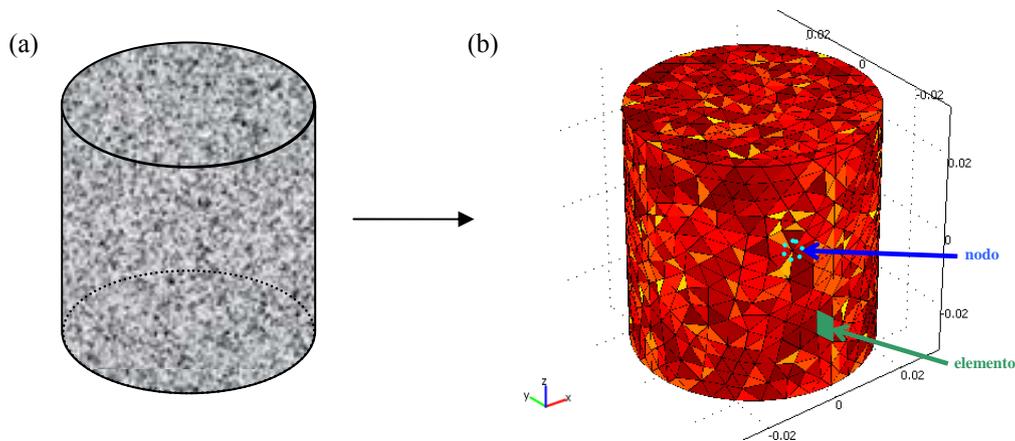


Fig. 3.26. Ejemplo de aplicación del método de los elementos finitos para el análisis de un material de forma cilíndrica. (a) material original continuo, (b) material dividido en un número finito de elementos.



3.4 Bibliografía

- [1] J. Banhart. *Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams*. Progress in Materials Science 46, 559–632 (2001).
- [2] J. East, I. Maxwell, US patent No.4552520 (1985) “Continuous extrusion of metals”.
- [3] <http://www.ecka-granules.com/de/produkte/alulightr/>
- [4] <http://www.dowcorning.com>
- [5] I. Duarte, J. Banhart. *A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure*. Acta Materialia 48, 2349–2362 (2000).
- [6] A.R. Kennedy. *Effect of compaction density on foamability of Al-TiH₂ powder compacts*. Powder Metallurgy 45(1), 75–79 (2002).
- [7] S.W. Youn, C.G. Kang. *The effect of process parameters on cell morphology in cellular aluminium alloy fabricated by powder compression and the induction heating process*. Proceeding of Institute of Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture 217(2), 201–211 (2003).
- [8] L. Bonaccorsi, E. Proverbio. *Powder compactation effect on foaming behavior of uniaxial pressed PM precursors*. Advanced Engineering Materials 8(9), 864–869 (2006).
- [9] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *The Effect of Compaction Method on the Expansion and Stability of Aluminium Foams*. Advanced Engineering Materials 8, 810–815 (2006).
- [10] H.M. Helwig, S. Hiller, F. Garcia-Moreno, J. Banhart. *Influence of compaction conditions on the foamability of AlSi8Mg4 alloy*. Metallurgical and Material Transactions B 40, 755–767 (2009).
- [11] M.C. Flemings, in: 6th Intern. Conf. Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Eds. G.L. Chiarmetta, M. Rosso, 11–14 (2000).
- [12] J. Weise, H. Stanzick, J. Banhart. *Semi-solid processing of complex-shaped foamable material*, in: “Cellular Metals: Manufacture, Properties and Applications”, Editors: J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen, MIT-Verlag, Berlin, pp. 169–174 (2003).
- [13] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP Process : Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors*. Advanced Engineering Materials 2(4), 175–178 (2000).
- [14] http://www.fosec.es/es/downloads/Brochures/DYCOTE_e_final.pdf
- [15] A. Kennedy. *Aspects of the reproducibility of mechanical properties in Al based foams*. Journal of Materials Science 39, 3085–3088 (2004).
- [16] E. Solorzano, M.A. Rodriguez-Perez, F. Garcia-Moreno, N. Babcsan, and J. Banhart. *Aluminium foaming monitored by far-infrared thermography: temperature gradients and bubble rupture*. In Porous metals and metallic foams, L.P. Lefebvre, J. Banhart, and D. Dunand, eds., DEStech Pub., Pennsylvania, USA, 2008, pp. 79-82.
- [17] E. Solórzano, F. García-Moreno, N. Babcsán, J. Banhart. *Thermographic Monitoring of Aluminium Foaming Process*. Journal of Nondestructive Evaluation 28(3), 141–148 (2009).
- [18] http://www.klinger.co.uk/assets/files/graphite_psm-as.pdf
- [19] <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/HELOS.html>
- [20] *Particle size analysis: laser diffraction methods* (ISO 13320:2009).
- [21] <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/SUCCELL.html>
- [22] <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>
- [23] <http://www.horiba.com/>
- [24] W. Gruner. *Determination of oxygen in oxides by carrier gas hot extraction analysis with simultaneous COX detection*. Journal of Analytical Chemistry 365, 597–603 (1999).
- [25] A.R. Kennedy, V.H. Lopez. *The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH₂ foaming-agent powder*. Materials Science and Engineering A 357, 258–263 (2003).



- [26] F. A. Calvo. *Metalografía práctica*. Alambra, Madrid (1972).
- [27] <http://www.buehler.com/equipment/sectioning-equipment/precision-diamond-wafering-saws/isomet-1000-precision-saw>
- [28] <http://www.struers.com>
- [29] http://www.edinetwork.net/w8/tuweb/imagenes/w/252/1_Bro_quantax_8p_sp_rev1_lowres.pdf
- [30] <http://www.nottingham.ac.uk/engineering-rg/materialsmechanicsandstructures/amrg/facilities.aspx>
- [31] <http://www.ebsd.com/>
- [32] B.D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [33] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallographic_texture/index.php
- [34] ASTM E384-11e1. *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*: <http://www.astm.org/Standards/E384.htm>
- [35] M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano, J.A. de Saja and F. García-Moreno, in: *Porous Metals and Metallic Foams*, L.P. Lefebvre, J. Banhart, D. Dunand, eds., DEStech, Pennsylvania, USA (2008), 75–78.
- [36] E. Solórzano, M. Antunes, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco, J.A. de Saja. *Optical Expandometry: A Technique to Analyze the Expansion Kinetics of Chemically Blown Thermoplastic Foams*. *J Appl Polym Sci*, 125, 1059–1067 (2012).
- [37] F. García-Moreno, M. Fromme, J. Banhart. *Real-time X-ray radioscopy on metallic foams using a compact micro-focus source*. *Advanced Engineering Materials* 6, 416–420 (2004).
- [38] Image Processing and Analysis in Java (ImageJ): <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [39] F. García-Moreno, N Babcsan, J. Banhart. *X-ray radioscopy of liquid metal foams: influence of heating profile, atmosphere and pressure*. *Colloids and Surfaces A* 263, 290–294 (2005).
- [40] M. Mukherjee, *Evolution of Metal Foams during Solidification*. Tesis Doctoral, Universidad de Berlin (2009).
- [41] C. Jimenez. *Characterization and modification of powders used to make aluminium-based metal foams*. Tesis Doctoral, Universidad de Berlin (2009).
- [42] PV-WAVE: <http://www.roguewave.com/products/pv-wave-family.aspx>
- [43] H.M. Helwig and J. Banhart. *Heat distribution during metal foaming*, in: "Cellular Metals: Manufacture, Properties and Applications", Editors: J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen, MIT-Verlag, Berlin, 165–168 (2003).
- [44] http://www.phoenix-xray.com/en/company/technology/principles_of_operation/principle_060.html
- [45] http://www.octopusreconstruction.com/en/software/octopus_software
- [46] Image Processing and Analysis in Java (ImageJ): <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [47] iMorph 3D image analysis software: <http://imorph.sourceforge.net/>
- [48] Morpho+ 3D image analysis software: <http://www.ugct.ugent.be/software.php>
- [49] ASTM D6226-05: *Standard Test Method for Open-Cell Content of Rigid Cellular Plastics*.
- [50] <http://www.eijkelkamp.com/>
- [51] <http://www.micromeritics.com/product-showcase/accupyc-ii-1340.aspx>
- [52] *Method for compressive test of porous metals*. Japanese Standards Association (JIS-H-7902).
- [53] Holman, J.P. *Heat Transfer*. McGraw-Hill: New York, USA (1989).
- [54] <http://www.comsol.com/>
- [55] <http://www.mathworks.es/>



Capítulo 4

Caracterización de las materias primas





4.1 Introducción

La importancia de la caracterización de las materias primas antes del espumado es doble. Por un lado, permite comprobar los aspectos indicados por el proveedor en la ficha técnica y por otro ampliar dicha información con otras características más concretas del producto que pudieran ser útiles para el desarrollo de las investigaciones.

Es por ello que el presente capítulo de la memoria de Tesis está dedicado al análisis de las principales características de las materias primas con las que se han fabricado los precursores de espuma de aluminio empleados durante las investigaciones.

La presentación de los resultados se ha dividido en 3 partes. En la sección 4.2 se presenta la caracterización de los polvos metálicos empleados en la fabricación de precursores por la ruta pulvimetalúrgica (ruta PM). La sección 4.3 se centra en las características de los materiales empleados en la fabricación de los precursores siguiendo el método FORMGRIP. Por último, la sección 4.4 está dedicada al análisis del agente espumante utilizado en cada una de las dos rutas anteriormente mencionadas.

4.2 Materias primas en la ruta PM

Como se ha indicado en el capítulo 3 de la memoria (sección 3.2.1.1), en la Tesis se han considerado dos técnicas o métodos de fabricación de precursores por la ruta pulvimetalúrgica (o ruta PM): el compactado uniaxial en caliente (HUC, del inglés *Hot Uniaxial Compaction*) y la extrusión directa de polvos (E-S, del inglés *Extruded-Strips*).

En el caso de los precursores fabricados siguiendo el método HUC, materiales producidos en el propio laboratorio de la Universidad de Valladolid, los polvos metálicos y el agente espumante empleados han sido adquiridos a empresas especializadas en su producción. En concreto se solicitaron los polvos metálicos a Ecka Granulates [1] y Wacker Chemie GmbH [2] y el agente espumante (TiH_2 en polvo) a la empresa GfE [3]. En la tabla 4.1 se recogen las especificaciones técnicas, suministradas por cada fabricante, en el caso de los polvos metálicos.

Tabla 4.1. Especificaciones técnicas de los polvos usados en la producción de precursores HUC.

Material	Proveedor	Pureza (%)	Densidad (g/cm^3)	Tamaño (μm)
Al	Ecka Granulates	99.7	2.70	45-200 (*)
Si	Wacker Chemie GmbH	99.5	2.33	< 70
AlMg5	Ecka Granulates	> 99	2.63	45-200 (*)
AlSi10	Ecka Granulates	> 99	2.66	45-200 (*)

(*) material pasado por tamiz de 200 μm tras la fabricación



Se aprecia que la información suministrada (pureza, densidad y tamaño promedio de partícula) es útil pero a la vez escasa para poder entender su influencia posterior en la preparación de los precursores. Por ese motivo, en las siguientes subsecciones se presenta un estudio algo más detallado de las principales características de estos materiales, entre las que cabe destacar: la distribución de tamaños de partícula, su morfología y su estructura interna y/o composición. En la tabla 4.2 (al final de la sección) se ha incluido un resumen de los principales resultados obtenidos.

En el caso de los precursores producidos por extrusión directa, no se ha llegado a hacer una caracterización como tal de los polvos metálicos constituyentes. El motivo es que tan solo se dispuso de los materiales ya procesados (en forma de precursor) y no de las materias primas (polvos metálicos). El material fue suministrado por la compañía Alulight [4] en forma de barras de precursor producidas por extrusión directa de polvo (Método *Conform* [5]). Los resultados del estudio realizado sobre dichos precursores comerciales se puede encontrar en el capítulo 5 de la presente memoria de Tesis, junto con los correspondientes a la caracterización de los precursores HUC.

4.2.1 Tamaño de partícula

Sin duda el parámetro más importante de los polvos metálicos es su distribución de tamaños de partícula. En la industria pulvimetalúrgica esta característica puede afectar a la eficiencia en el grado de empaquetamiento de las partículas en la pieza final o, en otras palabras, al grado de densificación alcanzado [6]. En el caso de las espumas metálicas fabricadas por la ruta PM, se pueden encontrar varios los trabajos que evalúan el efecto del tamaño de partícula inicial en el espumado de los precursores y la calidad de la estructura celular final [7, 8, 9, 10, 11]. En todos ellos se comprueba como una correcta combinación de los tamaños de las partículas constituyentes es fundamental para obtener valores suficientes de densificación, así como un adecuado espumado y una calidad celular aceptable. En general es aconsejable que haya diversidad en los tamaños de partícula de los materiales constituyentes del precursor, de forma que los huecos entre las partículas de mayor tamaño sean ocupados fácilmente por las de tamaño inferior. Esto favorece tanto la densificación como la unión entre las partículas, al existir mayor superficie de contacto entre ellas.

La figura 4.1 muestra la distribución volumétrica de tamaños de partícula para cada tipo de polvo metálico. Se han representado además las curvas correspondientes al ajuste de los datos experimentales a una función tipo distribución *gaussiana*. La bondad del ajuste a este tipo de distribución es bastante elevada ($R^2 > 0.9$ en todos los casos).



Los polvos de Al (figura 4.1a) y AlSi10 (figura 4.1b) presentan una distribución de tamaños muy similar, con la mayoría de las partículas entre las 50 μm y las 160 μm ($\sim D_{90}$), aunque los valores son ligeramente inferiores en el caso de las partículas de AlSi10. Por su parte, los polvos de AlMg5 (figura 4.1c) y Si (figura 4.1d) muestran unos tamaños de partícula bastante menores, con alto porcentaje de partículas por debajo de las 45 μm . Los correspondientes valores D_{50} (mediana) para cada tipo de polvo se pueden encontrar en la tabla 4.2 al final de la sección.

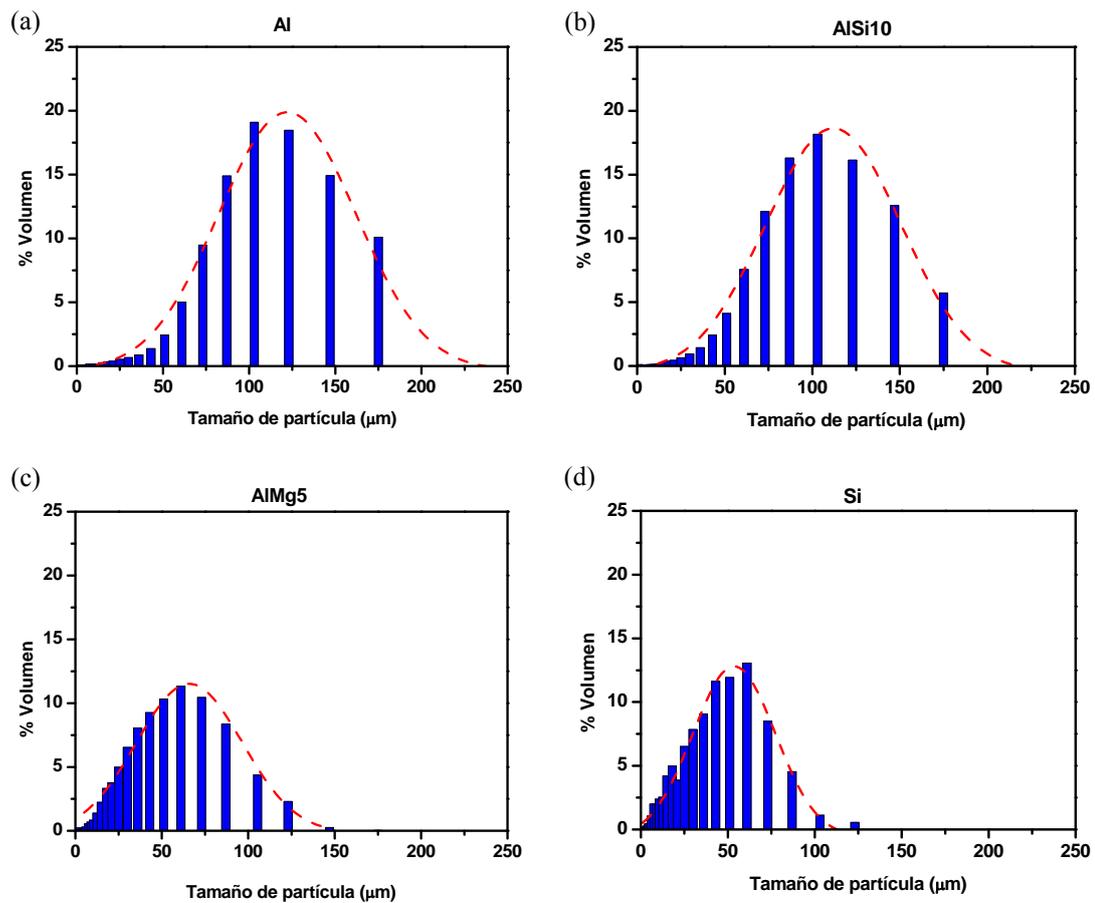


Fig. 4.1. Distribución volumétrica del tamaño de partícula para los polvos metálicos empleados en la producción de los precursores por compresión uniaxial: (a) Al, (b) AlSi10, (c) AlMg5, (d) Si.

4.2.2 Morfología

La morfología de los polvos metálicos empleados en la fabricación de los precursores siguiendo el método HUC se presenta en la figura 4.2.

Se puede observar como los polvos de Al (figura 4.2a) presentan una forma irregular, típica de polvos atomizados [12], y una superficie rugosa.



Similar aspecto muestran las partículas de polvo el material prealeado AlSi10 (figura 4.2b). Sin embargo estas últimas exhiben una superficie más lisa y redondeada, lo cual les confiere una menor superficie específica.

En lo referente a los otros polvos prealeados, las partículas de AlMg5 (figura 4.2c) presentan geometrías también irregulares, con mayor tendencia a las formas alargadas. La superficie de estas partículas se presenta también más lisa y redondeada que la de las partículas de aluminio puro. Su tamaño se confirma menor que el de los polvos de Al y AlSi10, tal y como se ha visto en la figura 4.1.

Por último, los polvos de Si (figura 4.2d) poseen también un menor tamaño y un aspecto más angular, derivado de su carácter frágil y del proceso de molienda empleado para su producción.

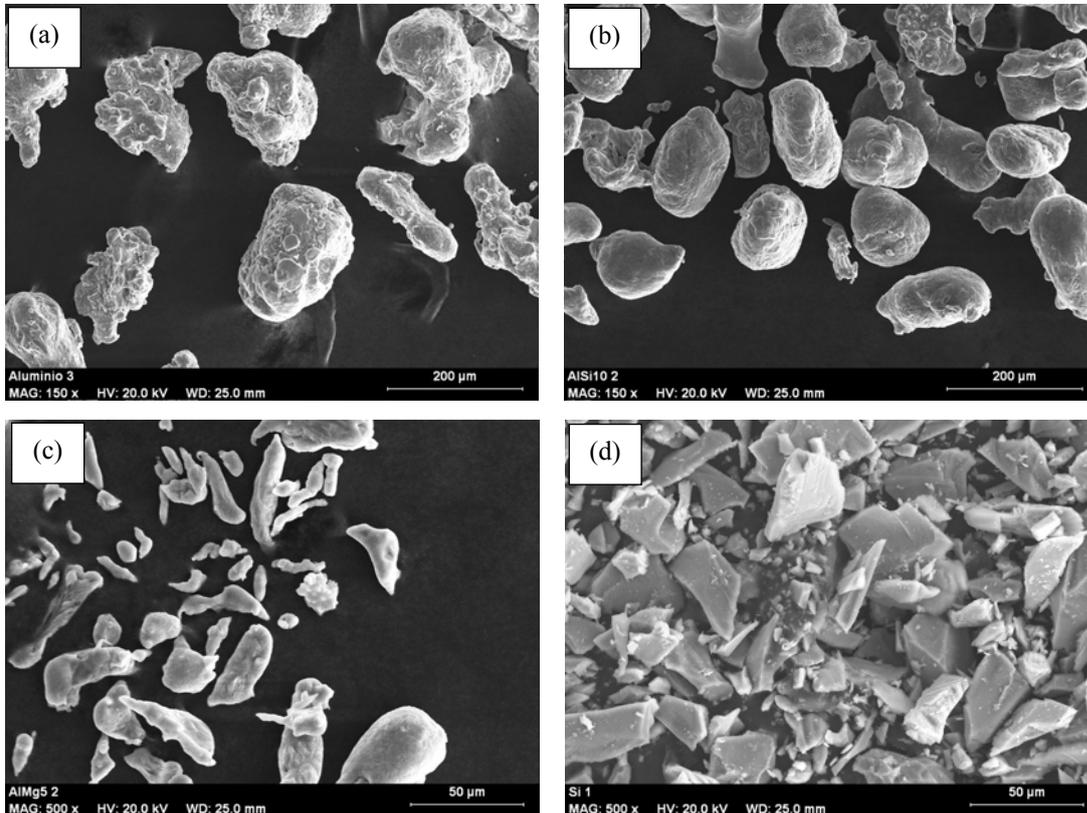


Fig. 4.2. Micrografías SEM de los polvos metálicos usados en la producción de precursores por compresión uniaxial en caliente (método HUC): (a) Al, (b) AlSi10, (c) AlMg5, (d) Si.

En vista de lo mencionado anteriormente se puede asegurar que las diferencias observadas en los tamaños de partícula y sobretodo en la morfología de los polvos van a resultar beneficiosas a la hora de fabricar los precursores. Por lo tanto es de esperar que se alcancen altas densificaciones y una adecuada unión metálica entre las partículas que permitan posteriormente un buen espumado.



4.2.3 Estructura y composición

La estructura cristalográfica de las partículas de polvo metálico empleadas durante la Tesis ha sido caracterizada mediante la técnica de difracción de rayos X (véase capítulo 3, sección 3.3.1.7).

La figura 4.3 muestra los patrones de difracción obtenidos para cada uno de los cuatro tipos de polvo metálico analizados. Las curvas I-2θ correspondientes a las partículas de Al y Si muestran los claros picos de difracción de estos elementos. El tipo de red en el que cristaliza cada uno de ellos es 'fcc' en el caso del Al y 'diamante' en el caso del Si.

El difractograma de los polvos prealeados de AlSi10 muestra una combinación de los picos de difracción de los elementos (fases) constituyentes. Obviamente, la intensidad relativa correspondiente a los picos del silicio es baja, al encontrarse éste en una proporción mucho menor que la del aluminio (10% de Si frente a 90% de Al).

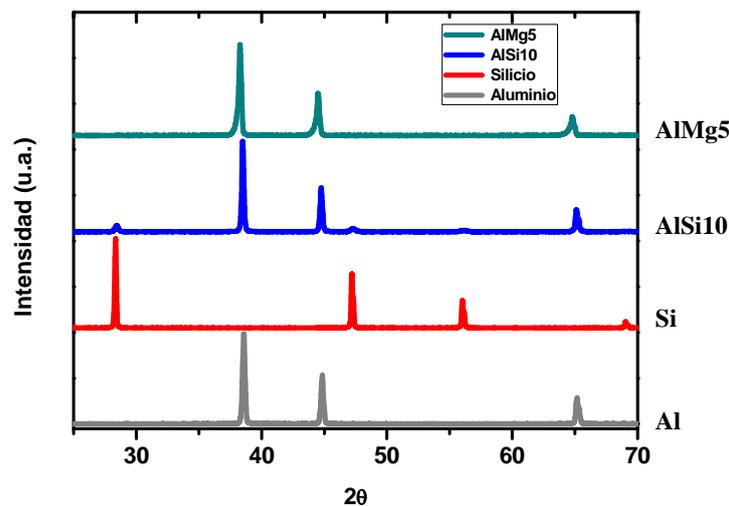


Fig. 4.3. Patrón de difracción de los polvos metálicos empleados en la fabricación de los precursores en la ruta PM (método HUC).

En el caso del material prealeado de AlMg5, en el difractograma tan sólo se observan los picos correspondientes a la fase Al_{fcc} . Esto sucede por la escasa proporción del Mg en el material y por el hecho de que parte del Mg (~2%) se encuentra en solución sólida en el Al y por tanto solo se registra una fase estructural. En ese sentido, la presencia de un elemento secundario en el material puede evaluarse si se observa más en detalle el desplazamiento de la posición de los picos hacia valores menores con respecto a las posiciones en el difractograma del aluminio puro. Este fenómeno es un claro indicador del aumento del parámetro de red por la presencia del elemento secundario en la fase principal (Mg en este caso).



Una inspección más cuantitativa de los resultados experimentales ha permitido determinar que este incremento del parámetro de red del aluminio va desde $a_{Al} = 4.039 \text{ \AA}$ (en el Al ‘puro’) hasta $a_{Al} = 4.066 \text{ \AA}$ (en el AlMg5), teniéndose por tanto un $\Delta a = + 0.67 \%$. También se ha encontrado un incremento del parámetro de red del aluminio para el caso del polvo de AlSi10, aunque en menor medida. En concreto se ha determinado un valore del parámetro de red de $a_{Al-(AlSi10)} = 4.047 \text{ \AA}$ ($\Delta a = + 0.20 \%$).

La composición de los polvos prealeados se ha determinado también mediante la técnica EDX. Los resultados se presentan en la figura 4.4. Se puede observar como efectivamente los materiales prealeados presentan una composición química similar a la indicada por el fabricante (tabla 4.2). La precisión del equipo de medida ($\sim 0.5\%$) no ha permitido cuantificar las posibles impurezas presentes en el material mediante esta técnica. No obstante, es asumible que se encuentran en una proporción baja, siempre inferior al 0.5%.

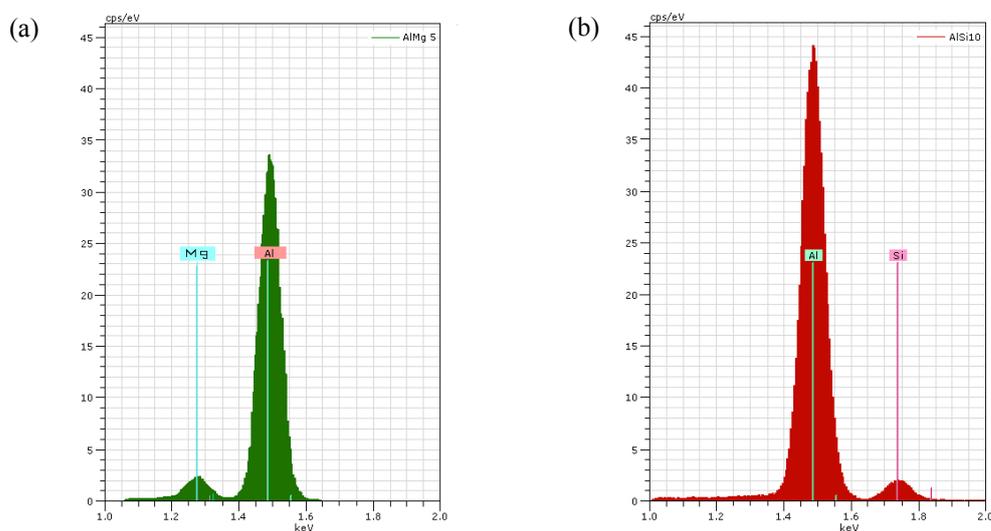


Fig. 4.4. Análisis EDX de los polvos metálicos: (a) AMg5, (b) AlSi10.

Por otro lado, en la caracterización de la composición de los polvos también se ha determinado experimentalmente el contenido de oxígeno (óxidos) presente en su superficie. Los valores obtenidos (tabla 4.2), aunque ligeramente menores, son del mismo orden que los mostrados en otros trabajos previos [13, 14, 15]. Además parecen coherentes con el aspecto (morfología) de las partículas observable en las micrografías SEM (figura 4.2). En ellas se ha comprobado que las partículas de Al muestran una superficie con mayor rugosidad, por lo que es lógico que presenten un mayor porcentaje de óxido que los polvos prealeados, cuya superficie tiene una apariencia más lisa. No obstante, es destacable que los valores obtenidos para los polvos prealeados sean mucho más bajos en comparación. Aunque no se tiene la certeza, por ser los parámetros de procesado una información confidencial de la empresa



productora, es posible que estos dos materiales hayan sido bien atomizados empleando gases de bajo poder oxidativo en lugar de aire. El objetivo habría sido mantener unos niveles bajos de óxido y asegurar así que las partículas aleadas, más duras que las de aluminio puro, sean más fácilmente deformables durante el posterior procesado en la ruta PM [16].

En ese sentido es importante recordar brevemente la importancia de este parámetro (% oxígeno) en el proceso de fabricación de la espuma. Como se acaba de mencionar, un contenido de óxido superficial bajo favorece el compactado del material precursor, ya que permite alcanzar mayores densificaciones y una mejor unión metálica entre las partículas [16]. Sin embargo, es sabido que el propio proceso de compactado puede afectar significativamente a la generación de óxidos en el material, pudiendo aumentar este valor hasta en un 0.5 % en algunos casos [17, 18]. Ello obliga a tener especial cuidado durante la fabricación de los precursores de cara a ajustar óptimamente los parámetros de trabajo (presión, temperatura, tiempo, etc.), con el fin de asegurar una alta densificación y una cohesión suficiente entre las partículas y con ello una adecuada expansión durante el espumado [19, 20]. Por otro lado, se sabe que estos óxidos favorecen la estabilización de las espumas fabricadas por la ruta pulvimetalúrgica [21, 22], por lo que siempre será deseable la presencia de cierta cantidad de este elemento. En ese sentido, se ha reportado como óptimo un contenido en óxidos en los polvos entre 0.3 y 0.6 % [23]. Valores inferiores resultan en una rápida expansión con alto colapso y valores superiores producen una expansión demasiado lenta y limitada, por lo que tampoco resultan en estructuras celulares de calidad aceptable.

4.2.4 Densidad

Por último, cabe decir que otra característica importante de los polvos metálicos es su densidad real, ya que es necesaria a la hora de evaluar el grado de densificación alcanzado tras la compactación. Aunque esta propiedad es suministrada por el fabricante (tabla 4.1) o se puede encontrar tabulada en la literatura, se ha considerado conveniente realizar las correspondientes medidas experimentales (mediante picnometría de gases; véase capítulo 3) a fin de obtener unos valores más realistas, que pudieran tener en cuenta las posibles impurezas en el material. Los resultados se han incluido en la tabla 4.2 junto con el resto de características presentadas a lo largo de esta sección.

Lógicamente, estos valores son prácticamente idénticos a los mostrados en la tabla 4.1. Las ligeras diferencias registradas están dentro del error en la medida del equipo (< 1 %), por lo que no ha sido posible evaluar con precisión el efecto de las impurezas o los óxidos en el valor de la densidad de los polvos. No obstante, dada su escasa proporción en la



composición, es de esperar que su influencia no sea significativa en el cálculo de la densificación final alcanzada tras el compactado.

Tabla 4.2. Características de los polvos metálicos usados en la fabricación de precursores HUC.

Material	Al	Si	AlMg5	AlSi10
Tamaño -D ₅₀ - (µm)	109.50	41.78	46.89	98.07
Morfología	irregular	angular	irregular, alargada	redondeada
Estructura cristalina	fcc	diamante	fcc _{Al}	Al _{fcc} + Si _{diamante}
Composición/pureza (EDX)	> 99.5 %	> 99.5 %	Mg ~ 4.7 ± 0.6 %	Si ~ 9.7 ± 0.8 %
% de Oxígeno	0.31 ± 0.03	0.22 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Densidad (g/cm ³)	2.71 ± 0.02	2.32 ± 0.01	2.61 ± 0.02	2.64 ± 0.01

4.3 Materias primas en la ruta FORMGRIP

Tal y como se ha mencionado en el capítulo 3 de la memoria (sección 3.2.1.1), en la preparación de los precursores siguiendo el método FORMGRIP [24], se ha empleado un material *composite* adquirido a la empresa Duralcan® [25]. En concreto se ha utilizado el *composite* comercial F3S20S. Además la preparación de los precursores FORMGRIP ha usado TiH₂ tratado térmicamente, cuyas características se presentan en la sección 4.4, y también un aditivo (Al-3B) cuyo propósito ha sido el actuar como refinador de grano en el material precursor. En las siguientes subsecciones se presentan de forma detallada los resultados de la caracterización llevada a cabo sobre el material F3S20S así como del refinador de grano.

4.3.1 Composite DURALCAN (F3S20S)

La composición del material F3S20S se presenta en la tabla 4.3. Se puede ver como esta compuesto por una aleación de aluminio (similar a la denominada A359 [26]) en la que hay presente un 20 vol.% de partículas de SiC (tamaño D₅₀ ~ 10 µm.). Por otro lado, en la tabla 4.4 se recoge un resumen de las principales propiedades de este material *composite* de acuerdo con la literatura.

A diferencia de lo que sucede en la ruta pulvimetalúrgica, en el caso de la ruta FORMGRIP, las materias primas son fundidas durante la preparación del material precursor. Por ese motivo, no es necesario realizar una caracterización tan detallada como la mostrada en la sección anterior para los polvos metálicos. No obstante, sí que es importante



analizar algunas de sus características principales, de cara a evaluar su posible influencia en los pasos posteriores del proceso, es decir, la preparación del material precursor como tal y el posterior espumado.

En concreto, la caracterización sobre este material se ha limitado a la determinación de su densidad y evaluación de la microestructura mediante SEM y EDX.

Tabla 4.3. Composición del material F3S20S (DURALCAN®) [27]

Elemento	Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Cu (%)	Ti (%)	otros (%)	Al	SiC (%vol.)
F3S.20S	8.50-9.50	0.45-0.65	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.10	resto	20

Tabla 4.4. Principales características del material compuesto F3S20S [28].

Propiedad	Valor
Densidad	2.77 g/cm ³
Módulo de elasticidad	98.6 GPa
Esfuerzo de fluencia a tracción	359 MPa
Esfuerzo de fluencia a compresión	338 MPa
Deformación de fluencia	0.40 %
Dureza	77 HRB
Coefficiente de dilatación térmica (20 °C)	20.7 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Coefficiente de conductividad térmica (20 °C)	144 W/(m K)

Para la determinación de la densidad se han cortando varias probetas (de tamaño aproximado 10 x 10 x 10 mm³) sobre las que se ha aplicado el método de Arquímedes (sección 3.3.1.4). El resultado de las medidas ha sido un valor promedio de $\rho = 2.764 \pm 0.005$ g/cm³, el cual es similar al mostrado en la Tabla 4.4 y además posee una escasa desviación, lo que da cuenta de la alta homogeneidad del material comercial.

En lo que respecta a la microestructura del material F3S20S, en la figura 4.5 se muestran algunas imágenes SEM obtenidas a distintos aumentos (x150, x300 y x500). En ellas se aprecia a primera vista la matriz de aluminio (fondo de las imágenes) y sobre ella las partículas de SiC (regiones más claras). Se ve además que las partículas de SiC, de un tamaño promedio en torno a las 10 μ m, tienden a formar aglomerados y a localizarse en los bordes de grano, cuyo tamaño es mucho mayor, en promedio, que el de las partículas de SiC.

Esta distribución se debe principalmente al reducido tamaño de las partículas de SiC y la dificultad que eso añade a su dispersión en el metal (elevada viscosidad del fundido) [29]. Como se ha mencionado antes, la preparación del precursor FORMGRIP involucra la fusión



del material compuesto, por lo que esta distribución inicial del SiC no debería afectar sustancialmente al proceso de preparación del material precursor. No obstante, dada la escasa duración de la etapa de mezclado del agente espumante (~ 70s) y la tendencia natural de las partículas de SiC a aglomerarse, podría suceder que el material precursor final sí presentase un cierto grado de inhomogeneidad en la distribución de sus componentes secundarios (SiC y TiH₂). Esto es algo mencionado previamente por otros autores [24, 30] y que se discute más en detalle en el capítulo 5 de esta memoria (figura 5.10 y figura 5.12).

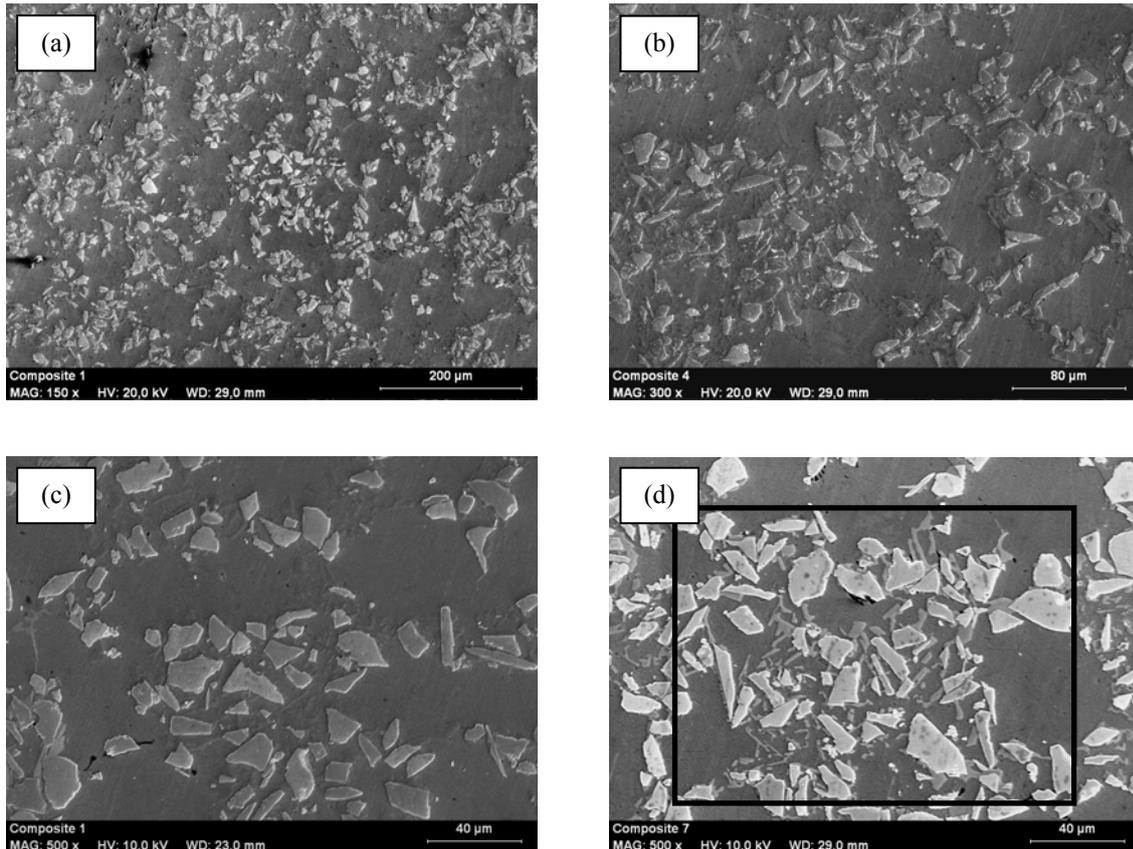


Fig. 4.5. Micrografías SEM del composite F3S20S usado en la producción de los precursores FORMGRIP.

En cuanto a distribución de componentes en la microestructura de la matriz metálica, comparando la figura 4.5c con la figura 4.5d (las obtenidas a mayor magnificación) se aprecia que las distintas fases tampoco aparecen distribuidas de una manera homogénea. De cara a evaluar la composición de estas fases se han llevado a cabo también medidas de EDX sobre la región enmarcada en la figura 4.5d. Los resultados de dicho análisis (*mappings* EDX) se muestran en la figura 4.6, donde se ha representado de forma separada la distribución de cada constituyente de la matriz para una mejor apreciación.

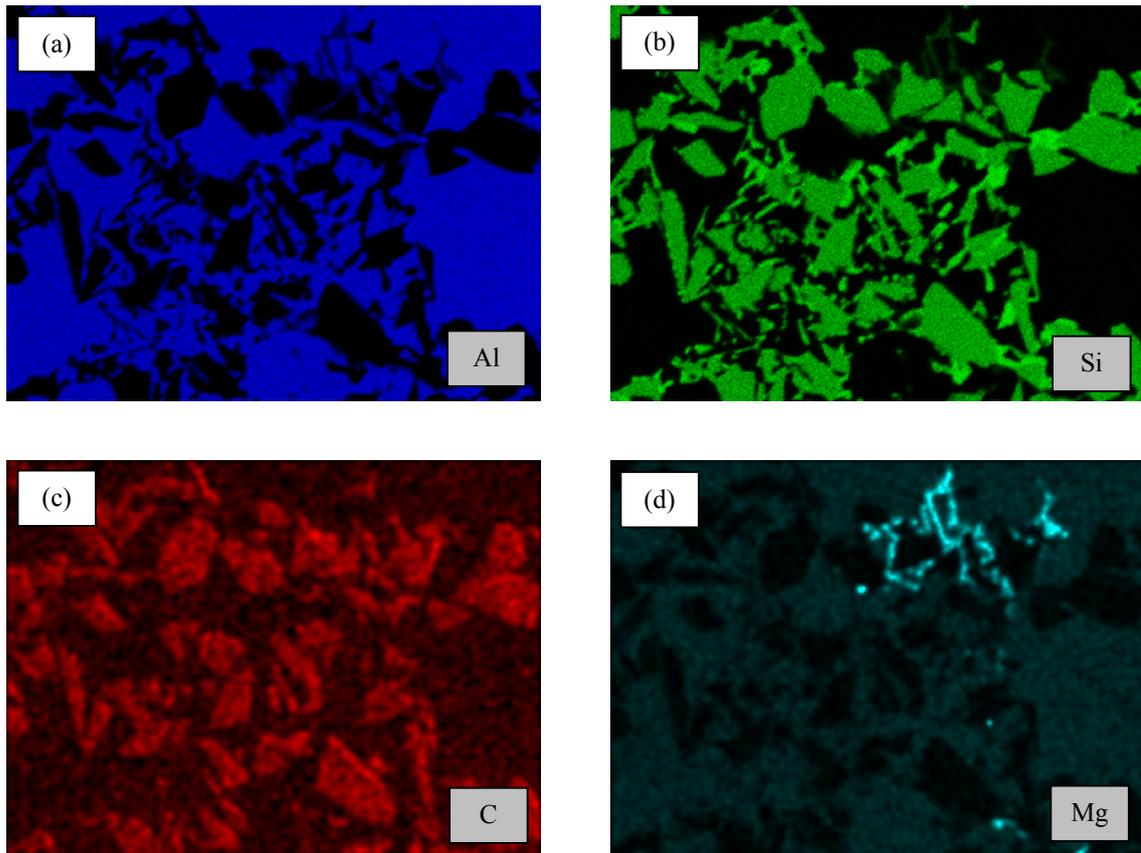


Fig. 4.6. Análisis EDX del material composite F3S20S. (a) Al, (b) Si, (c) C (SiC), (d) Mg.

Como era de esperar, el Al se encuentra ocupando la mayor parte de la matriz (figura 4.6a). El Si (figura 4.6b) se encuentra localizado principalmente en forma de SiC, correspondiendo a las regiones que concuerdan con las coloreadas en la figura 4.6c para el C, pero también se registra Si distribuido en la matriz de Al, en los bordes de grano. Por su parte, el Mg se aprecia distribuido también en dos fases bien diferenciadas. Por un lado se observa repartido de una manera homogénea en el Al (fondo claro en la figura 4.6d coincidente prácticamente con el mapa de color de la figura 4.6a) en una proporción estimada en 0.58%. Por otro lado, el Mg se encuentra más localizado (regiones azul intenso en la figura 4.6d) en algunas regiones de la matriz, en la interfase entre el Al y algunas partículas de SiC. Un análisis concreto de esta fase ha indicado que se trata de Mg_2Si , algo que puede apreciarse cualitativamente también la figura 4.6b (tono débil para el Si)



4.3.2 Refinador de grano (AIB3)

Como se ve en las imágenes de microscopía SEM del material F3S20S (figura 4.5) las partículas de SiC tienden a aglomerarse en las fronteras de grano de la matriz, siendo este un fenómeno con alta probabilidad de ocurrir también en el material precursor (como se muestra en el capítulo 5). En ese sentido, es lógico pensar que cuanto más pequeños sean los granos de la matriz metálica, más fácil será que se reduzca el tamaño de estas aglomeraciones y que las partículas de SiC (así como el resto de componentes secundarios) se dispersen de forma más homogénea en el material. Es por ello que antes de preparar los precursores FORMGRIP se consideró de interés el evaluar el posible efecto del uso refinadores de grano en el proceso de fabricación. Además, aparte del propio refinamiento, es bien sabido que el uso de refinadores en coladas de fundición reduce considerablemente el encogimiento del material durante la solidificación así como la generación de microporosidad o ‘rechupes’ en la pieza final, resultado que tiene también su utilidad práctica en el campo de las espumas de aluminio, tal como se muestra en los capítulos 6 y 7 de esta memoria y ha sido ya evaluado en algún otro trabajo previo [31, 32, 33].

Existen muchos aditivos que pueden emplearse como refinador de grano en aleaciones de aluminio, entre los que cabe destacar aquellos basados en Sr, Ti, B o en combinaciones de estos elementos en distintas proporciones [34, 35, 36, 37, 38]. De entre todos ellos, se optó por uno basado en B, concretamente el denominado AIB3, por ser un aditivo de probada eficacia en el refinamiento de aleaciones tipo Al-Si [39, 40], pero aún no probado en el campo de las espumas de aluminio.

El material refinador empleado ha consistido en unas barras circulares de 1 cm de diámetro, las cuales habían sido preparadas previamente en los laboratorios del *Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie* (Berlín, Alemania) por el Dr. G.S. Vinod Kumar, siguiendo un procedimiento similar al descrito en [39].

En la figura 4.7 se muestran algunas imágenes de la microestructura del material obtenidas mediante microscopía SEM. En ellas puede verse como los constituyentes secundarios (compuestos Al-B) no se encuentran homogéneamente distribuidos en la matriz sino en forma de partículas (figura 4.7a). De un análisis a mayores aumentos es posible apreciar que dichas partículas pueden encontrarse a su vez bien de forma aislada (figura 4.7b), bien bastante próximas (figura 4.7c) o incluso formando agregados (figura 4.7d). No obstante, se aprecia que en todos los casos dichas partículas presentan una morfología hexagonal típica de las partículas de boruro de aluminio (AlB₂) [39]. Para visualizar mejor esta morfología, se han dibujado en algunos casos hexágonos sobre los aglomerados (figura 4.7c y figura 4.7d).

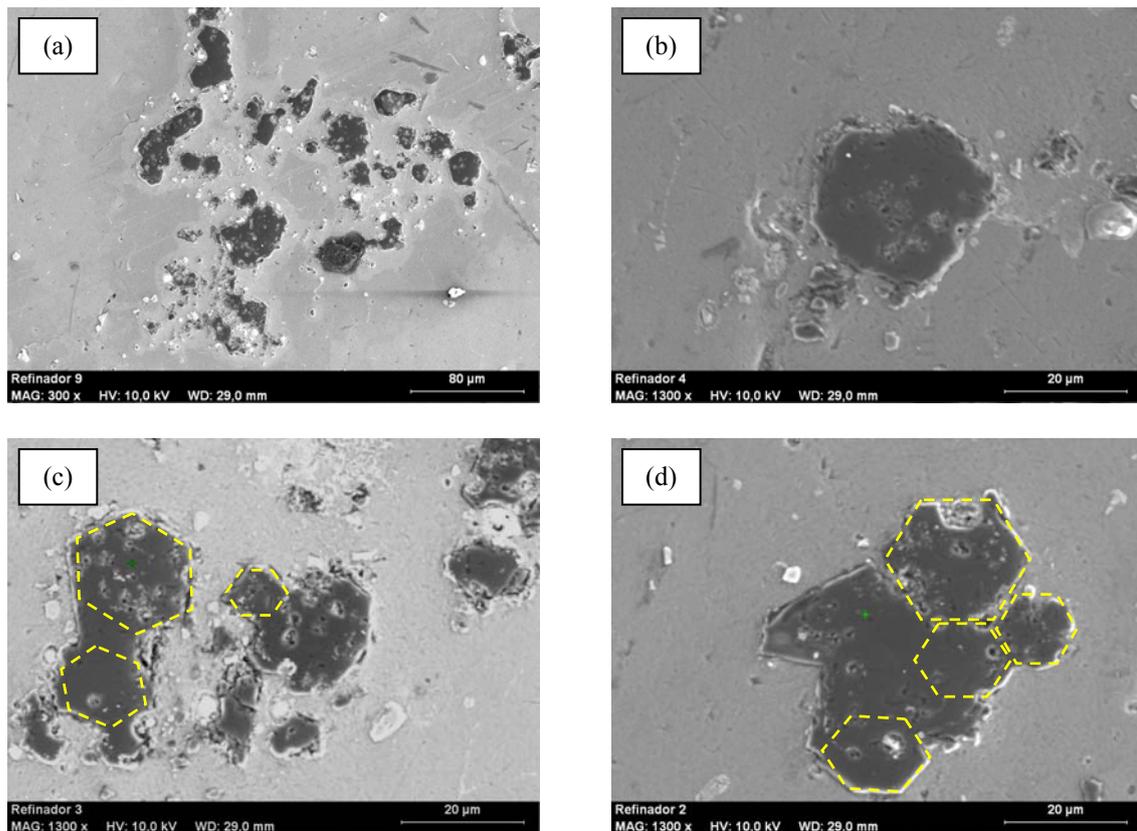


Fig. 4.7. Imágen SEM del refinador de grano (AIB3) usado en la fabricación de precursores FORMGRIP.

En cuanto la composición del refinador de grano empleado, se han llevado a cabo dos tipos de ensayo. Por un lado se ha determinado experimentalmente la densidad macroscópica y por otro se ha empleado la técnica EDX para evaluar, puntualmente, los distintos elementos (matriz y partículas) observados en las imágenes SEM (figura 4.7).

Mediante densimetría se ha registrado un valor de $\rho = 2.682 \pm 0.008 \text{ g/cm}^3$. A partir de este valor y de la regla de las mezclas (expresión 5.2) se ha podido estimar la concentración de B en el refinador en torno al 3%, confirmando que la preparación del material ha sido la adecuada y las partículas refinadoras se encuentran distribuidas de una manera homogénea, al menos a nivel macroscópico (aunque a nivel microscópico puedan estar aglomeradas).

En cuanto a composición a nivel local, la figura 4.8 muestra los resultados del análisis mediante EDX.

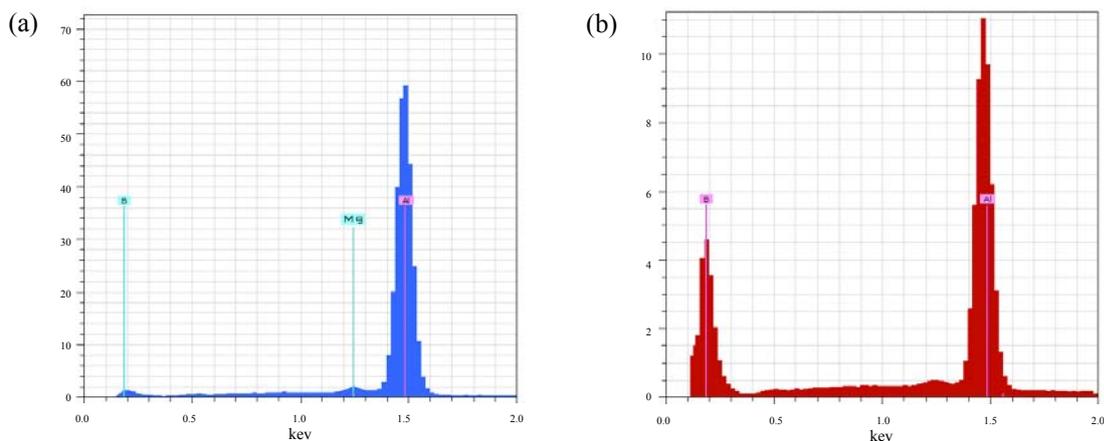


Fig. 4.8. Análisis EDX puntual sobre el refinador de grano empleado (AlB₃). (a) matriz, (b) partículas.

Puede apreciarse como la matriz (figura 4.8a) (fondo gris claro en las imágenes de la figura 4.7) esta formada principalmente por Al y una pequeña cantidad de Mg (<1%), posiblemente la composición de la aleación base empleada en la preparación del material refinador. También se registra señal para el B, aunque de nuevo de baja intensidad, lo cual podría deberse simplemente a contaminación en la región evaluada.

En cuanto a la composición de las partículas (figura 4.8b), se confirma que estas están formadas exclusivamente por Al y B, en una concentración atómica próxima a 1:2, lo cual confirma que se trata de partículas de AlB₂, compuesto responsable del efecto refinador.

4.4 Agente espumante

En esta sección se muestran las características más importantes del agente espumante con el que se han fabricado las espumas de aluminio.

Como se ha mencionado antes en la introducción del capítulo se ha usado como agente espumante hidruro de titanio (TiH₂) de la marca GfE [3]. A pesar de que existen distintos tipos (o grados) se optó desde un primer momento en usar un único grado tanto para la fabricación de espumas por la ruta PM (método HUC) como por la ruta FORMGRIP. Esto ha permitido centrar las investigaciones en otros aspectos importantes del proceso de espumado, tal y como se muestra en los siguientes capítulos de la memoria de Tesis. No obstante, como se ha indicado ya en la descripción experimental (sección 3.2.1), este material fue usado tal cual se recibió en el caso de la ruta PM y tras un tratamiento térmico oxidativo para el caso de la ruta FORMGRIP.



Por otro lado, cabe mencionar que a partir de estudios previos realizados en el departamento [41], se sabe que este es el tipo de agente espumante empleado en la producción de los precursores PM extruidos (método *Conform*, Alulight), materiales también evaluados en esta Tesis, lo cual permite una mejor comparativa con los resultados obtenidos por el método HUC.

De acuerdo a las especificaciones del proveedor [42], el TiH_2 suministrado presenta una pureza superior al 99.7%, un contenido de oxígeno menor del 0.45 %, una densidad de 3.76 g/cm^3 y un tamaño de partícula (D_{90}) inferior a $45 \text{ }\mu\text{m}$. No obstante, al igual que en el caso de los polvos metálicos, esta información se ha completado mediante una caracterización más detallada. Entre las principales características evaluadas se pueden destacar la distribución de tamaños de partícula, su morfología y/o apariencia externa, su composición y sobretodo su descomposición térmica (propiedad más directamente relacionada con el espumado).

4.4.1 Tamaño de partícula

Se sabe, de estudios previos, que el tamaño de las partículas de agente espumante tiene una gran influencia sobre el proceso de crecimiento del material precursor, así como sobre la estructura celular de las espumas. Esto se debe a varias razones. Por un lado, al igual que ocurre con los polvos metálicos, una adecuada distribución de tamaños de partícula también es beneficioso durante el compactado ya que mejorara la eficiencia de la densificación y la unión entre las partículas [43]. Además, la distribución de tamaños determina el mínimo de puntos de nucleación generados durante las primeras etapas del espumado, pudiendo de ese modo condicionar el posterior tamaño y/o morfología de los poros [14]. Por otro lado, también es sabido que la temperatura de descomposición depende del tamaño de promedio de partícula, lo que afectaría al ritmo de crecimiento de la espuma. Todo ello hace que los distintos tipos o grados comerciales de TiH_2 se distingan principalmente por la distribución de tamaños de partícula. No obstante, como en la Tesis se ha empleado TiH_2 de un único tipo, la información presentada aquí se puede considerar meramente descriptiva.

La figura 4.9 muestra la distribución volumétrica de tamaños de partícula para el agente espumante empleado en la fabricación de los precursores. La distribución de tamaños es idéntica tanto para el TiH_2 usado en la ruta pulvimetalúrgica como en la ruta FORMGRIP (una vez tratado térmicamente). Este resultado pone de manifiesto como durante el tratamiento térmico no se modifica el tamaño efectivo de las partículas.

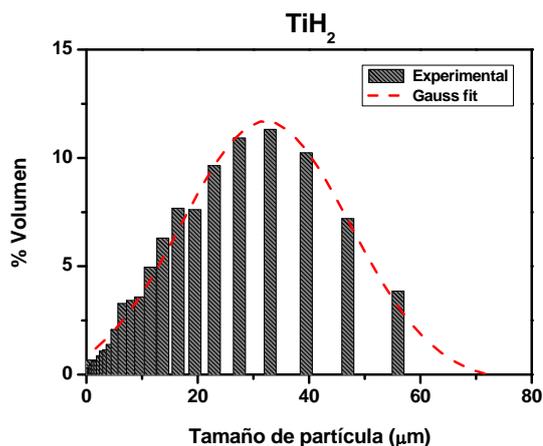


Fig. 4.9. Distribución volumétrica del tamaño de partícula para el agente espumante (TiH_2) empleado en la fabricación de los precursores PM y FORMGRIP.

La distribución de tamaños ajusta también a una función tipo *gaussiana*, mostrando unos valores de tamaño inferiores a los registrados para los polvos metálicos, confirmando las especificaciones del fabricante ($< 45 \mu\text{m}$). En concreto se tiene: $D_{10} = 6.0 \mu\text{m}$. $D_{50} = 22.31 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 44.17 \mu\text{m}$. De acuerdo a los trabajos previos mencionados, este tamaño de partícula del agente espumante es favorable para una adecuada densificación durante le compactado y por tanto es de esperar que se consigan unas expansiones y una estructura celular aceptables. No obstante, esto último también depende de las condiciones de compactado y espumado, como se irá viendo en los siguientes capítulos de la memoria.

4.4.2 Morfología y aspecto externo

La figura 4.10 muestra las imágenes de micrografía SEM adquiridas al analizar los polvos de TiH_2 sin tratar (figura 4.10a) y tras ser sometidos al tratamiento térmico de 24h a $400^\circ\text{C} + 1\text{h}$ a 500°C [24] (figura 4.10b).

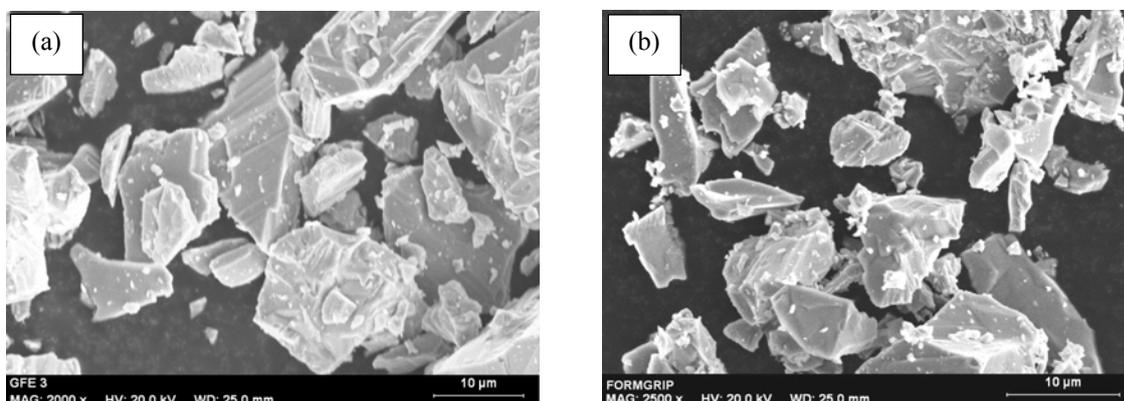


Fig. 4.10. Micrografías SEM del agente espumante empleado para producir los precursores. (a) TiH_2 sin tratar, usado en la ruta PM. (b) TiH_2 tratado térmicamente para su uso en la ruta FORMGRIP.



Se observa en ambos casos que las partículas de TiH_2 presentan una morfología angular, derivada de su proceso de producción (molienda) y su carácter frágil. Se aprecia además como el tratamiento térmico no modifica sustancialmente ni el tamaño ni la morfología de las partículas [44]. Sin embargo, a nivel macroscópico (aspecto externo) sí que se aprecia un cierto cambio en la coloración de las partículas (figura 4.11), el cual es posiblemente debido a los óxidos (Ti_3O y TiO_2) generados sobre la superficie de las partículas durante el tratamiento térmico [45].

En ese sentido, el agente espumante pasa de tener un color gris oscuro al inicio (figura 4.11a) a exhibir un color azul marino tras el tratamiento (figura 4.11b). La tonalidad de color obtenida varía según el espesor de la capa de óxido generada [13, 44]. Aunque no se ha llegado a analizar este parámetro durante las investigaciones, estudios previos han reportado espesores de esta capa de óxido superficial en torno a 200 nm [13, 15] tras tratamientos térmicos de similares características al aquí señalado.

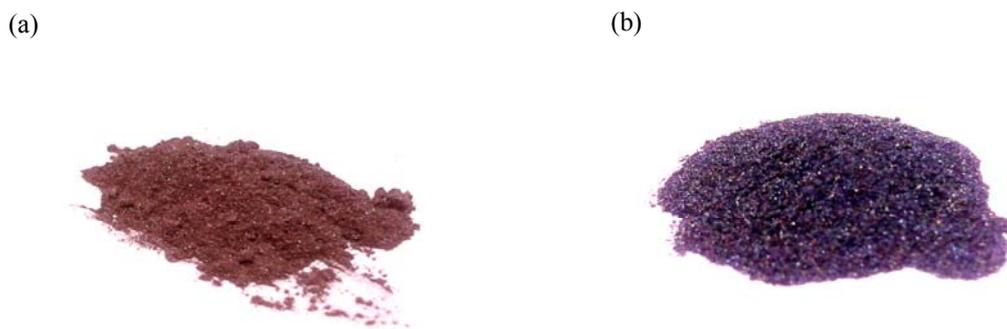


Fig. 4.11. Aspecto macroscópico del TiH_2 empleado para producir los precursores. (a) sin tratar, usado en la ruta PM. (b) tratado térmicamente y usado en la ruta FORMGRIP.

4.4.3 Estructura y composición

Respecto a la estructura cristalina, la figura 4.12a muestra el patrón de difracción de los polvos del agente espumante tal cual es recibido (TiH_2 sin tratar). Se puede observar que el material está compuesto por una fase, estimada en $\text{TiH}_{1.943}$ [46], que cristaliza en el sistema fcc ($\delta\text{-TiH}_x$ [47]) con un parámetro de red $a = 4.462 \text{ \AA}$. Con estos datos se obtiene un valor de densidad para el agente espumante de $3.73 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, en concordancia con la información suministrada por el proveedor.

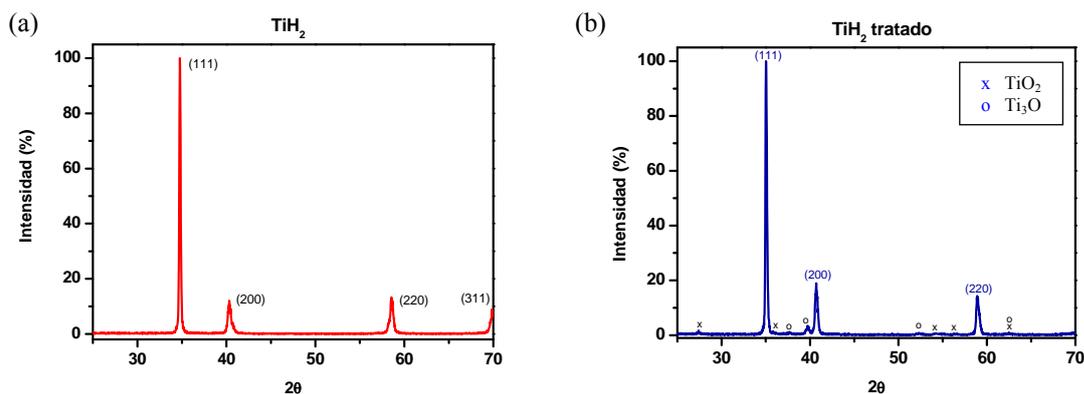


Fig. 4.12. Patrón de difracción del agente espumante (GfE – TiH_2) empleado en la Tesis. (a) sin tratar. (b) tratado térmicamente durante 24h a 400°C + 1h a 500°C .

Tras el tratamiento térmico de 24h a 400°C + 1h 500°C , el patrón de difracción se ve ligeramente modificado debido a la aparición de los óxidos en la superficie de las partículas. Lo primero que puede observarse en el difractograma correspondiente (figura 4.12b) es que el tratamiento térmico desplaza la posición de los picos $\delta_{\text{fcc-TiH}_x}$ (señalados con los correspondientes índices de Miller) hacia ángulos 2θ mayores. De hecho, el pico (311) en torno a los 70° , presente en la figura 4.12a, ya no se llega a registrar en la escala mostrada en la figura 4.12b. Este hecho sucede por la disminución del parámetro de red del hidruro de titanio, concretamente hasta un valor de $a = 4.430 \text{ \AA}$, al haberse liberado parte del hidrógeno durante el tratamiento térmico.

Por otro lado, en el difractograma de la figura 4.12b se pueden apreciar también otros picos de menor intensidad. Estos picos corresponden a los óxidos generados en la superficie de las partículas de polvo durante el tratamiento (TiO_2 y Ti_3O_5) [45] y que, como se ha mostrado antes, son los responsables del cambio en la coloración del agente espumante (figura 4.11).

4.4.4 Descomposición térmica

La figura 4.13 muestra resultados obtenidos en los ensayos de termogravimetría realizados sobre el agente espumante, tanto antes como después del tratamiento térmico. Las líneas mostradas se corresponden con las curvas de señal SDTA (del inglés *Simulated Differential Thermal Analysis*). Se ha escogido mostrar tan sólo este tipo de curva, y no las de señal TG, ya que la señal SDTA permite visualizar mejor las temperaturas a las que se producen los fenómenos relevantes en el proceso de descomposición del TiH_2 (inicio, puntos de máxima actividad, etc.). En caracterizaciones de este tipo también es habitual representar la curva dTG (primera derivada de la señal TG respecto a la temperatura), cuyo aspecto o



forma suele ser muy similar a la de la señal SDTA. Esto último puede comprobarse en el primero de los trabajos adjuntos a la memoria (capítulo 6) [48] o en algún otro realizado con anterioridad por otros autores [13, 41, 49].

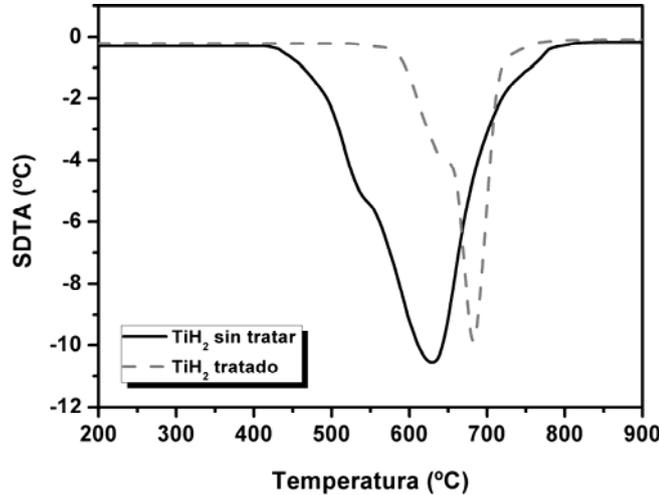


Fig. 4.13. Curvas SDTA del agente espumante usado en la tesis. Ensayos realizados a 20 K/min bajo flujo contante de Ar (150ml/min)

Observando la curva correspondiente al TiH_2 sin tratar, se aprecia un comienzo de la descomposición (*onset*) en torno a los 420-450 °C, temperatura por debajo de la de fusión del aluminio y sus aleaciones principales. A partir de esa temperatura la reacción de descomposición se produce en dos etapas, una entre el *onset* y una temperatura de unos 530-550 °C (hombro en la curva de señal SDTA) y una segunda desde ese instante hasta el final del ensayo, observándose un máximo de actividad en torno a los 625 °C, valores que concuerdan con los mencionados en la literatura [50, 50, 51].

En cuanto a la descomposición del TiH_2 tratado térmicamente (24h a 400°C + 1h a 500°C [24]), se puede comprobar como efectivamente el tratamiento cumple con su objetivo, que es retrasar la liberación de gas. En concreto, el comienzo de la descomposición no se produce hasta que el agente espumante alcanza los 590-600 °C, es decir, unos 150 °C por encima del *onset* para el agente espumante sin tratar. Además este material exhibe tan sólo una etapa de descomposición (el primer hombro, en torno a 620 °C, es apenas distinguible en la señal SDTA), estando su punto de máxima actividad (ritmo de liberación de gas) desplazado hasta temperaturas cercanas a los 680-700 °C. Este resultado es de vital importancia, ya que evita que se libere excesiva cantidad de gas durante el proceso de mezclado en la fabricación de los precursores FORMGRIP.

En lo referente a la cantidad de gas liberado, de acuerdo a la estequiometría obtenida de los ensayos de difracción ($\text{TiH}_{1.943}$ para el polvo sin tratar y $\text{TiH}_{1.784}$ para el polvo tratado [46]), serían esperables unas caídas de masa aproximada de 3.90% para el material sin



tratar y de 3.59% para el agente espumante tratado térmicamente. Sin embargo, las curvas TG (no mostradas en la figura 4.13) han indicado unas caídas experimentales de 2.69% y 2.31% respectivamente. Aunque la diferencia entre las caídas de masa de ambos materiales es casi la misma (~0.3%), los valores absolutos difieren con respecto a los esperable por el análisis estequiométrico. Este fenómeno se atribuye a la oxidación del material durante el proceso de calentamiento, la cual se produce de forma más rápida a medida que la temperatura aumenta, sobretodo a partir de los 600-650 °C [45]. En ese sentido, cabe decir que este ~1.2% de diferencia entre el valor teórico y el experimental esta en acuerdo con el aumento del contenido de oxígeno registrado en algunos estudios previos cuando se ha sometido al TiH_2 a un calentamiento en aire a alta temperatura [13].

4.5 Bibliografía

- [1] <http://www.ecka-granules.com>
- [2] <http://www.wacker.com>
- [3] <http://www.gfe.com>
- [4] <http://www.ecka-granules.com/de/produkte/alulightr/>
- [5] J. East, I. Maxwell, US patent No.4552520 (1985) “*Continuous extrusion of metals*”.
- [6] W.D. Jones. *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*. Edward Arnold Ltd, London (1960).
- [7] M. Kobashi, R.X. Wang, Y. Inagaki, N. Kanetake. *Effects of processing parameters on pore morphology of combustion synthesized Al-Ni foams*. Materials Transactions 47(9) 2172–2177 (2006).
- [8] A. Adamcikova, J. Kovacik. *Effect of powder size and foaming agent on aluminium foam expansion*. Material Science and Technology č.4. (2008).
- [9] M. Kobashi, N. Inoguchi, N. Kanetake. *Effect of elemental powder blending ratio on the combustion foaming behaviour of porous Al-Ti intermetallics and Al₃Ti/Al composites*. Intermetallics 18, 1039–1045 (2010).
- [10] M. Kobashi, N. Inoguchi, N. Kanetake. *Powder size effect on cell morphology of combustion synthesized porous Al₃Ti/Al composite*. Intermetallics 18, 1102–1105 (2010).
- [11] Y. Arakawa, M. Kobashi, N. Kanetake. *Effect of Elemental Powder Size on Foaming Behavior of NiTi Alloy Made by Combustion Synthesis*. Materials 5, 1267–1274 (2012).
- [12] J.K. Beddow. *The production of metal powders by atomization*. London, Heyden (1978).
- [13] B. Matijašević-Lux. *Characterisation and optimisation of blowing agent for making improved metal foams*. Tesis Doctoral, Technischen Universität Berlin (2006).
- [14] A. Ibrahim, C. Körner, R.F. Singer. *The effect of TiH₂ particle size on the morphology of Al-foam produced by PM process*. Advanced Engineering Materials 10(9), 845–848 (2008).
- [15] C. Jimenez. *Characterization and modification of powders used to make aluminium-based metal foams*. Tesis Doctoral, Technischen Universität Berlin (2009).
- [16] W. Schatt, K. P. Wieters. *Powder Metallurgy - Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, U.K. (1997).



- [17] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *The role of oxidation during compaction on the expansion and stability of Al foams made via a PM route*. *Advanced Engineering Materials* 8(6), 568–572 (2006).
- [18] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *The effect of compaction method on the expansion and stability of aluminium foams*. *Advanced Engineering Materials* 8(9), 810–815 (2006)
- [19] I. Duarte, J. Banhart. *A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure*. *Acta Materialia* 48(9), 2349–2362 (2000).
- [20] H.M. Helwig, S. Hiller, F. Garcia-Moreno, J. Banhart. *Influence of compaction conditions on the foamability of AlSi8Mg4 alloy*. *Metallurgical and Materials Transactions B* 40(5), 755–767 (2009).
- [21] C. Körner, M. Arnold, R.F. Singer. *Metal foam stabilization by oxide network particles*. *Materials Science and Engineering A* 396, 28–40 (2005).
- [22] J. Banhart. *Metal Foams: Production and Stability*. *Advanced Engineering Materials* 8(9), 781–794 (2006).
- [23] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *Effect of powder oxide content on the expansion and stability of PM-route Al foams*. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 715–723 (2006).
- [24] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP Process : Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors*. *Advanced Engineering Materials* 2(4), 175–178 (2000).
- [25] <http://www.temponik.com/Duralcan%C2%AE-1110.aspx>
- [26] W. Hufnagel. *Manual del aluminio*. Reverté, 2ª Ed., Barcelona, Spain. p. 399 (1992).
- [27] J.R. Davis. *Aluminium and Aluminium alloys*. ASM International, p. 165 (1993).
- [28] http://mmc-assess.tuwien.ac.at/data/prm/duralcan/a359_sic.htm
- [29] J. Banhart. *Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams*. *Progress in Materials Science* 46, 559–632 (2001).
- [30] J. Frei, V. Gergely, A. Mortensen, B. Clyne. *Foaming Behaviour of FORMGRIP precursor material*. *Advanced Engineering Materials* 4(10), 749–752 (2002).
- [31] N. Babcsan, G.S. Vinod Kumar, B.S. Murty, J. Banhart. *Grain Refiners as Liquid Metal Foam Stabilisers*. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 60(2-3), 127–132 (2007).
- [32] N. Babcsan, G.S. Vinod Kumar, F. Garcia-Moreno, B.S. Murty, J. Banhart. *New foam-stabilizing additive for aluminium*. In "Porous Metals and Metallic Foams", Editors: L.P. Lefebvre, J. Banhart, D. Dunand), DEStech Pub., Pennsylvania (2008), pp. 27–30.
- [33] G.S. Vinod Kumar, M. Chakraborty, F. García-Moreno, J. Banhart. *Foamability of MgAl₂O₄ (spinel)-reinforced aluminium alloy composites*. *Metallurgical and Materials Transactions A* 42(9), 2898–2908 (2011).
- [34] J.A. Marcoantonio, L.F. Mondolfo. *Grain refinement in Aluminium alloyed with Titanium and Boron*. *Metallurgical Transactions* 2, 465–471 (1971).
- [35] M.M. Guzowski, G.K. Sigworth, D.A. Sentner. *The role of Boron in the grain refinement of Aluminium with Titanium*. *Metallurgical Transactions A* 18, 603–619 (1987).
- [36] D. Boot, P. Cooper, D.H. StJohn, A.K. Dahle. *A comparison of grain refiner master alloys for the foundry*. *TMS Light Metals* (2002).
- [37] L.Y. Pio, S. Sulaiman, A.M. Hamouda. *Grain refinement of LM Al-Si alloy sand castings to enhance mechanical properties*. *Journal of Materials Processing Technology* 162–163, 435–441 (2005).
- [38] H. Liao, M. Zhang, Q. Wu, H. Wang, G. Sun. *Refinement of eutectic grains by combined addition of strontium and boron in near eutectic Al-Si alloys*. *Scripta Materialia* 57, 1121–1124 (2007).
- [39] S.A. Kori, B.S. Murty, M. Chakraborty. *Preparation and characterization of Al-B and B-rich Al-Ti-B master alloys for the grain refinement of Al-7Si alloy*. *Transactions of the American Foundry Society* 109, 267–286 (2001).



- [40] L. Yuan, D. Chao, L. Yan-xiang. *Grain refining mechanism of Al-3B master alloy on hypoeutectic Al-Si alloys*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21, 1435–1440 (2011).
- [41] E. Solórzano. *Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [42] <http://ebookbrowse.com/titanium-hydride-metal-powder-2007252-pdf-d408711895>
- [43] P.M. Proa-Flores, G. Mendoza-Suarez, R.A.L. Drew. *Effect of TiH₂ particle size distribution on aluminum foaming using the powder metallurgy method*. Journal of Materials Science 47, 455–464 (2012).
- [44] B. Matijasevic. *Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture*. Acta Materialia 54, 1887–1900 (2006).
- [45] A.R. Kennedy, V.H. Lopez. *The decomposition behaviour of as-received and oxidized TiH₂ foaming-agent powder*. Materials Science and Engineering A 357, 258–263 (2003).
- [46] F. Ducastelle, R. Caudron, P. Costa. *Propriétés électroniques des hydrures des systèmes Ti-H et Zr-H*. Journal de Physique 31(1), 57–64 (1970).
- [47] A. San Martin and F.D. Manchester. *The H-Ti (hydrogen-titanium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8, 30–42 (1987).
- [48] J. Lázaro, E. Solórzano, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez. *Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors*. Journal of Materials Science 48(14), 5036–5046 (2013).
- [49] F.V. Zeppelin, M. Hirscher, H. Stanzick, J. Banhart. *Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals*. Composites Science and Technology 63, 2293–2300 (2003).
- [50] A.R. Kennedy. *The effect of TiH₂ heat treatment on gas release and foaming in Al-TiH₂ preforms*. Scripta Materialia 47, 763–767 (2002).
- [51] B. Matijasevic, J. Banhart. *Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent*. Scripta Materialia 54, 503–508 (2006).



Capítulo 5

Caracterización de los materiales precursores





5.1 Introducción

El presente capítulo de la memoria de Tesis Doctoral continúa con el trabajo de caracterización previo al estudio del espumado. En este caso, la atención se ha centrado en la evaluación del estado inicial y la microestructura de los precursores fabricados en base a las materias primas analizadas en el capítulo anterior. Además se discute brevemente su posible influencia sobre el comportamiento posterior durante el espumado, algo que se estudia más en profundidad en los trabajos mostrados en el capítulo 6 de esta memoria.

En la sección 5.2 se presentan los resultados del estudio de caracterización realizado sobre los precursores fabricados por la ruta pulvimetalúrgica (o ruta PM), mientras que en la sección 5.3 se muestran los resultados correspondientes a la caracterización de los precursores producidos siguiendo el método FORMGRIP.

5.2 Materiales precursores en la ruta PM

Como se ha explicado anteriormente en la memoria (capítulo 3), en la fabricación de espumas siguiendo la ruta pulvimetalúrgica se han usado dos tipos de precursores.

Por un lado, se ha empleado material precursor fabricado por la empresa *Alulight* (Austria, [1]). Este material ha sido producido por el método de extrusión directa de polvo (método *Conform* [2]; figura 3.1) y fue suministrado al laboratorio CellMat en forma de barras de 500 mm de longitud y una sección de 5x20 mm². La figura 5.1a muestra un esquema de dichos precursores, denotados con las siglas E-S (del inglés *Extruded Strips*). Las características del precursor se describen haciendo uso de las tres coordenadas espaciales (X , Y , Z), siendo Z la dirección de extrusión de los polvos y X la dirección de máxima deformación a la salida de la boquilla de extrusión (boquilla de sección rectangular en este caso).

Por otro lado, se ha usado material precursor fabricado en el propio laboratorio CellMat mediante la técnica de compactado uniaxial en caliente (o HUC, del inglés *Hot Uniaxial Compaction*; figura 3.2). La figura 5.1b incluye un esquema de estos precursores, de diámetro 30mm y altura variable en función del material empleado en su fabricación. Dada la simetría cilíndrica en la configuración del sistema de compactado, en este caso tan sólo son necesarias dos coordenadas (Z y R) para describir las características del precursor, siendo Z la dirección de la fuerza aplicada durante el compactado y R una dirección en el plano perpendicular (dirección radial).



Además del sistema de ejes mencionado en cada caso, en la figura 5.1 también se han marcado las regiones sobre las que se ha realizado la mayor parte de la caracterización y cuyos resultados se van a ir mostrando a lo largo de la presente sección del capítulo. Se trata de áreas (o regiones planas) del interior del material que se han obtenido tras realizar cortes paralelos a las superficies del mismo. Como se observa en el esquema, se trata de regiones perpendiculares a los ejes representativos del material en cada caso. Para su distinción a la hora de mostrar los resultados, estas regiones se han denotado con el superíndice \perp .

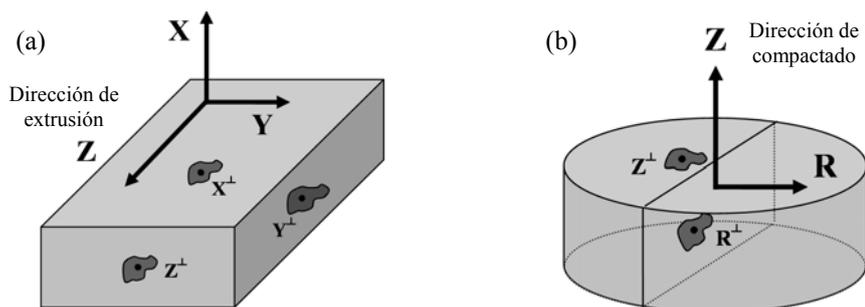


Fig. 5.1. Precursores PM empleados durante la Tesis: (a) obtenidos por extrusión directa (E-S, Alulight) y (b) producidos por compresión uniaxial (HUC, laboratorio CellMat).

Aunque durante la Tesis se ha trabajado con precursores de distintas composiciones (como se verá en los siguientes capítulos), se ha optado por mostrar en este capítulo las características generales de los precursores PM para un único tipo de composición. De esta forma se hace más fácilmente comprensible la discusión del efecto de la técnica de procesado inicial de los polvos (extrusión directa frente compresión uniaxial) sobre la microestructura del precursor. En concreto se han seleccionado los resultados correspondientes a los precursores de composición Al + 10% Si + 0.8% TiH₂, por tratarse de los más empleados durante la Tesis, aunque los resultados generales que se han encontrado son similares para los precursores de otras composiciones.

La caracterización llevada a cabo sobre este tipo de materiales se ha centrado principalmente en evaluar las posibles inhomogeneidades o anisotropías en la estructura (desde un nivel macroscópico a uno microscópico). Estas inhomogeneidades son un fenómeno no deseable generalmente, pero que esta presente en la gran mayoría de las piezas producidas por la ruta pulvimetalúrgica. Su causa principal reside en la necesidad de unas condiciones no isotrópicas de procesado que garanticen una buena cohesión entre las partículas de polvo [3, 4]. Entre las técnicas de caracterización empleadas se encuentran la densimetría, la microscopía óptica, la microdureza (Vickers) y el análisis por difracción de rayos X.



5.2.1 Densidad

La primera caracterización llevada a cabo sobre los precursores tras su fabricación (o su adquisición) ha sido la determinación de su densidad y con ello su grado de densificación. La densificación es una característica del precursor que influye directamente en su posterior espumado, como ya se ha comprobado en varios trabajos previos [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Cuanto más baja es la densificación del precursor, mayor es la cantidad de espacio (aire) entre las partículas de polvo que lo conforman, promoviendo así la creación de “canales de fuga” para el hidrógeno cuando el TiH_2 descompone y reduciendo por tanto la eficiencia del espumado.

La determinación de la densidad de los precursores (ρ_p) se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 de la memoria (método de Arquímedes, sección 3.3.1.4), mientras que para el cálculo del grado de densificación (G_d) se ha empleado la ecuación 5.1, donde ρ_s es el valor de la densidad del material sólido asumiendo una densificación total (100%).

$$G_d = \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (5.1)$$

El valor de ρ_s se ha obtenido a través de la regla de mezclas para proporciones en masa (ecuación 5.2). En esta ecuación, ρ_i y x_i representan, respectivamente, la densidad y la fracción en masa de cada uno de los N constituyentes del material (cumpliéndose $\sum_i x_i = 1$).

$$\frac{1}{\rho_s} = \sum_i^N \frac{x_i}{\rho_i} \quad (5.2)$$

En el caso concreto de la composición seleccionada, $\text{Al} + 10\% \text{Si} + 0.8\% \text{TiH}_2$, la ecuación 5.2 se traduce en la ecuación 5.3 y, de acuerdo a los valores de densidad experimentales de los polvos constituyentes (véase capítulo 4), se obtiene un valor de densidad teórica de 2.67 g/cm^3 para el sólido (100% denso).

$$\frac{1}{\rho_{\text{AlSi10(0.8TiH}_2)}} = \frac{x_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}} + \frac{x_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} + \frac{x_{\text{TiH}_2}}{\rho_{\text{TiH}_2}} \quad (5.3)$$

Según esto, los precursores $-\text{AlSi10} + 0.8\text{TiH}_2-$ fabricados por extrusión directa de polvo (E-S) poseen un grado de densificación del $99.3 \pm 0.2 \%$. En el caso de los precursores de similar composición pero producidos por compresión uniaxial en caliente (HUC) este valor se ha observado dependiente de la presión aplicada durante el compactado, lo cual era esperable [6, 7, 10]. El grado de densificación alcanzado (bajo prensado en caliente a 400°C ; véase sección 3.2.1.1 para más detalles) ha variado desde el $98.2 \pm 0.3 \%$, para presiones de compactado del orden de los 200 MPa, hasta el $98.9 \pm 0.2 \%$ para presiones de compactado en torno a 350 MPa. Obviamente, en el caso de los precursores extruidos las condiciones de



procesado también han de afectar al grado de densificación. Sin embargo, al ser ésta una información confidencial de la compañía fabricante, no ha sido posible analizar dicha influencia durante las investigaciones.

Para el resto de composiciones estudiadas el resultado ha sido similar, obteniéndose siempre un grado de densificación más elevado en el caso de los precursores fabricados por extrusión directa en comparación con los producidos por compresión uniaxial en caliente.

Es fácil entender este hecho atendiendo a las mayores fuerzas de deformación (cizalladura) a las que son sometidas las partículas de polvo en el caso de la extrusión. Bajo estas condiciones más extremas se logra romper con mayor facilidad las capas de óxido superficial, reduciéndose el posible espacio vacío entre ellas y alcanzándose una mayor densificación. En base a esto, es de esperar que los precursores extruidos presenten una mejor unión entre las partículas y con ello una mayor eficiencia en el espumado (en términos, por ejemplo, de una mayor expansión máxima) en comparación con los compactados uniaxialmente.

En cuanto a la homogeneidad a lo largo del material precursor, se han realizado cortes paralelos (rebanadas), de unos 2 mm de espesor, sobre los que se ha medido de nuevo el grado de densificación. Esto ha permitido realizar los perfiles que se muestran en la figura 5.2. Dado el pequeño tamaño de las muestras estudiadas y los altos niveles de densificación alcanzados, no se han obtenido tendencias significativas a lo largo de la muestra. La desviación máxima respecto de los valores promedio (marcados en las gráficas de la figura 5.2) se ha encontrado del orden del error de la medida. Tampoco se han observado tendencias en los perfiles obtenidos para precursores compactados bajo otras presiones. No obstante, sí que es esperable que se observen gradientes significativos en la densidad [3, 4] en piezas de precursor de mayores tamaños o procesados bajo menores presiones, los cuales afectarían a la consolidación de los polvos y muy posiblemente también a su posterior expansión.

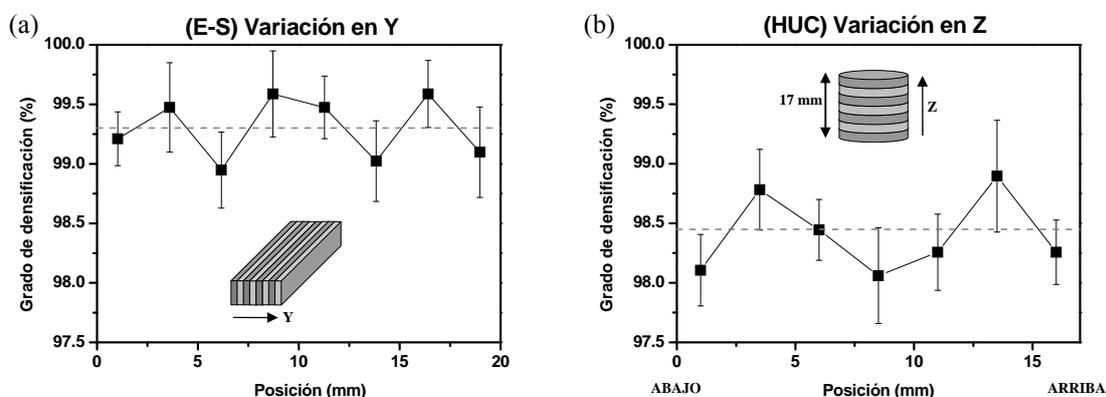


Fig. 5.2. Perfiles de densidad de los materiales precursores estudiados de composición AlSi10+0.8%TiH2. (a) precursores E-S (Alulight), (b) precursores HUC (275 MPa).



5.2.2 Microestructura

La microestructura de los materiales precursores PM se ha evaluado mediante la técnica de microscopía óptica (sección 3.3.1.6). La figura 5.3 muestra las micrografías correspondientes a las superficies Z^{\perp} , Y^{\perp} y X^{\perp} de los precursores producidos por extrusión directa (E-S, figura 5.1a), mientras que la figura 5.4 muestra las micrografías correspondientes a las dos superficies Z^{\perp} y R^{\perp} de los precursores compactados uniaxialmente (HUC, figura 5.1b).

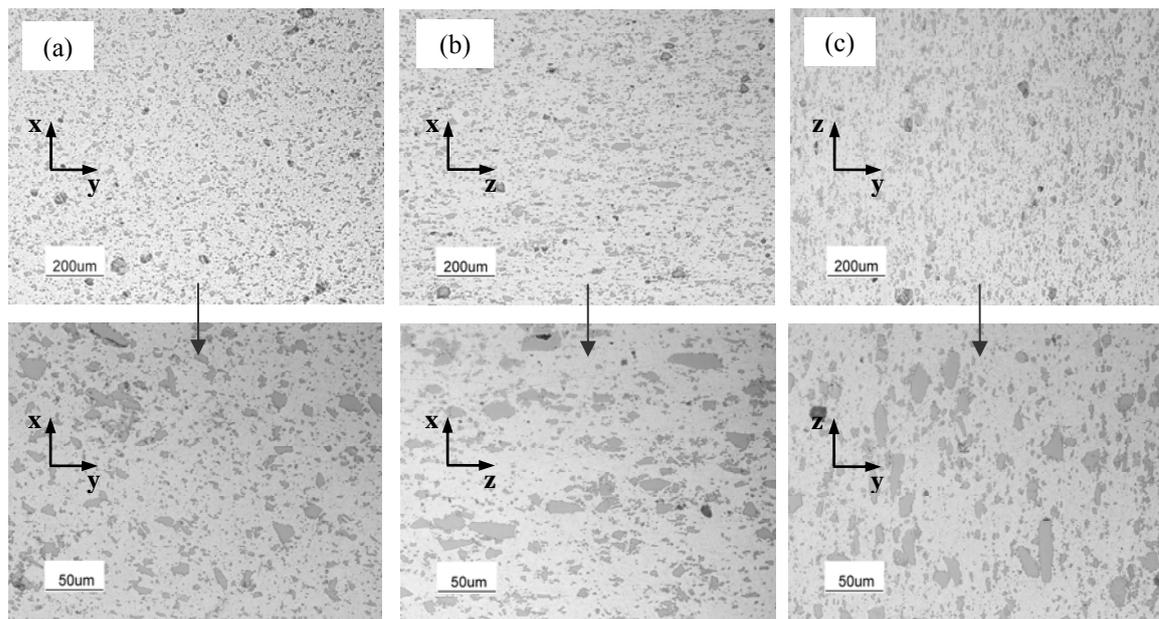


Fig. 5.3. Micrografías (x10 arriba, x40 abajo) de precursores Al + 10% Si obtenidos por extrusión directa: (a) superficie Z^{\perp} (plano XY); (b) superficie Y^{\perp} (plano XZ); (c) superficie X^{\perp} (plano YZ).

En las imágenes puede observarse como las partículas de silicio (zonas grises) se encuentran homogéneamente distribuidas por la matriz de aluminio (fondo claro), en los bordes de las partículas de Al, debido a su menor tamaño de partícula. Resulta difícil distinguir las partículas de TiH_2 de las de Si, debido principalmente a su pequeño tamaño. No obstante, se puede asumir, a partir de lo observado en estudios previos sobre este tipo de material [11], que el agente espumante se encuentra también distribuido de manera homogénea en el interior del precursor. Las zonas señaladas con círculos punteados en la figura 5.4 se corresponden con huecos dejados por las partículas de Si al ser arrancadas durante la preparación metalográfica (sección 3.3.1.5). Son aparentemente “daños inducidos” en la preparación y no defectos de la microestructura del precursor HUC, como podría deducirse a partir de un análisis rápido de las imágenes. Tampoco guardan relación directa con el menor valor de densificación registrado en estos precursores. No obstante, dado que la preparación metalográfica ha sido similar para ambos materiales, su aparición podría



interpretarse como una menor cohesión entre las partículas que conforman los precursores HUC. En consecuencia, podría esperarse que estos materiales exhiban, de forma general, una menor expansión durante el espumado, algo que se comprueba en el capítulo 6.

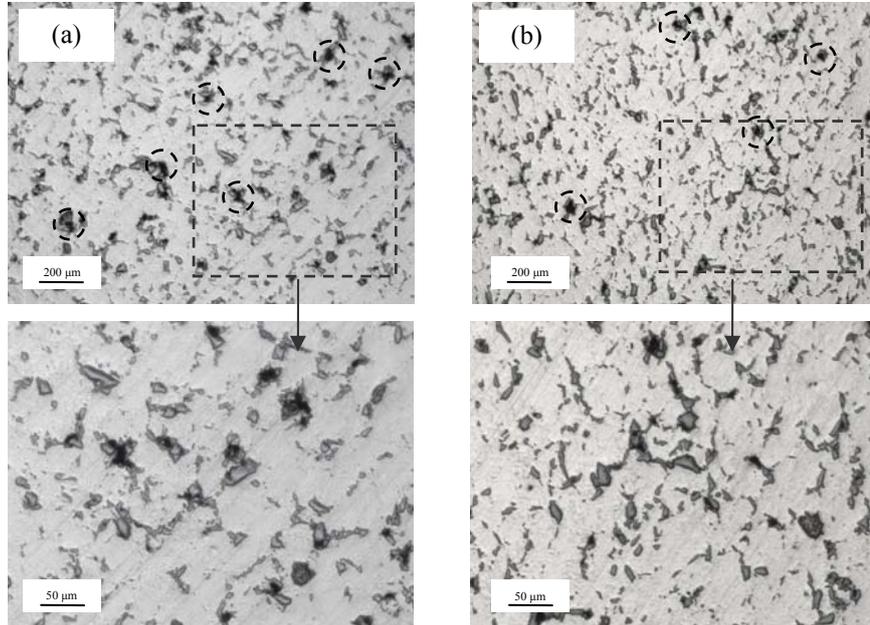


Fig. 5.4. Micrografías (x10 arriba, x40 abajo) de precursores Al +10% Si obtenidos por compresión uniaxial en caliente (HUC) bajo 275 MPa: (a) superficie Z^\perp , (b) superficie R^\perp .

En cuanto a la orientación de las partículas constituyentes del material precursor, sí que se aprecian diferencias claras según el tipo de técnica empleada en el compactado. Mientras que en el caso de los precursores HUC (figura 5.4), las partículas de Si aparecen distribuidas aleatoriamente (sin orientación preferente), en los precursores E-S (figura 5.3) la situación es bien distinta. Aunque el aspecto del perfil de extrusión (superficie Z^\perp , plano XY, figura 5.3a) es similar al del material HUC, en las otras dos superficies ortogonales (Y^\perp y X^\perp , figuras 5.3b y 5.3c) se observa claramente como las partículas de Si tienden a orientarse paralelas a la dirección de extrusión (dirección Z). Este hecho confiere un carácter fuertemente anisotrópico a la microestructura de los precursores E-S en comparación con los HUC.

5.2.3 Microdureza

Dada la orientación de la microestructura de los precursores extruidos, mostrada en la figura 5.3, cabría esperar un cierto efecto (posiblemente anisotropía) sobre las propiedades mecánicas del material, no así en los precursores HUC. Entre las diversas técnicas existentes para caracterizar las propiedades mecánicas a un nivel microscópico se ha



seleccionado la microdureza Vickers, por su esperable relación con la consolidación entre las partículas que conforman el precursor y por ende con el espumado y la estructura celular final [8]. De cara a evaluar la posible anisotropía se han realizado varios ensayos de microdureza Vickers en las distintas superficies o regiones representativas (figura 5.1a). La figura 5.5 muestra la variación de esta propiedad a lo largo de las direcciones X e Y del material en los planos XZ (región Y^+ , figura 5.5a) y YZ (región X^+ , figura 5.5b) respectivamente. Obviamente, debido a las condiciones de fabricación (proceso de extrusión continuo), en la dirección Z no era esperable, ni se ha observado, variación de la microdureza.

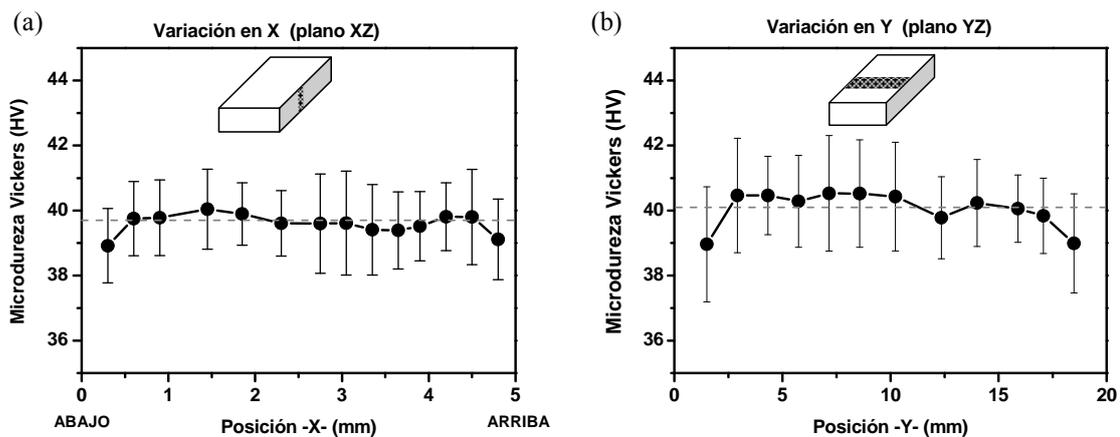


Fig. 5.5. Perfiles de microdureza del precursor E-S de composición AlSi10 (0.8%TiH₂). (a) variación a lo largo de X en plano XZ (Y^+), (b) variación a lo largo de Y en plano YZ. (X^+).

Se puede apreciar como la microdureza exhibe un valor prácticamente constante a lo largo del material, como ocurriría con los perfiles de densificación. No obstante, se advierte un ligero descenso (aunque dentro del error) cerca de la superficie, que puede deberse a la mayor fricción y por tanto menor velocidad del frente de extrusión en esa zona. Este hecho puede estar relacionado con la eficiencia en la unión entre las partículas de polvo (en términos de cohesión, no de simple densificación) en las regiones más externas, algo que afectaría también a la eficiencia del espumado y tendría relación con la presencia de zonas más densas en las partes externas de las espumas, algo ya observado en estudios previos [8].

Del mismo modo, tampoco se han encontrado diferencias notables al comparar los valores promedio de microdureza obtenidos para las distintas superficies ortogonales analizadas. Dichos valores se presentan de manera resumida en la tabla 5.1 para los dos tipos de precursor (E-S y HUC). Aunque no se aprecia anisotropía en la microdureza para cada tipo de material, si que se observan diferencias claras entre las dos técnicas de compactado estudiadas. Los precursores E-S muestran mayor microdureza Vickers que los precursores HUC. La explicación de este hecho se encuentra en las condiciones de procesado de los polvos en cada caso, las cuales son mucho más extremas en el caso de la extrusión.



Esto tiene como consecuencia una mayor cohesión o unión metálicas entre las partículas constituyentes y esta clara concordancia con lo apreciado al comparar antes las microestructuras de ambos tipos materiales (figuras 5.3 y 5.4).

Al igual que lo observado para el grado de densificación, esta diferencia esta influenciada por las condiciones de procesado, las cuales son más extremas en el caso de la extrusión, aunque puede que también por las características propias de los polvos iniciales. A raíz de estas diferencias observadas en la microdureza es esperable que los precursores extruidos presenten una mayor cohesión o unión metálica entre las partículas constituyentes, algo que afectará a su posterior expansión, como se mostrará en el capítulo 6 de la memoria.

Tabla 5.1. Valores promedio de microdureza Vickers (HV) medidos sobre las distinto planos ortogonales de los precursores PM

(HV)	Extrusión directa			Compresión uniaxial	
	X [⊥]	Y [⊥]	Z [⊥]	R [⊥]	Z [⊥]
AlSi10	40.1 ± 1.5	39.7 ± 1.2	40.1 ± 1.8	30.0 ± 1.0	29.4 ± 1.2

5.2.4 Estructura cristalina

Pese a que no se ha observado anisotropía en las medidas de microdureza, a la vista de las imágenes mostradas en la figura 5.3 esta claro que los materiales extruidos poseen una microestructura altamente orientada, por tanto anisotrópica. Es posible que la técnica de microdureza no haya sido la más adecuada para el fin buscado, pudiendo haber sido más útil, por ejemplo, un ensayo de tracción. No obstante, el reducido tamaño de los precursores limita el uso de estas técnicas y por ello se ha procurado buscar y hacer uso de otras más prácticas a nivel de caracterización de la microestructura del material y su posible anisotropía.

En ese sentido, es importante mencionar o recordar que durante el procesado de los polvos metálicos, éstos no sólo se orientan en la dirección de extrusión, sino que también sufren una deformación (mayor cuanto más alta sea su ductibilidad), la cual permite la ruptura de las capas de óxido y se favorece con ello la unión metálica.

Esta deformación se da principalmente en las partículas de aluminio, pues las de Si se pueden considerar rígidas a efectos prácticos, pero no se limita únicamente a la forma de la partícula (apariciencia externa, no observable en la figura 5.3) sino que también alcanza a su interior, es decir, la estructura cristalina de los granos que conforman las partículas de polvo metálico.



Para evaluar la posible anisotropía en la estructura interna (cristalina) de los precursores se han llevado a cabo medidas de difracción de rayos X sobre las distintas superficies o planos representativos (X^\perp , Y^\perp , Z^\perp en el material E-S; Z^\perp y R^\perp en el material HUC). La figura 5.6 muestra los difractogramas resultantes, en los que se ha incluido el correspondiente a la mezcla de polvos (Al + Si) sin compactar (material considerado isótropo).

Los tres picos más intensos, indexados en las figuras, corresponden al Al, mientras que los 3 restantes, de menor intensidad, corresponden al Si y de acuerdo a lo mencionado antes, no han sido considerados en el análisis. Al comparar entre sí las intensidades relativas de cada pico, respecto al $Al_{(100)}$, se observan diferencias claras en función de la superficie analizada. La diferencia más notable se da en la intensidad del pico $Al_{(220)}$ del difractograma de la superficie X^\perp en el caso de los precursores E-S (figura 5.6a) y de la superficie Z^\perp en el caso de los precursores HUC (figura 5.6b), siendo ambas superficies perpendiculares a la dirección de máxima deformación de los polvos durante el compactado. Este efecto puede apreciarse más claramente en la figura 5.6b, donde se ve como aumenta la intensidad del pico $Al_{(220)}$ a medida que el compactado se hace a una presión mayor. Aunque solo se ha presentado un difractograma para R^\perp , este se ha medido en los tres tipos de precursores y ha resultado prácticamente idéntico, y además similar al de los polvos sin compactar.

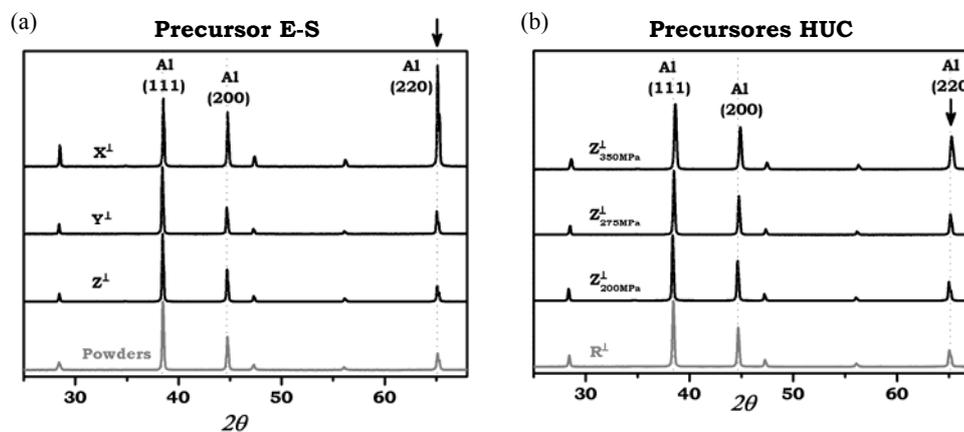


Fig. 5.6. Difractogramas de rayos X de los precursores PM ($Al+10\%Si+0.8\%TiH_2$), en las distintas direcciones. (a) precursor E-S; (b) precursores HUC compactados a diferentes presiones.

A raíz de estos resultados obtenidos mediante los diagramas DRX, se han realizado medidas adicionales sobre los precursores a fin de confirmar y caracterizar más en profundidad la orientación cristalina encontrada. En ese sentido, la figura 5.7 muestra los resultados del análisis de los precursores E-S mediante la técnica EBDS (sección 3.3.1.6). La máxima orientación cristalina preferente (regiones con el mismo color en las imágenes) se observa al analizar una superficie paralela al plano X^\perp (figura 5.7a). Le sigue en grado de orientación la superficie paralela al plano Y^\perp (figura 5.7b), mientras que el perfil de



extrusión, Z^{\perp} (figura 5.7c), muestra un perfil homogéneo (no hay orientación preferente en esa cara). Este resultado confirma lo obtenido mediante la técnica de DRX (figura 5.6a): la estructura cristalina del Al tiende a orientarse de forma que la familia de planos (220) quede paralela a la superficie sobre la cual se aplica la fuerza de deformación durante el compactado.

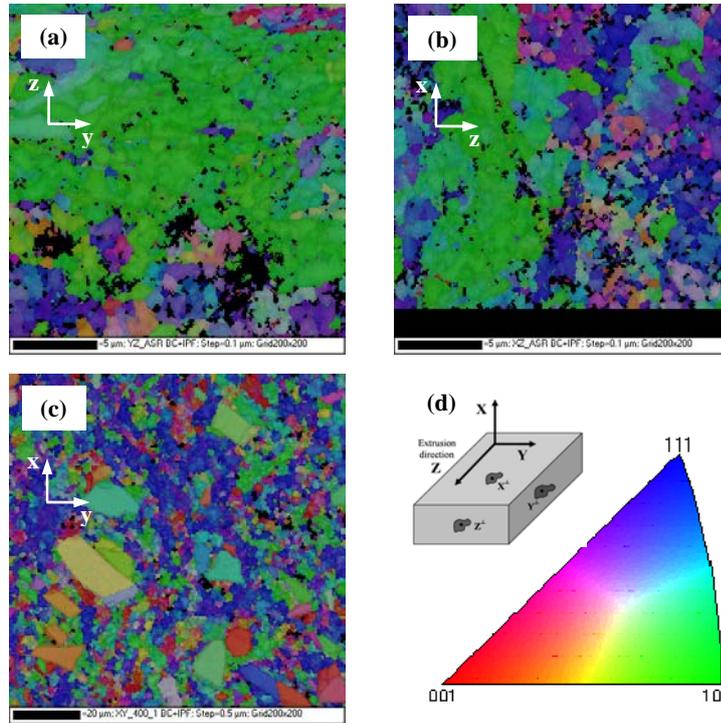


Fig. 5.7. Imágenes de EBSD tomadas en las tres direcciones espaciales de los precursores extruidos (E-S). (a) superficie paralela al plano X^{\perp} ; (b) superficie paralela al plano Y^{\perp} ; (c) superficie paralela al plano Z^{\perp} . (d) Mapa indicativo de la orientación cristalográfica asociada a cada color.

Por último se ha llevado a cabo una caracterización más avanzada mediante la técnica de difracción de doble ángulo (procedimiento descrito en la sección 3.3.1.7). Con esta técnica se han obtenido las *figuras de polos* correspondientes a los 3 primeros picos del difractograma del Aluminio (figura 5.6), para los dos tipos de precursores estudiados en la Tesis, las cuales se muestran en la figura 5.8. Como se ha indicado en el capítulo 3 (figura 3.15), estas figuras son la representación, en proyección estereográfica, de cómo varía la intensidad de cada pico cuando a la muestra, en la posición 2θ correspondiente, se le hace rotar respecto a los otros dos ejes perpendiculares al de giro en θ .

La figura 5.8a muestra las figuras de polos para el material E-S. Puede comprobarse, conforme a lo mostrado en la figura 5.6a, como la mayor intensidad se registra en la figura correspondiente al pico (220). No obstante el resultado más interesante es que la intensidad tiende a localizarse en ciertas regiones preferentes, siendo este el patrón característico de la orientación cristalográfica, o *textura* como es comúnmente conocida [12], del material.



Por otro lado, la figura 5.8b muestra los resultados correspondientes al material precursor HUC compactado bajo 350 MPa, aquel que en la figura 5.6b muestra el pico Al₍₂₂₀₎ más intenso y por ello una mayor anisotropía cristalina. La distribución de intensidad en este caso es bastante homogénea a lo largo de las figuras, y de un valor relativamente bajo, lo cual es un claro indicativo de una textura escasa.

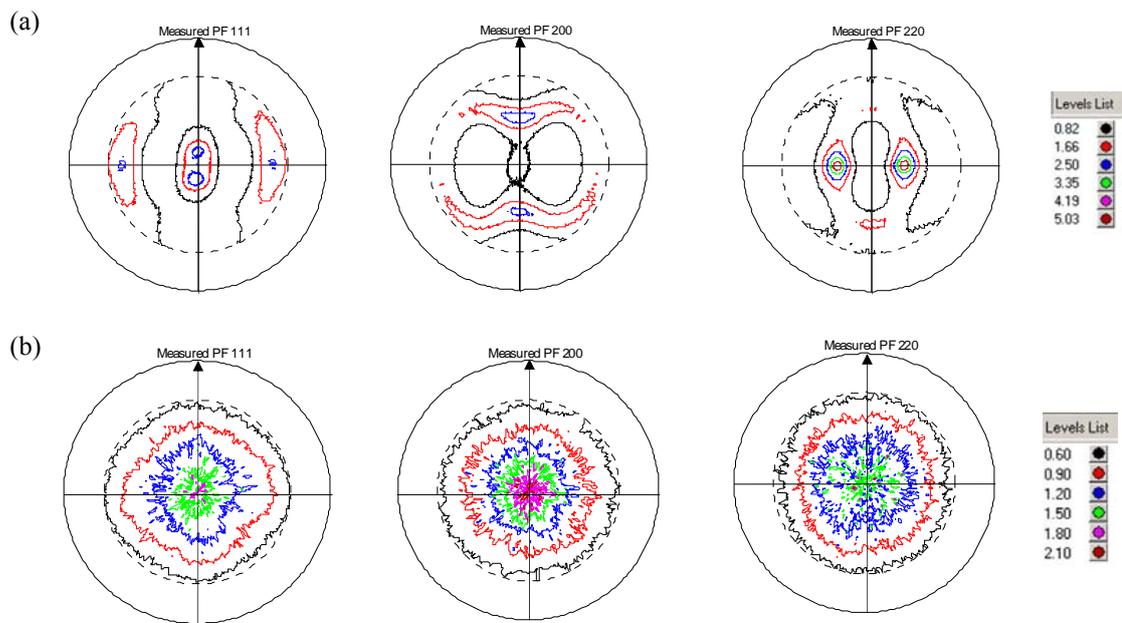


Fig. 5.8. Figuras de polos de los precursores PM. (a) material E-S, (b) material HUC (350 MPa).

De acuerdo con la literatura, las técnicas EBSD y de difracción de rayos X (simple o de doble ángulo) no han sido todavía utilizadas en el campo de las espumas metálicas para el estudio sistemático de los precursores, a pesar de que son técnicas conocidas y utilizadas sobre los materiales PM convencionales. En ese sentido, los resultados aquí mostrados (y también los mostrados en el capítulo 6) pretenden ser una buena justificación para su uso futuro en estudios más avanzados sobre los precursores PM de las espumas metálicas.

Por otro lado, la utilidad práctica de la identificación de la textura del material precursor PM reside en su posible relación con el grado de orientación en la unión (metálica) entre las partículas de polvo que lo conforman y la posible formación de grietas durante el proceso de espumado. Es sabido que la unión metálica se ve favorecida si la zona de contacto presenta similar estructura cristalina, ya que se acelera la difusión de átomos entre ellas [3, 4]. Por lo tanto es más que probable que sean estas zonas de unión entre las partículas las que presenten la mayor parte de la textura registrada (zonas de mayor recristalización) y que las diferencias observadas entre los dos tipos de precursores vayan a guardar una relación directa con el comportamiento de los mismos durante el espumado, algo que se muestra con más detalle en el capítulo 6 de la memoria.



5.3 Materiales precursores en la ruta FORMGRIP

Los precursores FORMGRIP fabricados durante la Tesis (sección 3.2.1.2) han consistido en cilindros de diámetro $\Phi = 25$ mm (diámetro interno del molde de enfriado utilizado) y con una altura variable en cada caso en función de la cantidad de material empleado. Se pueden considerar por tanto dos direcciones o coordenadas espaciales para describir al material, de forma similar al esquema mostrado en la figura 5.1b. Por un lado se tiene la dirección paralela a la gravedad durante la solidificación (altura) y por otro lado la dirección radial.

A diferencia del estudio realizado sobre los precursores PM, en este caso se ha trabajado con material base de una única composición (tabla 4.3) al que se le ha añadido un contenido fijo de agente espumante (concretamente un 1.5% en peso de TiH_2). La única diferencia en composición entre todos los precursores FORMGRIP preparados ha sido la cantidad de refinador de grano añadido (AlB3). En ese sentido, se han fabricado tres tipos diferentes de precursor, conteniendo respectivamente 0%, 1% y 1.67% de AlB3. Estas concentraciones de AlB3 se corresponden, respectivamente, con concentraciones en peso de 0, 0.03% (300 ppm) y 0.05% (500 ppm) en términos de B. [13].

Cabe decir que la caracterización de este tipo de precursores no ha sido tan exhaustiva como la mostrada para los materiales PM. Ésta se ha limitado a la determinación de la densidad y al análisis de la microestructura mediante microscopía óptica y SEM/EDX. No se ha considerado la evaluación de la microdureza de la matriz, para analizar el posible efecto del refinador de grano, debido a que la presencia de las partículas de SiC dificulta obtener valores representativos. Por otro lado, tampoco se ha considerado el uso de la técnica de DRX para evaluar la estructura cristalina y/o la eventual textura del material. El motivo es que en este caso el precursor es obtenido a partir de fundido, por lo que se puede asumir (sin mucho error) que la recristalización durante la solidificación es isótropa en comparación con la que se da en la interfase entre las partículas en el caso de los precursores PM (recristalización por deformación en estado sólido).

5.3.1 Densidad

La determinación de la densidad de los precursores FORMGRIP tras su fabricación ha ido encaminada a la determinación de su grado de porosidad inicial (p_i , obtenida mediante la expresión 2.1), a diferencia del grado de densificación (G_d) calculado en el estudio de los precursores PM. Aunque ambos parámetros (G_d y p_i) identifican el mismo fenómeno (la presencia de gas o aire en el interior del precursor), es importante destacar que tanto su origen como magnitud son completamente diferentes.



En el trabajo en el que se describe el procedimiento FORMGRIP [14], se reporta una de porosidad inicial de $p_i \sim 14\%$ para precursores de composición similar a la empleada en esta Tesis, valor significativamente más alto que el correspondiente a los precursores PM.

En el caso concreto de precursores FORMGRIP fabricados durante la Tesis esta porosidad inicial se ha encontrado incluso superior, en ningún caso por debajo del 25%. En ese sentido, es importante dejar claro desde un principio la dificultad que se ha encontrado para obtener precursores con una porosidad inicial reproducible. A pesar de haber realizado un gran número de ensayos y de haber adquirido un cierto control del proceso, la cantidad de parámetros a manejar (horno, crisol, cantidad de material, temperatura de trabajo, mezclado, tiempo de permanencia, enfriamiento, etc.) y, sobretodo, el hecho de que sea un procedimiento “manual” hacen que aún no se haya logrado fabricar materiales tan reproducibles como los obtenidos por la ruta PM (ruta mucho más estudiada que la ruta FORMGRIP).

No obstante, considerando todos los precursores fabricados durante la Tesis, parece existir un cierto efecto del refinador de grano sobre la magnitud de dicha porosidad inicial. Concretamente, se han registrado valores de p_i entre el 30 y el 40 % en precursores sin refinador de grano, frente a valores de p_i entre el 25 y el 35% en presencia de éste, aunque sin haberse podido determinar si existe una tendencia directa con la cantidad de refinador de grano añadido (1% o 1.67%). En fundición, el descenso de la porosidad en materiales conteniendo refinador de grano es un fenómeno conocido y explotado y se sabe que es fruto del efecto que éste tiene sobre el encogimiento del material durante la solidificación (reduce la generación de microporosidad y/o rechupes internos [15]).

Con el fin de poder llevar a cabo una caracterización de la microestructura y del espumado en unas condiciones ‘comparables’ se optó por seleccionar, de entre todos los precursores producidos, tan sólo aquellos con unos valores de porosidad inicial similar (próxima al valor promedio, $p_i \sim 30\%$).

Respecto a las causas de esta porosidad en los precursores FORMGRIP, ha de tenerse en cuenta que el gas presente en el material se origina principalmente por la descomposición parcial del agente espumante durante el proceso de mezclado con el metal fundido. Aunque se emplea TiH_2 tratado térmicamente, que descompone a una temperatura mayor que la del TiH_2 original (figura 4.13), el fundido se encuentra a una temperatura elevada (650 °C) para la cual el agente espumante puede liberar una parte significativa de su hidrógeno (figura 4.13). De ahí radica la importancia de llevar a cabo el mezclado del agente espumante lo más rápidamente posible, a fin de evitar una excesiva descomposición del TiH_2 . Cabe destacar que la cantidad de agente espumante sin descomponer en el precursor final va a ser siempre igual o menor que la añadida al comienzo (1.5 wt.% en este caso). En ese sentido, es posible



que el uso de otros tratamientos térmicos sobre el TiH_2 que retrasen aún más su descomposición [16], pudiera tener un efecto positivo sobre la reproducibilidad de la porosidad inicial en los precursores FORMGRIP. Por otro lado, también sería aconsejable optimizar el proceso de mezclado del agente espumante y hacerlo más eficiente (mezcla lo más homogénea posible), intentando evitar además que durante la agitación con la varilla mezcladora se produzcan eventuales atrapados de aire que puedan contribuir en cierta manera a la presencia de esta porosidad inicial (aunque su efecto sea mucho menor que el producido por la descomposición del agente espumante).

En cuanto a la distribución de la porosidad en el interior del material, en la figura 5.9 se muestra el aspecto típico que exhibe cada uno de los tres tipos de precursor FORMGRIP fabricados: 0%, 1% y 1.67% de AlB_3 .

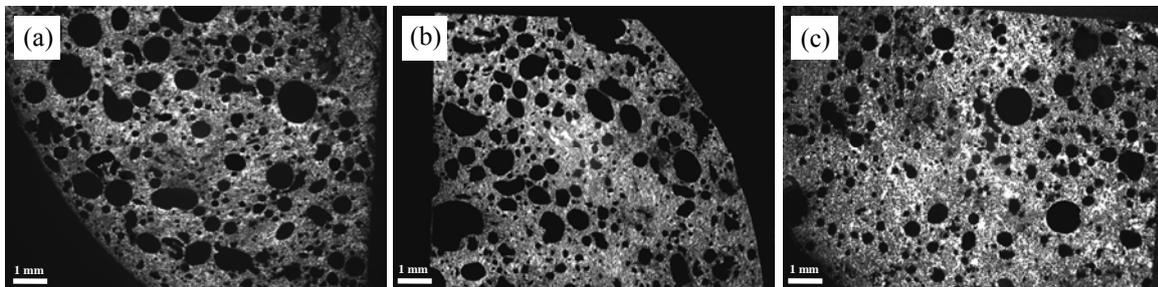


Fig. 5.9. Aspecto de precursores FORMGRIP con distinto contenido de refinador de grano ($p_i \sim 30\%$): (a) 0 % AlB_3 ; (b) 1 % AlB_3 ; (c) 1.67 % AlB_3 .

Como se ha aprecia en las imágenes, los tres tipos de precursor FORMGRIP presentan una gran cantidad de poros, homogéneamente distribuidos en su interior, de un tamaño significativamente elevado (algunos de hasta 1 mm) si se tiene en cuenta el tamaño habitual de los poros en las espumas. No obstante, sí que es posible observar, al menos de forma cualitativa, como a medida que la cantidad de refinador de grano aumenta la cantidad de poros iniciales en el material precursor también aumenta, pero estos van siendo cada vez más pequeños y redondeados.

5.3.2 Microestructura

La aparente mejora observada en la distribución y el tamaño de los poros en los precursores FORMGRIP (figura 5.9c) tiene su explicación en el efecto del refinador de grano sobre la distribución de componentes a nivel microestructural. Para evaluar dicho efecto, se han caracterizado los precursores mediante microscopía óptica. La figura 5.10 muestra algunas imágenes resultantes de dicho análisis sobre un par de precursores, uno sin refinador de grano y otro con un 1.67 % de AlB_3 .



Lo primero que se confirma de forma más clara en las imágenes es el aparente efecto (indirecto) del refinador de grano sobre el tamaño y la morfología de los poros. El material 'original' (figura 5.10a) presenta tanto poros redondeados como con forma irregular, mientras que el precursor con 1.67% AlB3 (figura 5.10b), a pesar de exhibir mayor cantidad de poros, estos muestran una forma mucho más redondeada.

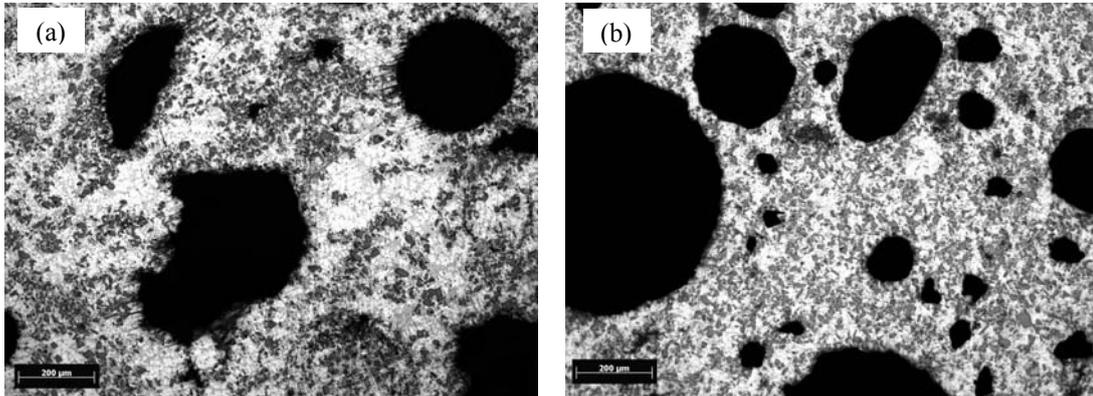


Fig. 5.10. Micrografías de los precursores FORMGRIP: (a) 0% y (b) 1.67% de AlB3.

En cuanto a la distribución de las partículas de SiC (zonas gris oscuro) en la matriz metálica (fondo claro), en el material sin refinador (figura 5.10a) se observan bastantes zonas con aglomerados, principalmente alrededor de los poros y en las zonas centrales, quedando otras zonas intermedias más 'vacías' de partículas. Sin embargo, en el precursor con refinador de grano (figura 5.10b) esta distribución de partículas a lo largo de la matriz es mucho más homogénea. Parece por tanto que uno de los efectos derivados del uso del refinador es la reducción de los aglomerados de partículas de SiC y con ello que el material posea una mayor cantidad de entidades dispersas en la matriz. Estas entidades dispersas son las que actuarán como potenciales puntos de nucleación de las burbujas durante el espumado.

Por otro lado, la distinta dispersión de las partículas de SiC también influirá directamente en el tamaño de las burbujas iniciales generadas durante el espumado. La presencia de aglomerados de partículas en el material sin refinador de grano (figura 5.10a) tenderá a producir burbujas de mayor tamaño. Además, la presencia de aglomerados en ciertas zonas y otras regiones pobres en SiC, hará que la burbuja tienda a crecer con mayor facilidad hacia las zonas con menor contenido de SiC (menor viscosidad) viéndose modificada su morfología (posible anisotropía celular)

En la figura 5.11 se muestran un par de micrografías, a mayor magnificación, de los dos tipos de precursor, las cuales permiten observar en mayor detalle el aspecto de la matriz metálica. Se aprecia en ambos casos la típica estructura dendrítica de aleaciones



hipoeutéticas de Al-Si, confirmándose además el esperable efecto del refinador sobre la reducción del tamaño de los granos de aluminio. De un análisis más detallado, sobre distintas imágenes, se ha obtenido un valor promedio de tamaño de grano de $15 \pm 4 \mu\text{m}$ en el material sin refinador (figura 5.11a) frente a un valor promedio de $11 \pm 3 \mu\text{m}$ en el precursor con 1.67% AlB3 (figura 5.11b). Se trata de un cambio significativo y es de esperar se produzca también en la microestructura de las espumas, lo cual podría dar lugar a una considerable mejora en su respuesta mecánica.

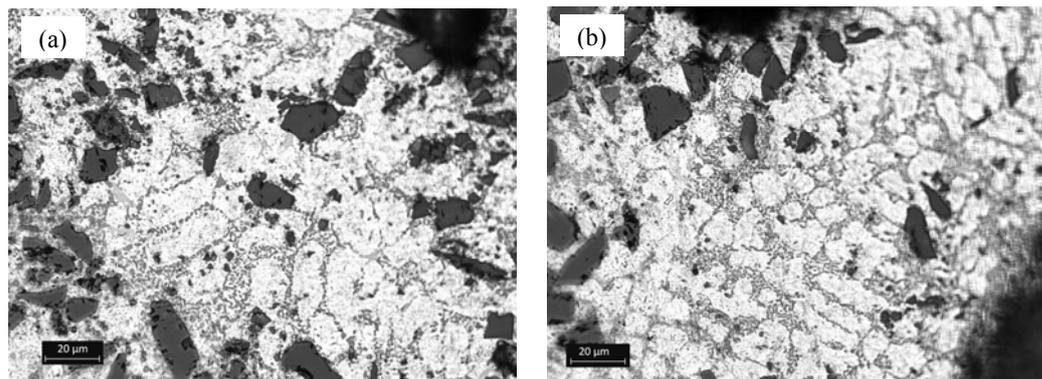


Fig. 5.11. Micrografías de la matriz de los precursores FORMGRIP: (a) 0% y (b) 1.67% de AlB3.

La distribución de las partículas de agente espumante (TiH_2) y de refinador de grano, no pueden determinarse a partir de las imágenes de microscopía óptica de la figura 5.11. Esto es debido al similar tamaño de estas con las de SiC. No obstante, sí que se aprecian pequeñas partículas aisladas y/o en forma de precipitados oscuros ($\sim 1\text{-}5\mu\text{m}$) que bien pudieran corresponderse con alguno de estos elementos.

De cara a evaluar la composición de estas partículas, así como la distribución del resto de elementos sobre la matriz, se ha llevado a cabo también una caracterización mediante SEM/EDX. Los resultados se muestran en la figura 5.12, a la izquierda las imágenes SEM de las regiones analizadas y a la derecha los correspondientes mapas de color obtenidos mediante EDX. Para ambos materiales se observa más claramente una distribución de los componentes de la matriz (Al, Si y Mg) similar a la que presenta el material *composite* (figura 4.6). Se aprecia que los precursores contienen mayoritariamente aluminio (Al) y que el Mg se encuentra uniformemente distribuido en la matriz, bien en solución en el Al o bien en forma de Mg_2Si (regiones azul claro intenso). El Si se encuentra también distribuido uniformemente en la matriz, aunque se ve de forma más intensa en las partículas de SiC, coincidente con el mapa de color para el C (no incluido).

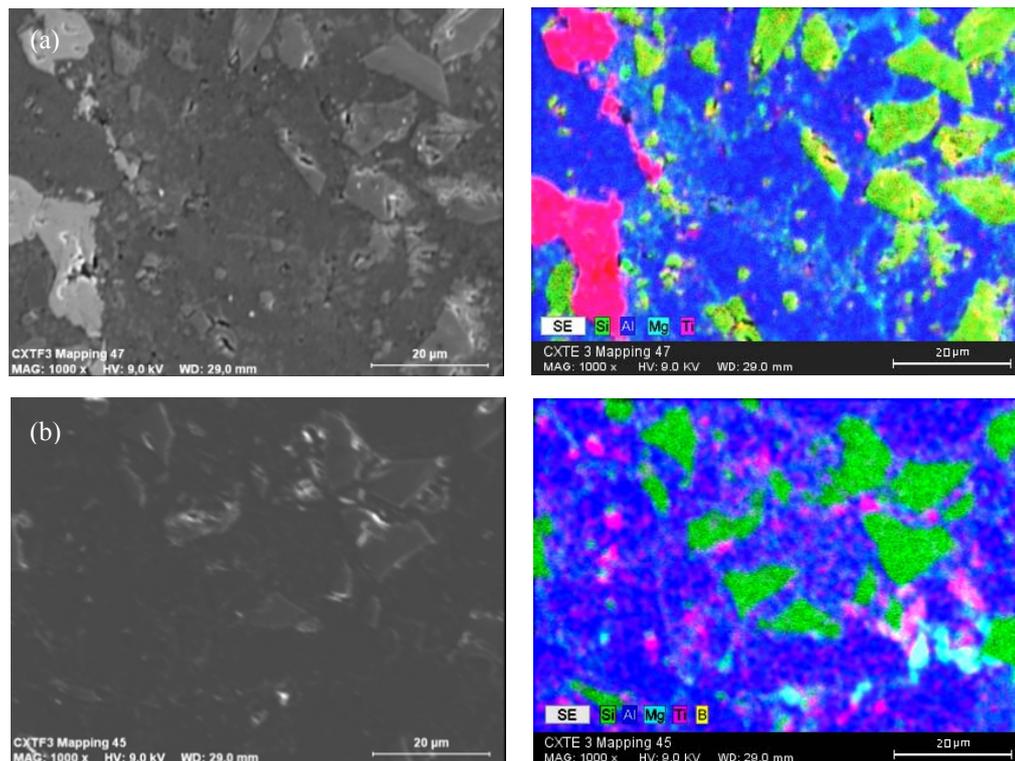


Fig. 5.12. Micrografía SEM y Mapping EDX de precursores FORMGRIP (a) 0% y (b) 1.67% AIB3.

En cuanto al agente espumante, las diferencias entre ambos materiales son importantes. Mientras que en el precursor sin refinador de grano (figura 5.12a) el Ti (constituyente del TiH_2) se presenta de forma concentrada en ciertas regiones, en el precursor con el refinador (figura 5.12b) el Ti se encuentra distribuido de forma mucho más homogénea a lo largo de los bordes de grano y en la interfase entre el Al y el SiC.

Finalmente, cabe decir que la presencia de boro en el material con refinador de grano (figura 5.12b) se ha podido registrar de forma cualitativa en un análisis superficial, pero no ha sido posible evaluar su distribución en los mapas EDX obtenidos. La razón es éste se encuentra en una concentración muy baja en el material, en el límite de precisión del equipo. No obstante, es de esperar que el refinador de grano se encuentre distribuido de forma similar a la observada para el Ti, ya que sino sería posible observar regiones en los mapas EDX con tonalidad correspondiente al B, es decir regiones con mayor concentración de este elemento.



5.4 Bibliografía

- [1] <http://www.ecka-granules.com/de/produkte/alulightr/>
- [2] J. East, I. Maxwell, US patent No.4552520 (1985) “*Continuous extrusion of metals*”.
- [3] W.D. Jones. *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*. Edward Arnold Ltd, London (1960).
- [4] W. Schatt, K.P. Wieters. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, U.K. (1997).
- [5] I. Duarte, J. Banhart. *A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure*. Acta Materialia 48, 2349–2362 (2000).
- [6] A.R. Kennedy. *Effect of compaction density on foamability of Al-TiH₂ powder compacts*. Powder Metallurgy 45(1), 75–79. (2002).
- [7] S.W. Youn, C.G. Kang. *The effect of process parameters on cell morphology in cellular aluminium alloy fabricated by powder compression and the induction heating process*. Proceeding of Institute of Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture 217(2), 201–211 (2003).
- [8] L. Bonaccorsi, E. Proverbio. *Powder compactation effect on foaming behavior of uniaxial pressed PM precursors*. Advanced Engineering Materials 8(9), 864–869 (2006).
- [9] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *The Effect of Compaction Method on the Expansion and Stability of Aluminium Foams*. Advanced Engineering Materials 8, 810–815 (2006).
- [10] H.M. Helwig, S. Hiller, F. Garcia-Moreno, J. Banhart. *Influence of compaction conditions on the foamability of AlSi8Mg4 alloy*. Metallurgical and Material Transactions B 40, 755–767 (2009).
- [11] E. Solórzano. *Espumas de aluminio: proceso de espumado, estructura celular y propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [12] B.D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [13] S.A. Kori, B.S. Murty, M. Chakraborty. *Preparation and characterization of Al-B and B-rich Al-Ti-B master alloys for the grain refinement of Al-7Si alloy*. Transactions of the American Foundry Society 109, 267–286 (2001).
- [14] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors*. Adv. Eng. Mater, 2(4), (2000), pp.175-178
- [15] W. Hufnagel. *Manual del aluminio*. Reverté, 2^a Ed., Barcelona, Spain. p. 399 (1992).
- [16] B. Matijasevic. *Characterization and Optimisation of Blowing Agent for Making Improved Metal Foams*. Tesis Doctoral, Universidad de Berlin (2006).



Capítulo 6

Proceso de espumado: Calentamiento y expansión





6.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del proceso de espumado de los precursores fabricados por las rutas PM (sección 6.2) y FORMGRIP (sección 6.3). El estudio del espumado se ha centrado principalmente en la primera etapa del mismo, es decir, la fase de calentamiento y comienzo de la expansión (crecimiento).

Las dos rutas de fabricación estudiadas (PM y FORMGRIP) se distinguen del resto por tratarse de procesos que se desarrollan en dos etapas (una de fabricación del precursor y otra de espumado, figura 2.5), por lo que un estudio detallado del comienzo de la expansión permite identificar mejor la posible influencia del estado inicial del precursor (composición, microestructura, etc.).

Más allá de la mera caracterización, los trabajos realizados se han centrado también en evaluar algunas posibilidades de actuación sobre los materiales precursores, encaminadas a mejorar el proceso de espumado y con ello la estructura celular final de las espumas.

6.2 Ruta PM

Una de las principales características del espumado de los precursores fabricados por la ruta PM es la presencia de una cierta expansión cuando el material se encuentra por debajo de su temperatura de fusión, es decir en estado sólido o semisólido [1]. Por ese motivo es a veces conocida como *expansión semisólida* o *expansión temprana* (en inglés, *early expansion*). La causa principal de esta expansión, aunque no la única, está en el desacople entre la temperatura de inicio de descomposición del agente espumante ($T_{\text{onset}} \sim 420\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$; figura 4.13) y la temperatura de fusión del aluminio o sus aleaciones (T_{solidus} típicamente entre 550 y 600 $^{\circ}\text{C}$). Este fenómeno ha sido objeto de estudio por otros investigadores y se han probado, con bastante éxito, varias estrategias de actuación con el fin de evitarlo o al menos reducirlo (véanse referencias en los trabajos adjuntos). A pesar de ello, existen aún ciertos aspectos que no han sido suficientemente estudiados. De hecho, poco se conoce de la relación de esta expansión temprana con el estado inicial del precursor (su microestructura y el posible carácter anisotrópico de la misma) y, lo que es aún más importante, el efecto real que éste tiene sobre el espumado posterior y la estructura celular final de las espumas.

Por ese motivo, la presente sección de la Tesis se centra en evaluar más detalladamente como es esta expansión inicial de los precursores PM, ampliando de ese modo el conocimiento que de ella se tiene.



El estudio realizado se ha dividido en tres partes:

- En la sección 6.2.1 se caracteriza de forma general la *expansión semisólida* para precursores PM fabricados por distintas técnicas. Además, se evalúa el efecto más directo que posiblemente tenga sobre la estructura final, en concreto sobre la anisotropía celular.
- En la sección 6.2.2 se busca una explicación, o posible relación fenomenológica, al comportamiento de los precursores durante la expansión temprana, en base a las características de su microestructura, en particular a la posible anisotropía microestructural.
- Finalmente, en la sección 6.2.3 se evalúa una estrategia de modificación de la microestructura de los precursores mediante tratamientos térmicos. Además de los cambios inducidos en la microestructura, también se evalúa el efecto de los tratamientos sobre el espumado inicial (la mencionada expansión en semisólido) y sobre la estructura celular final de las espumas fabricadas.

La figura 6.1 muestra un esquema sencillo en el que se resumen de forma más visual o esquemática los aspectos tratados en esta parte del capítulo. La presentación de los resultados se hace a través de dos artículos adjuntos, publicados en sendas revistas científicas (trabajos mostrados en las secciones 6.2.1 y 6.2.2) y de un trabajo (*proceeding*) presentado en un congreso internacional (adjunto en la sección 6.2.3).

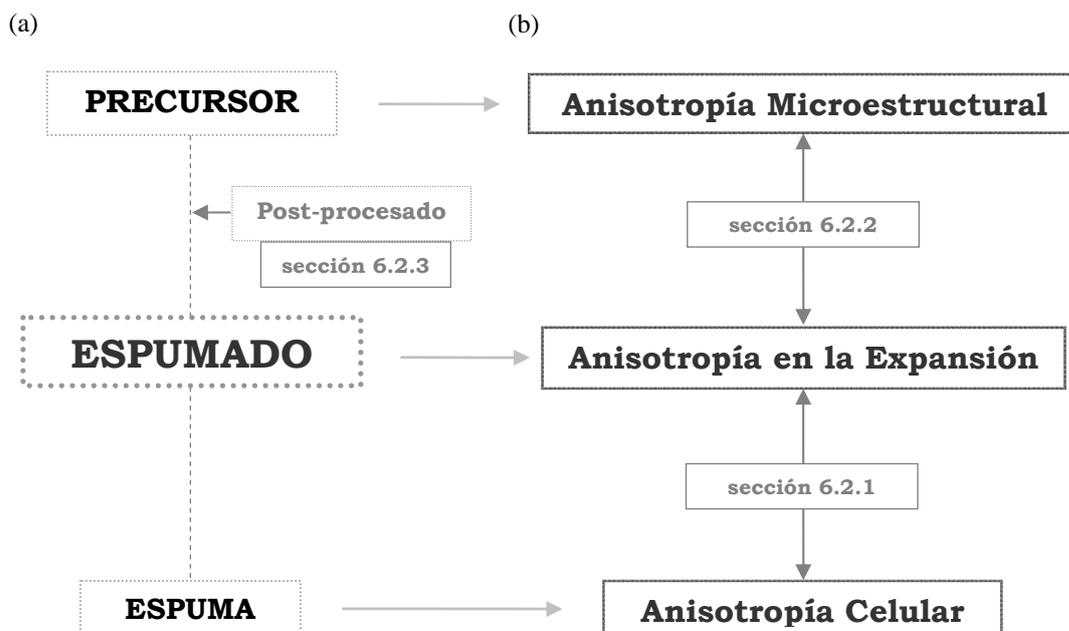


Fig. 6.1. (a) Etapas del proceso de fabricación y (b) tipo de anisotropía considerada en cada una de ellas.



6.2.1 Expansión inicial de los precursores PM

El primero de los artículos adjuntos ha sido publicado en **Journal of Materials Science**, Vol. 48(14), pp. 5036–5046 (2013), bajo el título “*Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors*” [2].

El trabajo recoge un estudio detallado de la expansión semisólida para precursores PM fabricados bajo cuatro técnicas diferentes. Los resultados obtenidos muestran como la expansión temprana difiere según el método de compactado de los polvos. Además también se ha observado que, si el compactado de los polvos se hace de manera no isótropa (algo habitual en la ruta pulvimetalúrgica pues facilita la unión entre las partículas [3]), la expansión semisólida se da en direcciones preferentes (anisotropía en la expansión) que guardan relación directa con las del procesado inicial de los polvos. En concreto se ha observado que la dirección de mayor expansión temprana exhibe es aquella en la que se produce la mayor deformación durante el procesado de los polvos.

La evaluación de la morfología de los poros, tanto in-situ como ex-situ, indica la presencia de cracks elongados al inicio de la expansión, cuya orientación también guarda relación directa con la de procesado de los polvos en cada caso (tipo de técnica empleada). Este resultado se encuentra en concordancia con lo observado en estudios previos [1].

Se presenta también en el artículo una comparativa entre esta anisotropía en la expansión (*EA*, **E**xpansion **A**nisotropy) y la anisotropía de la estructura celular final (*CA*, **C**ellular **A**nisotropy), habiéndose encontrado una correlación directa entre ambas magnitudes ($EA \leftrightarrow CA$) incluso durante la expansión en líquido y para altos factores de expansión:

Por último, en el artículo también se discuten las posibles causas de esta anisotropía en la expansión inicial. Por un lado, se considera el efecto de la generación temprana de gas por debajo de la temperatura de fusión del metal. Este gas tiene su origen no solo en el agente espumante, sino también en otras fuentes secundarias que se mencionan. Por otro lado, se discute la posible influencia de la anisotropía intrínseca de la microestructura del precursor, derivada de las condiciones de compactado de los polvos y se sugiere la modificación de los parámetros de procesado como una posible estrategia de reducción, o al menos control, de la anisotropía microestructural de los precursores (y con ello también de la expansión semisólida)



J Mater Sci (2013) 48:5036–5046
DOI 10.1007/s10853-013-7291-z

Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors

J. Lázaro · E. Solórzano · J. A. de Saja ·
M. A. Rodríguez-Pérez

Received: 9 November 2012 / Accepted: 4 March 2013 / Published online: 19 March 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract This work reports a detailed study on the early expansion (before the melting point) of powder metallurgical (PM) aluminium foam precursors and its influence on the intrinsic anisotropy existing in the final cellular structure of PM foams. Hot uniaxial compressed tablets, rectangular and cylindrical extruded profiles and thixocast PM precursors have been considered to evaluate the effect of the processing technique on the early expansion behaviour. An optical device has been used to register, in situ, the dissimilar expansion of the precursors in the three spatial directions. Cellular morphology has been examined by X-ray microtomography and correlated to expansion behaviour. Results demonstrated a high influence of the processing technique and its correlation with powder debonding in preferential directions which, in combination with the early TiH_2 decomposition, generates elongated cracks and causes an anisotropic expansion at early foaming stages. As a consequence, a remaining structural anisotropy is found in the final solid cellular material, even at high porosities. A discussion of the possible factors affecting this early expansion behaviour, complemented with possible solutions to minimize it, is provided in the paper.

Introduction

Among all methods to produce aluminium foams [1, 2], the most commercially exploited is the powder metallurgical

(PM) route [3] due to its potential applicability in many sectors [4–7]. However, despite the intensive research developed in the last years, the relationship between production, structure and properties of these foams is still not fully known. For that reason it is common to observe foams with poor, and non-reproducible cellular structure, which causes high scattering in the mechanical response [8–11] and affects the use of predictive—theoretical—models [12]. Typical defects of these materials are cell wall cracks and the presence of large pores, which later act as weak points. On the other hand, the elongated-aspect of the pores, confers certain anisotropic character to the properties [8].

In the PM-route, the blowing agent is compounded with the aluminium in the solid-state (powder blending) followed by a compaction step, in contrast to the melt route in which the foaming agent is directly added to the aluminium in the liquid state [4]. Related to this, it has been reported the presence of an initial expansion while the material is still in the solid or semisolid state, before the melting point [13] (in the following this effect is called early expansion), which affects the final structure [14]. Therefore, the solid processing stage is expected to have an influence on the pore generation and macroscopic expansion.

Studies based on microscopy [15] and synchrotron X-ray tomography [16, 17] have shown that in Al–Si precursors pore initiation is spatially correlated with Si particles. In early stages, pores are crack-like and oriented according to the processing direction [13–17], leading to irregularities in the final products. Other ex-situ works have been focused on the effect of powder processing parameters over the final cellular structure [18, 19], but without focusing on the expansion before the melting point. On the other hand, several techniques and devices have been developed aimed at monitoring the in situ foam evolution during the expansion. First investigations on this topic were carried out using

J. Lázaro · E. Solórzano (✉) · J. A. de Saja ·
M. A. Rodríguez-Pérez
Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter
Physics Department, Faculty of Science, University of
Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011 Valladolid, Spain
e-mail: esolo@fmc.uva.es



mechanical, or laser triangulation-based, expandometers [13]. More advanced in situ techniques, like synchrotron radiation and microfocus X-ray radioscopy techniques, [20, 21] were later developed, allowing the in situ study of the evolution of the internal porous structure. Most of these studies discuss the evolution of the foam in liquid state [22–24], the possible effect of this stage on the final cellular structure morphology or in the final solidification stage [25], while the expansion behaviour before the melting point is only briefly mentioned or skipped.

This study aims at providing an in-depth analysis and discussion of the early expansion of PM precursors, its influence on the later expansion in molten state and how this phenomenon influences the final cellular structure anisotropy. To this end, in-situ 3D optical expandometry [26] and ex-situ 3D tomography methods have been used complementarily, providing, for the first time, quantitative correlations between the parameters evaluated.

Experimental

Materials characterized

Samples obtained by four different types of PM processing techniques have been considered and compared in this study. Two different types of AlSi10 extruded precursor profiles produced using the Conform method (Alulight Company) were used, in particular, extruded rods of 10 mm in diameter (E-R, Fig. 1a) and rectangular extruded strips, with a 5 × 20 mm² cross-section (E-S, Fig. 1b). In both cases, the Z-direction is the reference extrusion direction, while X-direction (only E-S precursor) is the direction of maximum stress at the—rectangular—die input.

Precursor AlSi10 tablets were complementarily produced using the hot uniaxial compression technique (HUC,

Fig. 1c). Tablets were prepared in two steps using a 36 mm diameter cylindrical steel die. First step consists in a pre-compaction, at room temperature under 300 MPa, in the second step a similar pressure is applied for 5 min at 400 °C. In this type of precursors Z-direction is the direction of pressure application during the compaction process (Fig. 1c). Finally, AlSi6Cu4 thixocast precursor material (THX, Fig. 1d), produced at IFAM-Bremen [27], was also used for comparison. The principal characteristic of THX material is that it involves a semisolid-state step during production process, in contrast to the rest of the samples (E-R, E-S and HUP). Densification was over 99 % and TiH₂ content 0.8wt. % in all cases. Despite having a dissimilar alloy composition, thixocast precursor materials will allow evaluating the effect of this type of processing.

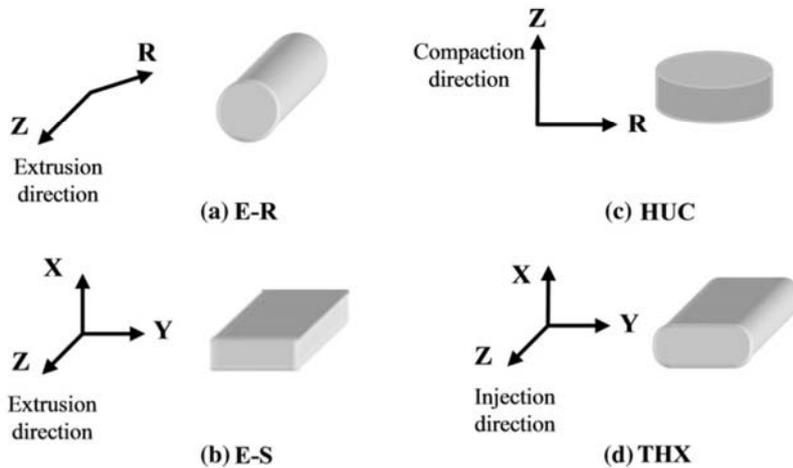
Precursors were cut to the selected specimen size for the expandometry experiments: 8 × 8 × 5 mm³ for E-S, HUC and THX materials and cylindrical samples with 10 mm in diameter and 5 mm in height in the case of E-R precursor material.

Optical expandometry and image analysis

Set-up description

An especially designed optical expandometer, built at Cell-Mat’s Laboratory [26], was used to characterize the free expansion behaviour of the precursors. A schematic of the device is shown in Fig. 2. The system is based on a 90° rotating plate, suspended in the center of a 2000 W infrared heating furnace (200 × 200 × 200 mm³) and connected to an external time regulated motor. The furnace consists of four symmetrically arranged infrared ceramic heaters and four air blowers disposed symmetrically at the top part. The distribution of elements is designed to provide maximum temperature homogeneity. The temperature is regulated by a

Fig. 1 Geometry of each precursor type considered in the study: **a** E-R, **b** E-S, **c** HUC and **d** THX



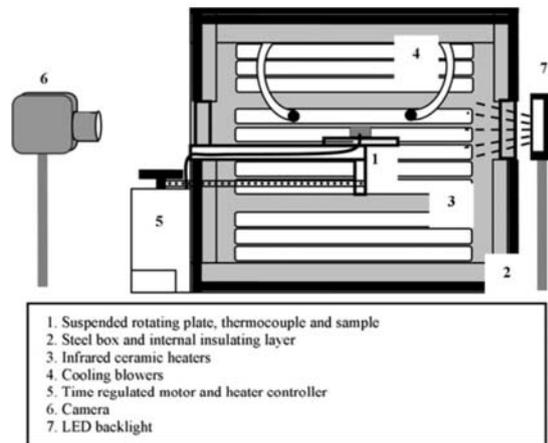


Fig. 2 Drawing of the optical expandometry system used in this investigation

PID controller. Both sample temperature and furnace temperature can be controlled. A thermocouple is placed in the central part of the furnace, close to the sample, for that purpose. A second thermocouple is placed in contact with the sample as described in Fig. 2.

Two ceramic–glass windows are placed at both sides of the furnace, enabling acquisition of the shadow image of the free-foaming sample by setting a camera and a light source one in front of the other at both sides. An IDS camera model UI-1485LE-C, incorporating a high resolution lens (Kreuznach Xenoplan 2.8/50-0511) was employed for capturing the images. The theoretical spatial resolution according to the working distance and the field of view is around 10 μm , although the experimental value is closer to 20 μm . An LED backlight (model INF-L-IBL-W 50/50, Infaimon) is used as light source. It provides a homogenous bright backfield and facilitates the subsequent image analysis. Image and sample temperature acquisition rate was fixed at 1 Hz (motor 90° rotation takes 0.4 s approx.).

The foaming tests in this device are carried out by heating the furnace from room temperature to a programed temperature at controlled heating rate (which can be adjusted from 0.5 to 2 K/s). Different conditions—set point temperature and heating rate—were considered to evaluate their effect on the early stages of expansion. Samples were placed on the rotating plate with the height (gravity direction) coinciding with Z-direction (for E-R and HUC samples) or X-direction (for E-S and THX materials).

Image analysis quantification

According to the acquisition conditions, two consecutive frames in the registered image sequence represent, in the

first one the original width of the sample and, in the next one, the sample depth (observed as width in the image). Obviously, height evolution is not artefacted in any of both projections. For that reason, the original sequence was de-interleaved into two sub-sequences, one containing the odd frames and the other the even frames, both with a time resolution of 2 s. By this methodology it is possible to calculate separately the expansion in the three space directions after analyzing separately the two sequences.

An image analysis protocol, based on ImageJ software [28], was designed to extract quantitative data from the image sequences. It consists first in applying a median filter (edge preserving) to homogenize the grey level and reduce the image noise (Fig. 3a). Subsequently, the images are binarized by selecting an appropriate threshold (Fig. 3b). The high image contrast makes this second step easy. Finally the shadow of the rotating plate (bottom) is automatically removed from each image (Fig. 3c). Once the images are fully prepared, different tools are used to perform the quantitative analysis. Among all the available numerical outputs, the ones considered in this work were the projected area (A) and the two object dimensions (h , w). As two perpendicular projections of the sample are registered, the change of the three dimensional processing directions (Fig. 1) can be easily calculated (e.g. L_x , L_y and L_z , in the case of E-S precursors). Volume expansion could be also calculated but the change from prismatic (solid precursor) to quasi-spherical shape (liquid foam) introduces some inaccuracies in the analysis that were skipped by simply considering the area expansion.

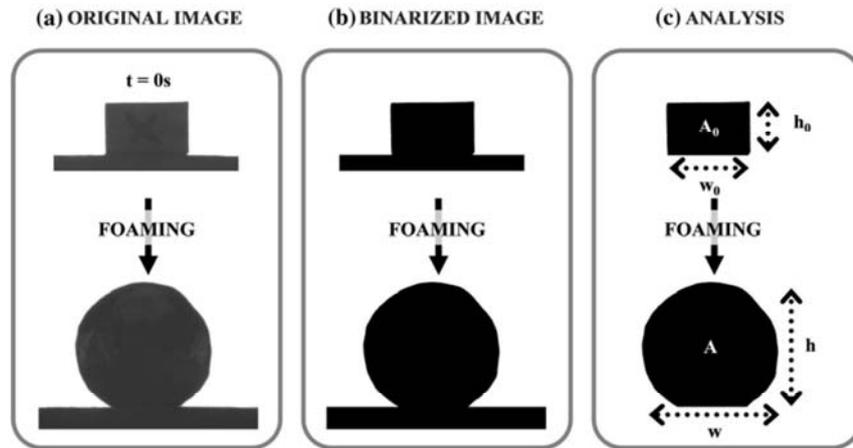
Lastly, all these numerical outputs are normalized by the correspondent initial ones (A_0 , h_0 , w_0 in Fig. 3c). Thus normalized shape descriptors: area expansion (A/A_0) in two the perpendicular planes and the linear expansions curves (e.g. L_x/L_{x0} , L_y/L_{y0} and L_z/L_{z0} for E-S) are obtained for each sample.

X-ray radiography

Complementarily to optical expandometry tests, X-ray radiography experiments were performed in selected samples. The system used has been described elsewhere [21, 22]. A heating plate, located in between the X-ray tube and the detector, heats the samples over the melting point while the full radioscopic sequence is acquired, typically at 1 Hz. This set up allowed observing the in situ evolution of the pore structure, and especially at initial stages according to the aim of this work. X-ray radiographies will be showed to describe (qualitatively) the pore-crack orientation at the early stages during the foaming process.



Fig. 3 Schematic of the image analysis protocol carried out in a single projection: **a** image acquisition, **b** image filtering and binarization and **c** quantitative analysis



X-ray microtomography

The 3D cellular structure of selected samples was also evaluated using X-ray microtomography. A collection of four E-S precursors were foamed at different expansion factors and later characterized. Foaming conditions were similar to the ones used in the in situ optical expandometry tests (in particular 710 °C at 1.3 K/s). Porosities of the resulting foams were ranging between 0.5 and 0.85. Samples were cut to proper dimensions for the tomography analysis. This characterization was done using a similar system as the one described at [29]. Voxel size in all cases was 20 μm³. The 3D analysis was focused on the quantification of the pore structure anisotropy. For that calculation, the mean pore size in one of the three spatial directions (*X*, see Fig. 1), considered as reference direction, was compared to the mean pore size in each one of the perpendicular directions. As a result two different cellular anisotropy (CA) values (CA^{Z^X} and CA^{Y^X}) were obtained for each sample.

Results

The presentation of results has been divided in three parts. In the first one ('Area expansion analysis' section), the effect of compaction technique and foaming conditions are analysed based on the area expansion curves. A more detailed characterization is presented in the second part ('Linear expansion analysis' section), where the analysis is focused on the linear expansion of particular precursors in different directions. Based on this information the expansion anisotropy (EA) will be also evaluated. Finally, in 'Anisotropy and pore orientation' section, the ex-situ characterization of the CA by microtomography is presented and compared with the previous in situ expandometry results.

Area expansion analysis

Comparison among compaction techniques

Figure 4 shows the area expansion for the four types of precursor analysed in this work. All these tests were done under the same foaming conditions, heating up the samples from room temperature up to 700 °C at an average heating rate of 2 K/s. In these particular experiments the PID control was based on the registered sample temperature. The sample temperature curve (AlSi10 samples; in grey) has been also plotted for a better interpretation. It can be observed that, in all cases, the expansion is developed in two stages (Fig. 4a). The early stage corresponds to the material growing in the solid and semi-solid state (before liquidus temperature), whereas the second stage takes place after the precursor is completely melted, i.e. above the liquidus temperature (marked in Fig. 4a). These two stages seem to be influenced by the precursor processing method, conferring a particular expansion in each case.

Figure 4b shows more in detail the region in the dashed rectangle in Fig. 4a, where the early expansion stage occurs. All the samples start expanding in the range 250–300 s (temperatures above 400 °C). Earlier expansion for the THX (AlSi6Cu4) precursor is observed at ~260 s (*T* ~ 410 °C) while expansion for the rest of precursors (AlSi10) begins at ~300 s (*T* ~ 480 °C). Delay in expansion is associated to a combination of a higher solidus temperature for AlSi10 precursors (*T_s* ~ 577 °C), in comparison to AlSi6Cu4 (*T_s* ~ 525 °C), and a dissimilar compaction technique. Nevertheless, in both cases the expansion begins approximately 100–110 °C below the solidus temperature of the correspondent alloy, which is in consonance with recent findings on gas released from powders by mass spectroscopy [30].

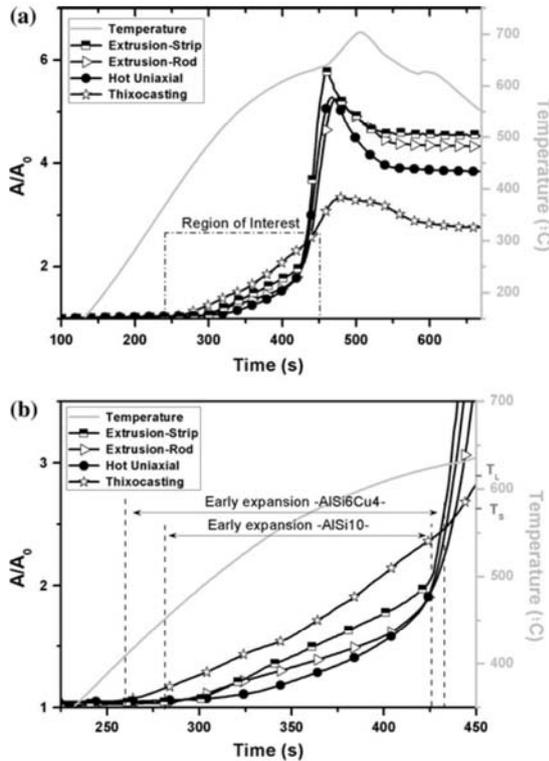


Fig. 4 Normalized area expansion of samples prepared by four different processing techniques: a complete expansion and b early expansion region. Temperature evolution of AlSi₁₀ samples is plotted in grey

Regarding the expansion dynamics, E-R and HUC materials present similar behaviour during the first stage (below the melting point), while E-S precursors (non-symmetrically processed) exhibit higher expansion rate. Finally, THX precursors showed the largest expansion below the melting point, at same temperature, reaching a final value of $A/A_0 = 2.3$, whereas $A/A_0 = 1.9$ for E-S and $A/A_0 = 1.7$ for E-R and HUC. This fact could be related to a different powder consolidation by thixocasting technique although the obtained precursor densification is similar to that found in the other techniques.

Once liquidus temperature has been reached, the expansion becomes more pronounced (Fig. 4a). In this second region the E-S is the material that faster grows, reaching the highest maximum expansion before collapse. E-R and HUC precursors exhibit again similar expansion behaviour, whereas THX (with the largest initial expansion) is the material that less expands in the liquid state. In fact it does neither show a significant modification of the expansion rate after the melting point. Foam collapse after the maximum expansion is rather high for the AlSi₁₀

foams, probably associated both to higher foam deterioration (overheating) [13] and shrinkage during cooling [25].

Effect of foaming conditions

It is known that the foaming temperature and the heating rate have certain effects on the maximum expansion and stability of aluminium foams [13]. Thus, it could be also expected a certain influence of this parameter on the initial expansion in the solid and semisolid state. In order to evaluate this effect, a series of foaming tests at different temperatures were performed on E-S samples. Figure 5 shows the curves of area expansion—XY and YZ plane views—versus time.

In these tests, the furnace temperature was set at four different set points (620, 650, 650 and 710 °C) reaching average heating rates of 1.3 K/s. It can be observed in Fig. 5 (temperature curves) that before the solidus temperature heating rate was the same, while the temperature evolution of the samples between solidus and liquidus

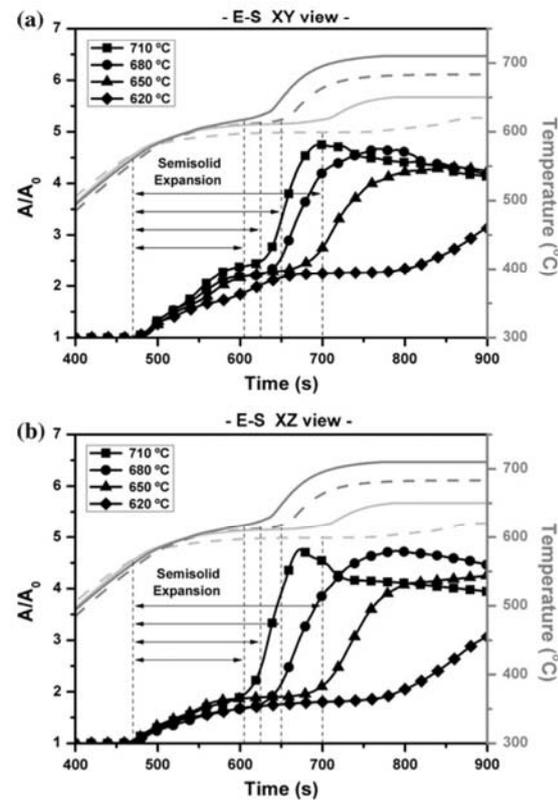


Fig. 5 Normalized area expansion (A/A_0) of E-S precursors foamed at different temperatures: a extrusion cross section (XY view) and b perpendicular to extrusion cross section (XZ view). Sample temperature curves are included in grey



temperature was clearly different in each case. The direct consequence of this is that the duration of the expansion in the semisolid state is inversely related to the set point temperature. Vertical dot lines and arrows in the graphs denote the beginning and the end of this initial expansion.

Value of area expansion at the end of the semisolid region seems to be slightly affected by the foaming conditions, although maximum expansion in liquid state shows more clearly this effect. The possible causes of this phenomenon will be commented in the ‘Effect of processing conditions’ section.

Influence of compaction direction

The comparison of the two perpendicular views (Fig. 5a, b) reveals that the expansion of E-S precursors is not symmetric. Although maximum area expansions are practically the same (indicating the natural trend of the foam to acquire a rounded shape in liquid state), the growth during the semisolid state is clearly dissimilar for the different views. Therefore, the processing direction seems to influence the expansion. In that sense, area expansion, at $T = T_{Liquidus}$, in the XY view (Fig. 5a; extrusion cross section) is higher ($A/A_0 > 2$ in all cases) than the one registered in the perpendicular XZ view (Fig. 5b; $A/A_0 < 2$ in all cases). Considering that the foam height is the same in both views, certain directional EA is expected. The analysis of the linear expansion in each direction (‘Linear expansion analysis’ section) will provide further information on this aspect.

Linear expansion analysis

The previous results revealed the necessity of comparing expansions in the three spatial directions (linear expansions, L/L_0 , instead of the typical area expansions, A/A_0) to better understand and quantify this phenomenon and the related mechanisms. Linear expansion results for E-S and HUC materials, foamed under the same conditions (650 °C at 1.3 K/s), are showed in Fig. 6.

During the semisolid state, E-S samples (Fig. 6a) exhibit a high expansion in the X-direction (direction of the highest deformation in the extrusion process), accompanied by a secondary moderate expansion in the Y-direction. However, non-appreciable expansion in the Z-direction (extrusion direction) is observed. After the melting point ($T_{Liquidus}$), the sample expands in the three spatial directions, showing a similar expansion rate in the X and Z directions while the linear expansion in the Y-direction shows a smoother transition.

On the other hand, HUC samples (Fig. 6b) only present early expansion in the direction of powders compaction, i.e. the Z-direction. This expansion is analogue to the

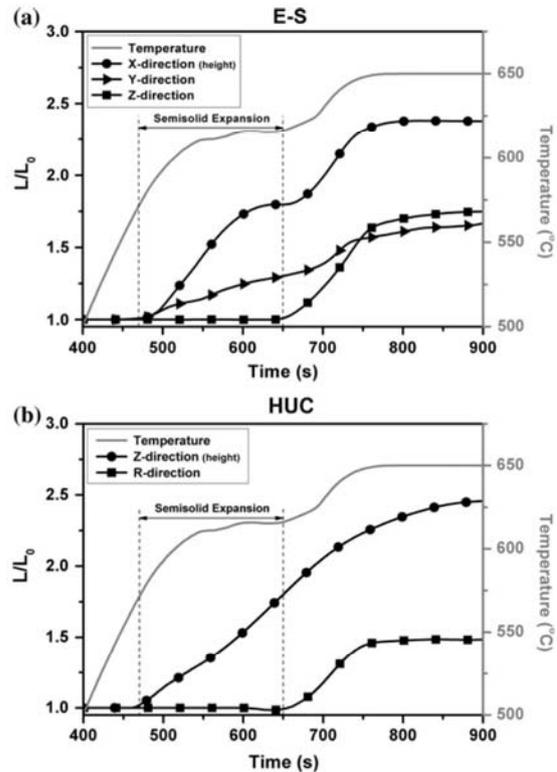


Fig. 6 Normalized directional expansion for two different processing techniques: **a** extruded strips (E-S) and **b** hot uniaxial compressed (HUC) precursors. Sample temperature is plotted in grey

expansion in the X-direction of E-S precursors although slightly smoother. Radial direction—R—does not exhibit variation within the semisolid state apart from a small decrease (~2 %) near $T_{Liquidus}$. After the melting point the sample expands in both directions simultaneously at similar expansion rate.

The analysis of the resting materials reveals that extruded rods present an expansion similar to E-S samples but with only two expansion directions—Z and R—due to processing symmetry. In these samples the first expanding direction is the radial—R—one (similarly to X-direction in E-S samples and Z-direction in HUC precursors). On the other hand, the thixocast material exhibits comparable linear expansions in each direction, both at semisolid and liquid states, i.e. it expands almost isotropically.

Anisotropy and pore orientation

The in situ evolution of the internal porous structure has been characterized by X-ray radioscapy technique. A different heating configuration has been used for these experiments with much higher heating velocities [22].



Fig. 7 Compared radiographies at early foaming stages for E-S precursor material: **a** XY view and **b** XZ view. Initial sample size $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$

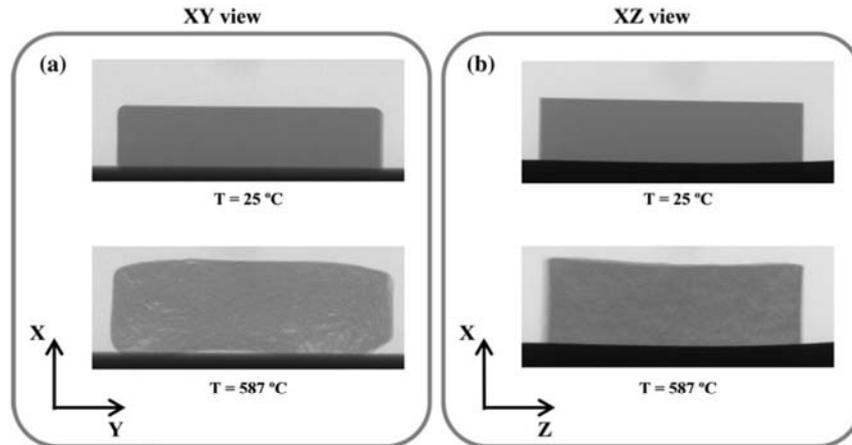


Figure 7 shows the radiographies of the E-S material (dimensions $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) at the beginning (Fig. 7, up) and during early expansion stage (Fig. 7, down). The two perpendicular views—XY and XZ—were obtained in two different tests (no rotating plate), under the same heating conditions. It is possible to appreciate cracks in both views. XY view (Fig. 7a) shows clearer that these cracks are planar oriented parallel to Y-direction, although near the lateral borders they tend to rotate parallel to X-direction. XZ view (Fig. 7b) allow observing these cracks in their longest direction, parallel to Z-direction, being possible to verify that cracks are elongated and oriented parallel to the extrusion direction of the initial powders. Similar results have been already observed in previous investigations using synchrotron X-ray tomography [16].

The reconstructed 3D images from the X-ray tomography analysis performed on the E-S foams at different expansion factors are shown in Fig. 8. The first two images (Fig. 8a, b) correspond to the material after expanding in volume (V/V_0) a factor of 2 and 2.25, respectively. Both expansions are developed in the semisolid state, below the melting point. In these renderings it can be clearly appreciated the aspect of the initial cracks, already mentioned in Fig. 7. At the beginning, these cracks are very narrow and highly orientated in the Z-direction. Subsequently, the sample expands and the cracks tend to grow more in the perpendicular directions (X and Y) progressively acquiring a rounded shape. Nevertheless, final pores still preserve certain residual orientation as it can be observed in the last two tomography reconstructions (Fig. 8c, d).

The quantitative analysis done over these structures (VOIs of 1000^3 pixels, $20 \mu\text{m}^3$ voxel size) is shown in Fig. 9. The calculated cellular anisotropies ($CA^{Z/X}$ and $CA^{Y/X}$) are referred to the direction of higher expansion (X in Fig. 6). They are plotted versus the volume expansion factor (V/V_0). It can be observed a decreasing anisotropy

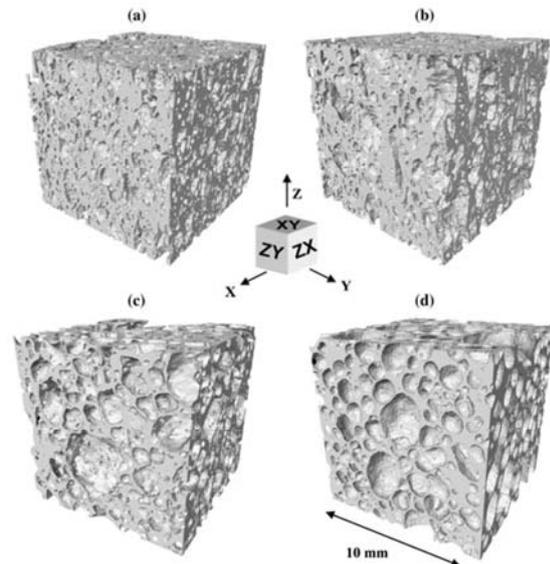


Fig. 8 Tomography reconstructions of E-S foams at different volume expansions: **a** $V/V_0 = 2$, **b** $V/V_0 = 2.25$, **c** $V/V_0 = 2.85$ and **d** $V/V_0 = 5$

with increasing porosity. A parallel tendency for both cellular anisotropies is appreciated, with higher $CA^{Z/X}$ values. A change in the trend for the reducing pore anisotropy with density is observed over a volume expansion in between 2 and 3. That region corresponds to the transition from semisolid to liquid state and the observed change in pore shape aspect from second (Fig. 8b) to the third tomography (Fig. 8c).

On the other hand, the curves for linear EA, included in Fig. 9 ($EA^{X/Y}$ and $EA^{X/Z}$ curves), have been obtained from Fig. 6 dividing the values of linear expansion in X-direction (direction with the highest expansion) by the values of

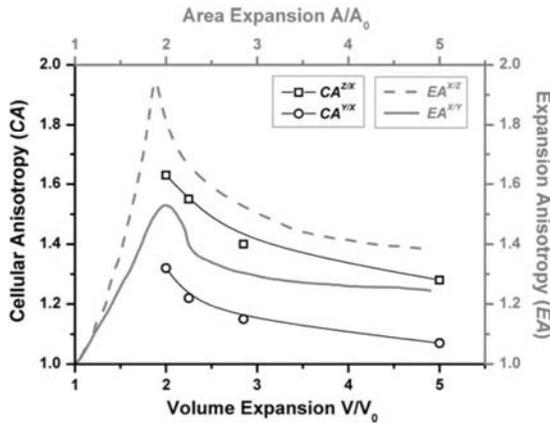


Fig. 9 Compared cellular (CA) and expansion anisotropy (EA)

linear expansion in the other two—perpendicular—directions (*Y* and *Z*). These curves have been plotted versus the correspondent area expansion (A/A_0) to provide a better comparison with the values of CA. In this case it can be observed an increase of both EA curves up to a maximum value around $A/A_0 \sim 2$, which corresponds to end of the expansion at temperatures below the melting point (Fig. 5). The asymmetrical expansion is manifested in the dissimilar maximum values reached ($EA_{max}^{X/Z} = 1.94$, while $EA_{max}^{X/Y} = 1.53$) and the different growing slopes of the curves. After this maximum value, both EA and CA curves decrease with expansion following a similar trend. However, EA curves are, in both cases, over the values of the CA ones.

Both types of anisotropies seem to decrease to a final constant value. In the case of CA, it seems to be close to 1 for $CA^{Y/X}$ while slightly higher (~ 1.2) for $CA^{Z/X}$. This result confirms the residual structural anisotropy of this type of materials even at high porosities, something that has been already proved to affect significantly the homogeneity of the mechanical response [8–11]. On the other hand the linear EA curves tend to a higher final value, between 1.2 and 1.4, possibly influenced by the original precursor shape [26], or even the effect of gravity (drainage).

Discussion

Expansion bellow the melting point

Primarily, the existence of expansion within the solid and semisolid state (Figs. 4, 5, 6) indicates the presence of gas inside the sample below the melting point. Sources of this gas are multiple. The main contribution is associated to the

characteristic decomposition of the blowing agent used (TiH_2), which starts releasing gas at around 350 °C. As an illustrative example, the dTG curve of a non-treated TiH_2 (GfE GmbH, $D_{50} = 20 \mu m$) is shown in Fig. 10, together with the DSC curve for the AISi₁₀ alloy material. It can be observed that nearly 50 % of hydrogen has been released before the melting point. Furthermore, sources of secondary gas contributions can be also found on the powders surface [31, 32] as well as dissolved in the solid state (especially profuse in the case of Mg powders [33]). In fact, the amount of this secondary gas is sufficient to produce foams using free-blowing agent precursors under special pressure conditions [34]. In addition, more recent studies have shown that the use of Mg-rich low melting point alloy compositions enables the production of foams without blowing agent, even in normal conditions [35].

Some strategies to reduce this early expansion are reported in the literature. One is the use of pre-treated TiH_2 , which delays the gas onset to higher temperatures [36–38]. An example of this is shown in Fig. 10 where the dTG curve (dash line) for pre-treated TiH_2 used in Form-grip process (24 h at 400 °C + 1 h at 500 °C [36]) has been plotted. Alternative foaming agents, with higher onset temperatures, like $CaCO_3$ can be also used to reduce this early expansion [39, 40]. On the other hand, there is also the possibility of working with lower melting point alloys [41, 42] or the use of smart matrix alloying, foaming agent and temperature cycle combinations to reduce the below-solidus gas release [43].

However, these alternatives would not completely suppress the studied early expansion since they focus on the mismatch between TiH_2 onset and alloy melting point, but the secondary gas sources are still present generating significant amounts of gas below the melting point that could lead to crack generation. In that sense, some recent studies have evaluated the influence of these secondary gas sources

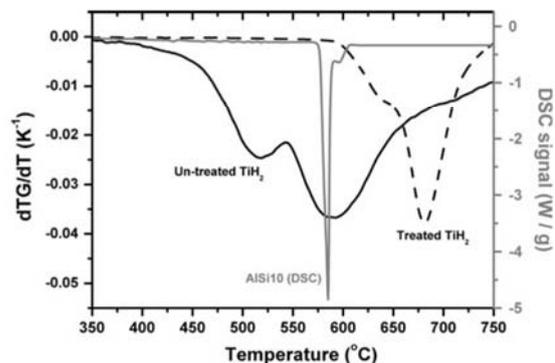


Fig. 10 Derivative of TG decomposition curve for an as received (solid line) and pre-treated (dash line) TiH_2 . In grey, DSC curve of an AISi₁₀ alloy



in the foaming process [44], as well as attempted strategies to eliminate them by compacting under vacuum systems with interesting results [30]. Another possible strategy is the use of external pressure during foaming. If external pressure is used during heating—as an example 10 bar—the cracks growth can be mostly avoided, allowing the bubbles to nucleate under a relative isotropic shape and obtaining similar or higher expansion factors once the pressure is released above the melting point [22]. Nevertheless, further investigation is needed to completely suppress all gas sources at low temperatures.

Effect of processing conditions

As demonstrated, an excessive amount of gas is generated below the solidus temperature creating certain overpressure that prone to produce cracks in the structure's weakest points. At this level, densification and inter-particle bonding become important to improve the foaming efficiency. This has been already reported [45, 46] in previous investigations. Excessive or to low densification will promote, respectively, larger cracks or high gas losses during expansion with similar non-optimum effects in foam expansion. In the present work, the observed differences in early expansion for the studied processing techniques (Fig. 4) can be, then, explained in terms of a different inter-particle bonding or gas generation, since densification was quite similar. In this sense, the effect of inter-particle bonding is expected to vary depending on the pressing directions involved.

On the other hand, foaming temperature exhibited a minor influence on the expansion at values $T = T_L$ (Fig. 5) in comparison with the effect on the expansion in liquid state. This fact seems to be mostly associated to equilibrium between the hydrogen production and the gas losses through the generated crack channels in the solid and semisolid state [47]. Therefore throughout the whole semisolid range the expansion reaches a maximum and keeps a constant value until the sample is completely melted and the cracks are 'sealed', allowing the sample to expand. At higher heating rates (higher furnace temperature in this case) the semisolid-state expansion is slightly higher considering the liquid fraction evolution [42] and the temperature-dependant hydrogen release [48]. Foam in liquid state is less affected by the gas losses, although the final expansion is clearly affected by the initial growth, considering the time duration of the expansion in semisolid state, i.e. total amount of hydrogen lost (efficiency).

Effect of intrinsic anisotropy

Considering that part of the expansion is developed at temperatures below the melting point, a possible

explanation for the observed anisotropic expansion behaviour (Figs. 5, 6) for the PM precursors analysed (except THX), and the elongated aspect of the initial cracks (Figs. 7, 8) could be found in terms of the intrinsic microstructural anisotropy of the precursor, which is induced by the processing conditions. It makes sense that an anisotropic powder-pressing technique, such as E-S, lead to anisotropic microstructures. Figure 11 shows optical micrographies of the three orthogonal planes of E-S precursors together with an illustrative—3D—montage (partially deformed images). It can be observed that silicon particles (dark particles) are oriented in the extrusion direction—Z, while aluminium powders (light background) are expected to be not only oriented but also deformed parallel to extrusion direction. The orientation is similar in X and Y directions (YZ and XZ planes, respectively), although the deformation and shear forces are expected to be higher in the X-direction since it is the thinnest dimension at the end of the die. Thus, it can be inferred that rectangular die profile produces a dissimilar stress and shear forces that affect powder bonding in the X and Y directions. This anisotropic bonding could explain the asymmetrical expansion behaviour—Figs. 5, 6 and 7—originated when the inner gas pressure tries to be released, generating elongated cracks perpendicular to the weakest directions and later 'inflating' them. Expansion characteristics of E-R precursors could be understood in a similar way but under a radial symmetry.

Similarly in HUC samples (Fig. 6b), the constituent particles—Al and Si powders—tend to orientate perpendicular to the compaction direction, Z. Thus, the

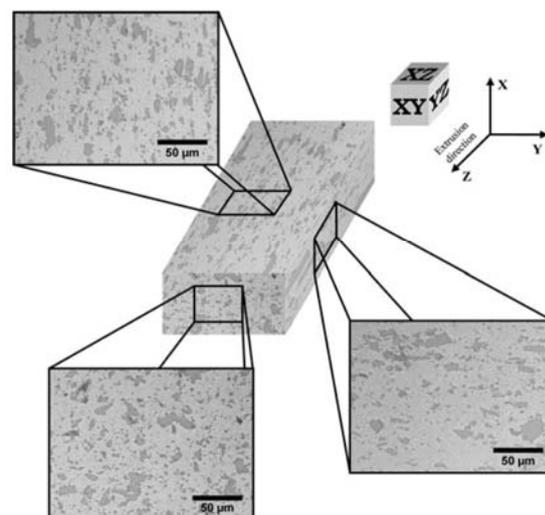


Fig. 11 Scheme of Si powder particles orientation (dark particles) in the different directions for E-S material



subsequent cracks originated by the early gas sources are expected to be also aligned perpendicular to the compaction direction, being this direction—Z—the one registering the expansion in solid and semisolid state.

Finally, as thixocast material is injected in semisolid state [27], the powder particles, and the inter-particle bonding, have no preferential orientation being quasi-isotropic. Therefore, uniform and rounded pores are expected [49] as well as an almost isotropic expansion. However, the particular thermal history of the precursor could also have a great influence on later foaming efficiency, something deduced from the observed lower expansion of THX samples in the liquid state [49].

Related to this, strategies to prevent, or at least reduce, the origination of elongated cracks in the early stages of the foaming process should also consider the reduction of this intrinsic anisotropy of the microstructure, induced during the powder processing. In this way, the influence of compaction conditions [42, 43, 50] is clear. The best option seems to be an isotropic powder processing. However, this is not always viable due to the necessity of having shear and compression forces to partially break the oxide layer covering the powder particles allowing a better inter-particle bonding. The incorporation of other—‘soft’, low melting point—alloying elements as additives (Sn, Zn, etc.) in the initial powder blend could also lead to a better precursor consolidation and densification and also to improve the foam expansion [51, 52].

On the other hand, the particle size distribution and morphology of the alloying powders (not for TiH_2 [53, 54]) may have important influence in the powder rheology and, thus, in the initial microstructure of the precursor, so further investigation in this field would be of interest for the metal foam community.

Complementary strategies could be found in the use of post-processing techniques. One of them could be the annealing of the initial precursors, obviously at temperatures below the decomposition of the TiH_2 . This method directly enhances the atomic diffusion between particles, so improving the metallic union and reducing the weak points where the cracks appear. Another potential technique could be cold or hot working of the precursors. In this way, previous studies have already reported the benefits of prior deformation on precursor’s microstructure as well as in later foaming behaviour and cellular structure [55, 56].

Correlation between anisotropies (EA and CA)

The correlation between the external anisotropic expansion (Figs. 5, 6) and the internal anisotropic cellular structure (Fig. 8) gets easy and intuitive explanation. Initial micro-cracks generated in the solid-state tend to propagate in the directions of the lowest inter-particle bonding (Z-direction

for E-S) and are inflated when the precursor softens (semisolid region). Crack inflation is mostly developed in a plane perpendicular to its elongation direction—Z—and this is translated into an equivalent macroscopic evolution of the precursor material (growing in X and Y directions but not in Z-direction). At a certain point near the liquidus temperature, the high liquid fraction makes the cracks to acquire a rounded bubble-like appearance and the pore will expand in the three spatial directions. In the liquid state the linear growth in similar directions occurs at a similar rate (according to Figs. 5, 6), nevertheless average pore morphology keeps some remaining CA, i.e. ellipsoidal pore aspect. On the other hand the EA curves suffer from other in-stability phenomena, like coalescence (especially near the surface) and gravity that affect on the external shape of the foam (mostly by drainage).

Conclusions

By in-situ 3D optical expandometry it has been proved that the expansion in solid and semisolid state of PM aluminium foams is anisotropic, being this behaviour highly influenced by the powder processing technique (which is either anisotropic in most of cases).

Evaluation of pore morphology by both in-situ and ex-situ techniques confirms the presence of elongated cracks in the initial solid precursors, which are oriented in particular directions associated to processing conditions.

A clear correlation between both types of anisotropies—expansional, EA, and structural, CA—has been found. Therefore, the analysis of the macroscopic expansion in early stages seems to be a valid tool to provide information about the cellular structure anisotropy in PM aluminium foams.

On the other hand, linear expansion and pore aspect ratio evolution could be also directly correlated to precursor’s microstructure, which presents an intrinsic anisotropy as a result of processing conditions.

Improvement of cellular structure necessarily goes through a reduction of the initial—solid and semisolid—expansion which it is influenced by a double contribution from the early gas sources and the intrinsic microstructural anisotropy. Strategies to reduce it should work in the direction of suppressing any gas source below the melting point (blowing agent modification, elimination of secondary gas sources, the use of an alloy with higher liquid fraction at lower temperatures, the use of an external pressure, etc.) and, on the other hand, in reducing the microstructural orientation (implementation of an alternative processing technique) to obtain an isotropic pore formation and foam expansion.



Acknowledgements The authors are grateful to the Alulight Company in Austria and the IFAM Bremen institute (Dr. Weise) which supplied the materials. In addition, the financial support of Spanish Ministry of Science and Education (FPU Grant Ref-AP-2007-03318, JCI-2011-09775, MAT 2009-14001-C02-01, MAT 2012-34901) and the Junta of Castille and Leon (VA174A12 2) is also acknowledged.

References

1. Ashby MF (2000) Metal foams: a design guide. Butterworth-Heinemann, Oxford
2. Banhart J (2000) *J Met* 52:22
3. Yu CJ, Eifert HH, Banhart J, Baumeister J (1998) *Mater Res Innov* 2:181
4. Banhart J (2001) *Prog Mater Sci* 46:559
5. Ito K, Kobayashi H (2006) *Adv Eng Mater* 8:828
6. Baumgärtner F, Duarte I, Banhart J (2000) *Adv Eng Mater* 2:168
7. Banhart J, Wolfgang S (2008) *Adv Eng Mater* 10:793
8. Banhart J, Baumeister J (1998) *J Mater Sci* 33:1431. doi:10.1023/A:1004383222228
9. McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF (1999) *Acta Mater* 47:2331
10. Motz C, Rippan R (2002) *Acta Mater* 50:2013
11. Nosko M, Simancik F, Florek R (2010) *Mater Sci Eng A* 527:5900
12. Gibson LJ, Ashby MF (1988) Cellular solids: structure and properties. Pergamon Press, Oxford
13. Duarte I, Banhart J (2000) *Acta Mater* 48:2349
14. Matijasevic B, Banhart J (2006) *Scripta Mater* 54:503
15. Kennedy AR (2002) *J Mater Sci Lett* 21:1555
16. Helfen L, Baumbach T, Stanzick H, Banhart J, Elmoutouakkil A, Cloetens P (2002) *Adv Eng Mater* 4:808
17. Helfen L, Baumbach T, Pernot P, Cloetens P, Stanzick H, Schladitz K, Banhart J (2005) *App Phys Lett* 86:231907
18. Körner C, Berger F, Arnold M, Stadelmann C, Singer RF (2000) *Mater Sci Technol* 16:781
19. Youn SW, Kang CG (2004) *Metall Mater Trans B* 35:769
20. Banhart J, Stanzick H, Helfen L, Baumbach T (2001) *App Phys Lett* 78:1152
21. Garcia-Moreno F, Fromme M, Banhart J (2004) *Adv Eng Mater* 6:416
22. Garcia-Moreno F, Babcsan N, Banhart J (2005) *Colloids Surf A* 263:290
23. Brunkel O, Odenbach S (2006) *J Phys Condens Matter* 18:6493
24. Stanzick H, Danilkin S, Klenke J, Banhart J (2002) *Appl Phys A* 74:1118
25. Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J (2010) *Acta Mater* 58:6358
26. Solórzano E, Antunes M, Saiz-Arroyo C, Rodríguez-Pérez MA, Velasco JL, de Saja JA (2012) *J Appl Polym Sci* 125:1059
27. Weise J, Stanzick H, Banhart J (2003) In: Banhart J, Fleck NA, Mortensen A (eds) Cellular metals: manufacture, properties and applications. MIT Publishing, Berlin, p 169
28. Abramoff MD, Magelhaes PJ, Ram SJ (2004) *Bioph Int* 11:36
29. Olurin OB, Arnold M, Körner C, Singer RF (2002) *Mater Sci Eng A* 328:334
30. Jimenez C, Garcia-Moreno F, Mukherjee M, Goerke O, Banhart J (2009) *Scripta Mater* 61:552
31. Wafers K, Misra C (1987) Alcoa Tech Paper 19:37
32. Estrada JL, Duszczuk J, Korevaar BM (1991) *J Mater Sci* 26:1431. doi:10.1007/BF00544650
33. Shearouse J, Mikucki B (1994) *Mater Manuf* 103:542
34. Garcia-Moreno F, Banhart J (2007) *Colloids Surf A* 309:264
35. Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Jimenez C, Banhart J (2010) *Adv Eng Mater* 12:472
36. Gergely V, Clyne B (2000) *Adv Eng Mater* 2:175
37. Kennedy AR (2002) *Scripta Mater* 47:763
38. Matijasevic-Lux B, Banhart J, Fiechter S, Görke O, Wanderka N (2006) *Acta Mater* 54:1887
39. Gergely V, Curran DC, Clyne TW (2003) *Compos Sci Technol* 63:2301
40. Haesche M, Lehmhus D, Weise J, Wichmann M, Mocellin ICM (2010) *J Mater Sci Technol* 26:845
41. Lehmhus D, Busse M (2004) *Adv Eng Mater* 6:391
42. Helwig HM, Garcia-Moreno F, Banhart J (2011) *J Mater Sci* 46:5227. doi:10.1007/s10853-011-5460-5
43. Lehmhus D (2010) *Adv Eng Mater* 12:465
44. Jimenez C, Garcia-Moreno F, Banhart J, Zehl G (2008) In: Lefebvre LP, Banhart J, Dunand D (eds) Porous metals and metallic foams. DEStech Pub, Lancaster, p 59
45. Asavavisithchai S, Kennedy AR (2006) *Adv Eng Mater* 8:810
46. Helwig HM, Hiller S, Garcia-Moreno F, Banhart J (2009) *Metall Mater Trans B* 40:755
47. Jimenez C, Garcia-Moreno F, Pfrezschner B, Klaus M, Wollgarten M, Zizak L, Schumacher G, Tovar M, Banhart J (2011) *Acta Mater* 59:6318
48. Illekova E, Harnuskova J, Florek R, Simancik F, Matko I, Svec P (2011) *J Therm Anal Calorim* 105:583
49. Haesche M, Weise J, Garcia-Moreno F, Banhart J (2008) *Mat Sci Eng A* 480:283
50. Bonaccorsi L, Proverbio E (2006) *Adv Eng Mater* 8:864
51. Asavavisithchai S, Kennedy AR (2006) *Scripta Mater* 54:1331
52. Aguirre-Perales LY, Jung IH, Drew RAL (2012) *Acta Mater* 60:759
53. Ibrahim A, Korner C, Singer RF (2008) *Adv Eng Mater* 19:845
54. Proa-Flores PM, Mendoza-Suarez G, Drew RAL (2012) *J Mater Sci* 47:455. doi:10.1007/s10853-011-5820-1
55. Frei J, Gergely V, Mortensen A, Clyne TW (2002) *Adv Eng Mater* 4:749
56. Suzuki R, Kitazono K (2010) *J Jpn Inst Met* 74:314



6.2.2 Efecto de la microestructura del precursor PM en la expansión inicial

Tomando como partida los resultados obtenidos en el trabajo mostrado en la sección anterior, se ha considerado necesario llevar a cabo una caracterización más detallada de la relación entre el estado inicial del material precursor y su comportamiento durante la primera etapa de la expansión.

Para ello se han estudiado varios precursores producidos bajo distintos parámetros de procesado. En concreto se ha evaluado la posible influencia de cuatro parámetros del proceso: el tipo de polvo empleado (prealeado o ‘puro’), la técnica de compactado, (E-S o HUC), la presión de compactado de los polvos (en el caso de los precursores HUC) y la cantidad de agente espumante incorporado.

Los resultados de esta investigación se presentan en el artículo adjunto a esta sección, el cual ha sido publicado en la revista **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. **44(4)**, pp. **984–991 (2013)**, bajo el título “*Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams*” [4].

Entre las principales aportaciones de este trabajo destaca el uso de la técnica de difracción de rayos X para la caracterización de la estructura cristalina de los precursores, prestando especial atención a la presencia de orientaciones cristalográficas preferentes (o *textura*, como también se ha mostrado en la sección 5.2.4). Cabe decir de nuevo, que la textura es un fenómeno muy frecuente en metales procesados en estado sólido (extrusión, laminación, forja, ruta pulvimetalúrgica, etc.). Además se sabe que tiene una gran influencia sobre las propiedades macroscópicas de los materiales [5]. Sin embargo, no ha sido aún considerada de forma sistemática en el estudio de los precursores PM de espuma de aluminio, por lo que se desconoce su influencia real sobre el espumado.

Los resultados obtenidos han demostrado la presencia de una significativa textura en los precursores PM, signo de una anisotropía microestructural inducida en el procesado, y cuya magnitud depende en gran medida del tipo de polvo empleado (a través de su deformabilidad), pero sobretodo por la presión de compactado y/o la técnica empleada a tal fin (figura 5.6). Por otro lado, la cantidad de agente espumante no a mostrado efecto sobre la textura o la anisotropía microestructural, algo que era esperable no obstante dada su reducida proporción y tamaño con respecto a las partículas de polvo metálico.

En lo referente a la expansión semisólida de los precursores y a su carácter anisotrópico, se ha encontrado una relación directa con el grado de anisotropía cristalográfica (textura) registrado en ellos. Esto es, a mayor textura en el precursor, mayor ha sido la anisotropía en la expansión semisólida.



A pesar de que no existe una conexión directa entre la textura del material y su expansión, en el artículo se discute este resultado en base a la relación que guardan ambos fenómenos o características con el grado de consolidación y la orientación de la unión entre las partículas que conforman el material precursor.

En ese sentido, en el artículo se comenta también el posible potencial de los resultados encontrados. Por un lado sería posible evaluar la calidad de los precursores fabricados (grado de orientación en la unión entre las partículas) mediante una técnica no destructiva y que no requiere de complicada preparación previa y por otro lado, se podría utilizar esta correlación empírica para ayudar a predecir la evolución de los precursores durante el espumado. Obviamente, para ello sería conveniente realizar un estudio más sistemático que el presentado en esta memoria y ampliar así el conocimiento de la textura en los precursores PM de espuma de aluminio.

Por ese motivo, en paralelo a las investigaciones sobre el espumado, se ha considerado importante comenzar a usar técnicas más avanzadas y precisas para la determinación y cuantificación de la textura de los precursores PM, como es el caso de la técnica de difracción de doble ángulo (véanse la sección 3.3.1.7 y la sección 5.2.4 para más detalles). Los resultados obtenidos hasta la fecha, algunos de los cuales fueron expuestos, mediante un póster, en el 7º congreso internacional *MetFoam2011* (véase tabla 1.1), muestran una concordancia con lo ya observado en el trabajo adjunto en esta sección, esto es, una menor y más isotropa expansión semisólida cuando el material estudiado presenta menos textura. Por tanto, las expectativas puestas en esta técnica parecen prometedoras y por ello se continuará empleando en estudios futuros (capítulo 9).



Effect of Microstructural Anisotropy of PM Precursors on the Characteristic Expansion of Aluminum Foams

JAIME LÁZARO, ESTER LAGUNA-GUTIÉRREZ, EUSEBIO SOLÓRZANO,
and MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ-PÉREZ

This work investigates the causes of the anisotropic early expansion (below the melting point) of powder metallurgical (PM) aluminum foam precursors by evaluating the crystallographic anisotropy induced during the production of the precursor materials. A varied group of precursors prepared using different parameters and techniques (direct powder extrusion and hot uniaxial compression) has been investigated. Multidirectional foaming expansion has been registered *in situ* by means of the optical expandometry technique, while X-ray diffraction has been used to characterize the preferred crystallographic orientation (texture) of the pressed powders. The results point to a clear correlation between the expansion anisotropy and the microstructural crystallographic anisotropy of the precursors. Although this correlation is not a direct cause-effect phenomenon, it is a good indicator of intrinsic precursor characteristics, such as densification and powder interparticle bonding, which govern the expansion behavior during the early stages when the material is still in a solid or semisolid state.

DOI: 10.1007/s11663-013-9852-6

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2013

I. INTRODUCTION

THE applicability of powder metallurgical (PM) aluminum foams in many sectors has been widely validated due to their excellent combination of properties and the facility to produce samples with complex shapes.^[1-3] However, they still present a nonuniform and poorly reproducible cellular structure. As a direct consequence, they exhibit a high scattering in mechanical properties,^[4-7] which implies the use of higher safety indexes to compensate for this uncertainty, as well as a deviation from the general foam models (properties below predicted values).^[8] This fact makes them less competitive in comparison to other materials and limits the applicability of aluminum foams.

The causes of this poor cellular structure quality are diverse. One of the already reported phenomena occurring in the materials foamed via the powder metallurgical route is the presence of an initial expansion, while the precursor is still in the solid or semisolid state, called anisotropic early expansion,^[9] which influences the later evolution of the liquid foam and the final cellular structure.^[10] The effect of this expansion has been reported as detrimental for the cellular structure quality because more cracks and defects are created at this early stage.^[10] In that way, any investigation focused on the characterization (including causes or related production parameters) of this early growing in semisolid state is of obvious interest for a better

understanding of the foaming process and as a first step to optimize the cellular structure and the physical properties.

This early expansion is known to be mainly associated with the blowing agent decomposition (typically TiH_2) starting at a temperature below the melting point of most aluminum alloys.^[11] In fact, the use of pretreated TiH_2 , to delay the H_2 generation,^[12] results in lower expansion below the melting point and improved cellular structures.^[13] However, it is also known that the presence of gas at early solid or semisolid stages cannot be completely avoided due to the adsorbates present in the surface of the initial powders; it is possible to use them for foaming precursors free of a blowing agent under special pressure conditions.^[14] Recent studies have attempted to eliminate these adsorbates by producing the precursors under vacuum conditions with interesting results,^[15] but further investigation is still needed in this area. Finally, it has been reported that particular Mg-rich low-melting-point alloys present sufficient hydrogen, dissolved in the solid state, to generate a high-quality foam structure in normal conditions.^[16]

In any case, the presence of these gases below the melting point of the alloy does not justify by itself why this expansion is anisotropic, as found in previous studies.^[9,17] It does not explain the elongated initial aspect of the generated cracks at these early stages.^[18,19] The causes of this peculiar behavior of PM precursors remain in their own microstructure characteristics mainly anisotropy derived from the powder processing. Therefore, the characterization of the initial precursor and the possible effect of its composition and microstructure on the later expansion should provide a way to further understand the production structure relationship and the possibilities to improve the quality of the cellular structure in aluminum foams.

JAIME LÁZARO and ESTER LAGUNA-GUTIÉRREZ, Ph.D. Students, EUSEBIO SOLÓRZANO, Associate Researcher, and MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ-PÉREZ, Professor, are with the Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, Faculty of Science, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Contact e-mail: esolo@fmc.uva.es
Manuscript submitted September 11, 2012.
Article published online April 26, 2013.



There are several research studies dealing with the characteristics of the PM precursors and their influence on foaming behavior. For instance, it has been reported to be essential to reach a sufficiently high powder densification aimed to encapsulate the hydride particles in the matrix, preventing the effusion of the generated gas out from the precursor.^[20,21] In addition, the effect of different parameters, such as compaction technique,^[22] pressure,^[23,24] temperature and time,^[9,21–23] alloy composition,^[25,26] compaction atmosphere,^[15,22] amount and size distribution of blowing agent,^[27,28] or even tool configuration,^[29] on the foamability of PM precursors, has been widely studied. However, the influence of these parameters on the anisotropy of precursor's microstructure and its effect on the anisotropic foaming behavior has not been studied systematically. Only a few studies^[18,19,30] qualitatively discussed the apparent correlation between the powder processing direction (nonisotropic pressing) and the orientation and shape of the initial crack formation in the early stages of foaming. In this sense, it is a fact that during the pressing action in PM processing (primarily extrusion or uniaxial compaction), the powder particles undergo relative movements, which reduce the space between them, thereby increasing the densification and partially breaking the oxide layer, which permits a more efficient metallic bonding.^[31] Although helped by the temperature, which increases atomic diffusion, this union is mainly associated with the deformation of the powder particles and their constituent grains. As a consequence, PM materials typically present a high preferred crystallographic orientation or texture. The crystallographic state of conventional PM materials is frequently studied by researchers in that field because of its importance on the later macroscopic properties of the specimens (hard tools, gears, etc.), but it is still not a well-studied parameter in the field of PM aluminum foams.

For that reason, this work attempts, for a first time, to establish the relationship between the anisotropic early expansion of PM foam precursors and the microstructural anisotropy of the precursor material processed under varying conditions, aiming at providing not only phenomenological correlations but also numerical ones. For this purpose, two different techniques *in situ* expandometry and X-ray diffraction have been used to characterize the foaming expansion and the precursor's microstructural orientation, respectively.

There is a clear interest in understanding certain aspects on this issue with the final objective of reducing, or at least controlling, all factors producing defects in the final cellular structure of aluminum foams.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

Precursors produced by two different compaction techniques were used in this study. On the one hand, precursors fabricated using the direct powder extrusion

conform method were supplied by Alulight Company (Ranshofen, Austria) as 500-mm-long strip-shaped specimens ($20 \times 5 \text{ mm}^2$ cross-section). On the other hand, cylindrical tablets were produced in our laboratory by hot uniaxial pressing (HUP). Preparation of these last precursors was carried out in a 30-mm diameter cylindrical steel die, applying a standard pressure of 275 MPa at 673 K (400 °C) for 5 minutes.

Two different aluminum alloys were considered for each compaction method due to their dissimilar compactability. A mixture of Al ($D_{50} = 110 \mu\text{m}$), Si ($D_{50} = 40 \mu\text{m}$), and TiH_2 ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$, untreated) powders was used for producing the AlSi10 + 0.4 wt pct TiH_2 precursor, whereas a combination of prealloyed powders, AlSi12 ($D_{50} = 100 \mu\text{m}$) and AlMg5 ($D_{50} = 50 \mu\text{m}$), was used to obtain the AlSi9.6Mg1 + 0.8 wt pct TiH_2 precursor material. Densification grade after uniaxial compaction was 99 pct for AlSi and 98.9 pct for AlSiMg precursors, in comparison with 99.5 pct and 99.6 pct, respectively, for the extruded ones.

Complementarily, a group of AlSi10 (+0.4 wt pct TiH_2) precursors were HUP under two additional compaction pressures (200 and 350 MPa). The densification grades reached in these cases were 98.4 pct and 99.2 pct, respectively. These last samples allowed us to evaluate the effect of this important parameter (compaction pressure) on the subsequent consolidation and orientation of precursor material as well as the early expansion behavior.

The produced samples were cut and properly prepared to be analyzed by the characterization techniques explained in the following sections (Section II B and II C). The extruded precursors (E-S) were analyzed in the three spatial directions, having as a reference the X direction (Figure 1(a)). In these precursors, X is the direction of maximum stress in the die input, while Z corresponds to the extrusion direction. The HUP tablets were only analyzed in two spatial directions due to the radial symmetry in their geometry, with Z the reference direction of both compression and maximum stress in the die (Figure 1(b)).

B. X-Ray Diffraction

Orthogonal cuts were performed on each precursor to obtain, from the inner part of the sample, a representative surface (actually a plane). All planes have been denoted (Figure 1) by the corresponding orthogonal direction: X^\perp , Y^\perp , Z^\perp for the E-S samples and Z^\perp , R^\perp for the HUP precursors. Complementarily, X-ray diffraction was also performed on powders of the two studied alloys; these materials have been used as reference materials, considering them to be isotropic due to the random powder orientation.

A Philips PW 1050/71 X-ray diffractometer (Philips, Amsterdam, the Netherlands) was used for the characterization of the cut surfaces. Radial scans of diffracted intensity (I) vs scattering angle (2θ) were recorded in the range of 5 to 70 deg in steps of 0.02 deg. The peaks obtained in the diffractograms were first indexed according to the correspondent family of crystallo-



graphic planes (h k l) for the alloying constituents and then normalized to the intensity value of the first peak of aluminum, $I_{Al(111)}$, to facilitate the interpretation.

For an isotropic (nonoriented) specimen, the normalized X-ray diffraction pattern should be the same independently of the spatial direction (surface) characterized. However, if one direction exhibits a different intensity pattern, then a *preferred crystallographic orientation* or *texture* in the material can be assumed. This assumption is based on the fact that, in a normalized diffractogram, the deviation of intensity from the “isotropic” value at any particular Bragg angle (2θ) depends only on the number of grains that are oriented with the corresponding crystallographic plane (h k l) parallel, or roughly parallel, to the specimen surface.^[32] For that reason, the anisotropy in the crystallographic orientation denoted by A^C has been numerically estimated in this work by considering the ratio of intensities between the different orthogonal surfaces, for the peak that shows the largest differences among them.

C. Optical Expandometry

The characterization of foaming expansion behavior was performed in an optical expandometer device similar

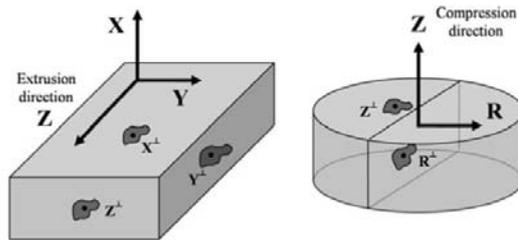


Fig. 1—Precursors analyzed. Extruded strips (E-S, left), HUP tablets (right). Z corresponds to the extrusion or compaction direction, respectively. • corresponds to XRD tested planes.

to the one described by Lázaro *et al.*^[9] and Rodríguez-Pérez *et al.*,^[17] which allows registering the expansion in the three spatial dimensions by an image acquisition process in two perpendicular planes of the sample (planes XY and XZ in the case of E-S specimens).

To this end, prismatic pieces were cut from the precursors. Dimensions of such specimens were Z, Y = 6 mm, X = 2 mm for the extruded precursors, and Z = 2 mm, $R_x, R_y = 6$ mm for the uniaxially pressed tablets.

Foaming tests were done by heating the specimens from room temperature to 1023 K (750 °C) at an average heating rate of 1.4 ± 0.1 K/s. The sequence of images was recorded at 1 Hz in synchronization with sample temperature acquisition by means of a thermocouple placed in contact with the bottom surface of the sample.

After acquisition, an image analysis protocol, based on the ImageJ software (National Institutes of Health, Bethesda, MD),^[33] was carried to extract numerical values of sample expansion in each direction, as described in detail by Solórzano *et al.*^[34]

III. RESULTS

In the first section (Section III A), the X-ray diffraction results, showing the orientation of the materials under study, are presented. In a second part (Section III B), the expansion behavior, focused on the semisolid state, for the different processing conditions and materials is described.

A. Crystallographic Orientation

Figure 2(a) shows the normalized X-ray diffractograms ($I_{Al(111)}$ was used as reference signal) for the three orthogonal surfaces analyzed in the extruded AlSi10 precursors (denoted as $X^{\perp}, Y^{\perp}, Z^{\perp}$, respectively). The

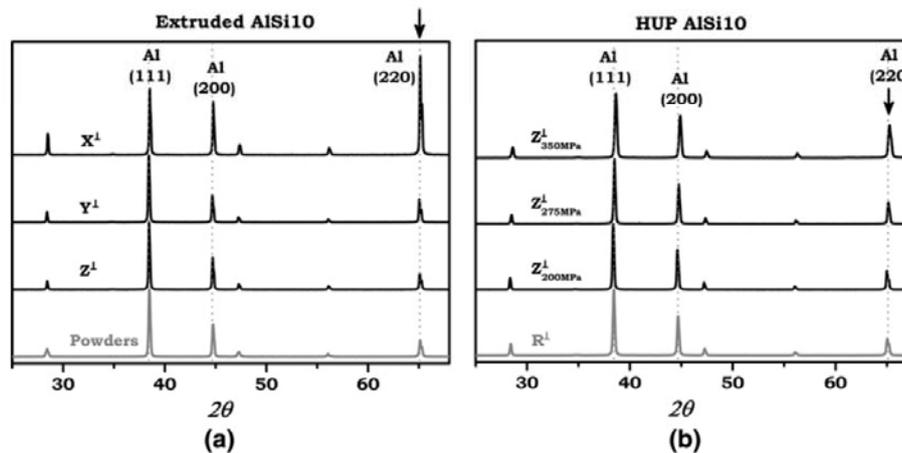


Fig. 2—X-ray diffractograms for the AlSi10 precursors in the different spatial directions: (a) extruded strips (E-S) and (b) HUP tablets at different compaction conditions.



diffractogram of the powders (a mixture of Al and 10 wt pct Si particles) has been also included in the graph to show the pattern of an isotropic material. The indexed peaks in the figure (2nd, 3rd, and 6th) correspond, respectively, to the (111), (200), and (220) Al_{fcc} (face-centered cubic [fcc]) crystallographic family planes. The other peaks in the diffractogram, caused by the silicon phase, have not been considered in the analysis of crystallographic anisotropy due to their lower intensity values (precursor is 90 pct Al) and the poorer deformability (fragile nature) of Si particles.

In the compared diffractograms, it can be appreciated how the Z[⊥] one (extrusion cross-section) is very similar to the powder's one, which means that in that direction there is no anisotropy evidence. On the other hand, Y[⊥] pattern only presents a small increase of the 3rd Al peak, (220). A diffractogram of X[⊥] (plane of maximum stress during extrusion) exhibits much higher intensity values for the 2nd (200) and 3rd (220) Al peaks.

Similar results can be observed for the precursors produced by HUP. The diffractograms obtained from

Z[⊥] surface for the three AlSi10 samples, prepared at different compaction pressures, are plotted in Figure 2(b) together with the pattern corresponding to R[⊥] surface, which is same for the three types of precursors and very similar to the powders pattern. The direct influence of compaction pressure on the intensity of Al₍₂₂₀₎ peak for Z[⊥] surface is, again, clearly appreciated; i.e., the relative intensity of this peak tends to increase with increasing compaction pressure.

The difference between the intensity values for the same peak (after normalization) measured in different directions can be considered as an evidence of preferred crystallographic orientation/texture in the specimen. The highest discrepancy was observed for the Al₍₂₂₀₎ peak (marked with an arrow in Figure 2). Based on this peak intensity, the crystallographic anisotropies A^C have been estimated for extruded precursors as the ratio of relative peak intensities between the different planes, i.e., $A_{X^{\perp}/Y^{\perp}}^C = I_{(220)}^{X^{\perp}}/I_{(220)}^{Y^{\perp}}$ and $A_{X^{\perp}/Z^{\perp}}^C = I_{(220)}^{X^{\perp}}/I_{(220)}^{Z^{\perp}}$. Crystallographic anisotropy for hot uniaxial compacted precursors was determined as $A_{Z^{\perp}/R^{\perp}}^C = I_{(220)}^{Z^{\perp}}/I_{(220)}^{R^{\perp}}$.

Another interesting result, which was only appreciated in the diffractograms of AlSi10 precursors, is the effect of processing conditions on the displacement of Al peaks to higher (2θ) values. This phenomenon can be better observed on X[⊥] (Figure 2(a)) and on Z[⊥] (350 MPa, Figure 2(b)) diffractograms. Peak displacement is associated with variation (reduction) of the Al crystal lattice parameter in the measured direction and with the presence of residual tensions within the material. As an example, calculations on the lattice parameter for the AlSi10 HUP materials showed a reduction from 4.056 ± 0.003 Å (200 MPa) to 4.034 ± 0.005 Å (350 MPa). On the other hand, the lattice parameter for AlSiMg materials in the different directions exhibit a nearly constant value (4.048 ± 0.002 Å).

The calculated values of A^C for all the samples considered in the study, including the AlSiMg precursors, are shown in Figure 3. The I_{X[⊥]}/I_{Y[⊥]} ratio shows lower magnitude than the I_{X[⊥]}/I_{Z[⊥]} ratio in both extruded materials. It can be observed also that compaction

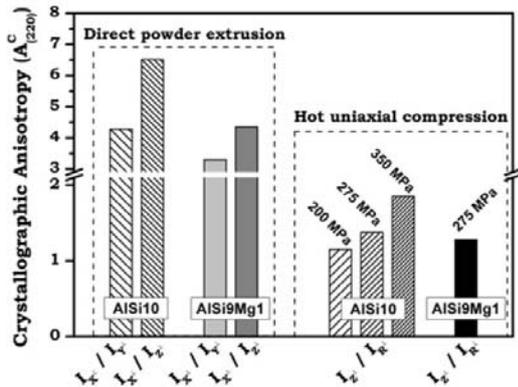


Fig. 3—Ratio of I_{Al-(220)} peak intensities (crystallographic anisotropy, A^C) for the orthogonal planes in the different specimens.

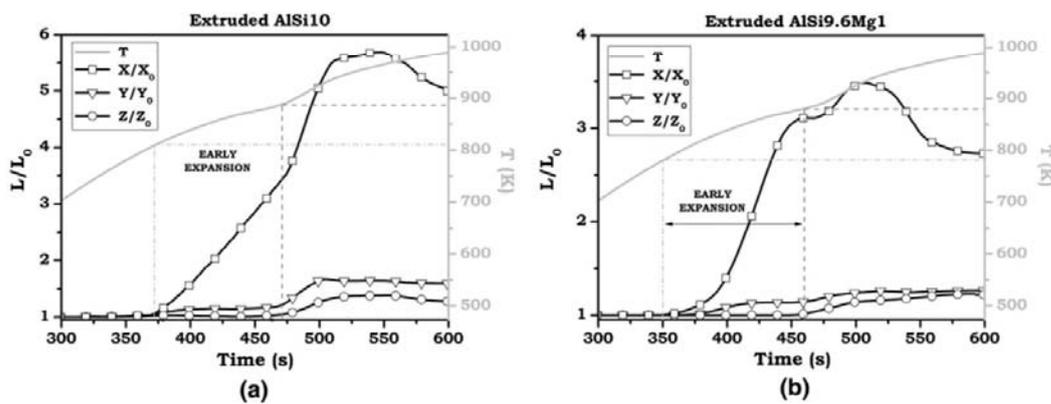


Fig. 4—Evolution of linear expansion in the three spatial directions for the extruded precursors: (a) AlSi10 samples and (b) AlSi9.6Mg1 samples. The sample temperature curve is also included (gray).



pressure has a significant effect on the obtained intensity ratios in HUP precursors. Furthermore, when comparing HUP precursors compacted under the same pressure (275 MPa) but with different composition, AlSiMg specimens, obtained from prealloyed powders, exhibit lower A^C . This result is congruent with the results found in extrusion for the two alloys, and it can be interpreted in terms of powders mechanical properties; *i.e.*, a higher yield strength of the constituent material results into lower crystallographic orientation. Finally, it is also possible to appreciate that different compaction techniques induce sensibly different crystallographic anisotropies. The values of A^C for extruded material are in the range between 3 and 6.5; the values of AlSi10 samples are slightly higher, while HUP specimens exhibit values ranging from 1.2 to 1.9, which indicates a higher deformation induced by extrusion.

B. Early Expansion and Anisotropy

1. Multidirectional linear expansion

Figure 4(a) presents the results of image analysis for the foaming tests performed in the extruded AlSi10 precursors. The curves correspond to the expansion ratio (L/L_0) in each direction (X = height, Y = weight, and Z = depth) with respect to the initial ones (X_0 , Y_0 , and Z_0). The curve of sample temperature has been included in the graph to better visualize the semisolid region.

No significant foaming expansion is observed below 773 K (500 °C). Then, at $T \sim 813$ K (540 °C) (below alloy solidus temperature $T_{S-AlSi10} = 850$ K [577 °C]), the material softens and starts expanding with a clear different magnitude in each spatial direction. A high expansion in the X direction (direction of highest deformation in the extrusion die) accompanied by a secondary and much lower expansion in the Y direction is observed within the time range from 370 to 470 seconds, which corresponds to the range of temperature between 813 K and 883 K (540 °C and 610 °C) (the alloy liquidus temperature). A nonappreciable expansion is registered in the Z (extrusion) direction in the semisolid range.

A similar uncoupled expansion behavior is observed for the other AlSiMg alloy extruded precursors (Figure 4(b)), although with lower height expansion values and with characteristic different temperatures at the beginning and end of the early expansion period due to the different composition. In particular for this alloy, the expansion occurred from 350 to 460 seconds, which corresponds to sample temperature values between 783 K (510 °C) ($T_{S-AlSi9.6Mg1} = 808$ K [535 °C]) and 878 K (605 °C) ($\approx T_{L-AlSi9.6Mg1}$).

In the case of HUP samples (both alloys, not showed here), the expansion occurs only in the Z direction, *i.e.*, the direction of powders compaction, with a much lower expansion registered in this range than the correspondent to the E-S samples. On the other hand, radial R direction did not exhibit change until the liquidus temperature was reached. This behavior is in agreement with results obtained in previous studies.^[9,17]

Finally, in all cases, once the material has completely melted, the expansion takes place simultaneously at a similar rate for the three spatial directions, although influenced by the bubble stability in liquid state, which seems to be lower in the case of AlSiMg alloy at the studied temperature.

2. Expansion anisotropy: effect of alloy composition

With regard to the results shown in Figure 4, the expansion of PM precursors is clearly anisotropic, especially for the extruded material. To better evaluate this expansion behavior, an *expansion anisotropy* coefficient (A^E) has been defined as the ratio of the expansion values in the X direction (X/X_0) the direction of highest expansion and the expansion in each one of the perpendicular directions (Y/Y_0 and Z/Z_0) obtaining a couple of curves $A^E_{X/Y}$ and $A^E_{X/Z}$, respectively. The resulting curves for the studied E-S materials (both alloys) are shown in Figure 5. The beginning and end of early expansion for each alloy have been also indicated in the graph.

From Figure 5, some important results can be extracted. One of the main observations is that $A^E_{X/Z}$ is always higher than $A^E_{X/Y}$ in both materials. This result is in agreement with the cellular structure anisotropy (pore shape), at low porosity levels, found in previous studies.^[9,18] Another characteristic is that both anisotropy curves increase from the beginning of the expansion following a linear trend until the material reaches the liquid state, where the anisotropy curves tend to an almost constant value (isotropic liquid expansion).

Differences due to precursor composition (alloy and/or type of powders) indicate that AlSiMg precursors show an earlier anisotropy evolution (lower T_S), as well as a higher slope in the curve. Taking into account that the heating rate was the same for both types of materials, this result could be associated with the higher amount of blowing agent in the initial precursor of AlSiMg alloy, but also with the higher liquid fraction (at the same temperature) provided by the Mg content.^[26] On the other hand, the early end of anisotropic expansion of AlSiMg samples results in reduced A^E

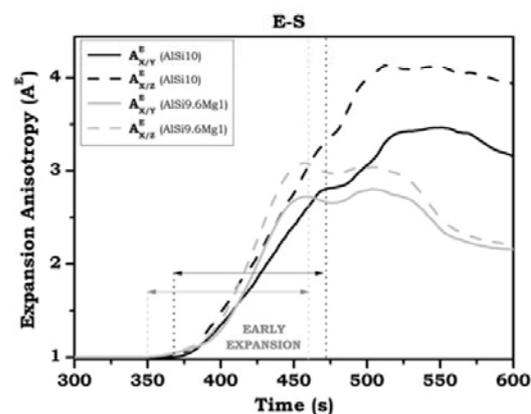


Fig. 5—Evolution of the expansion anisotropy curves (A^E) for the extruded precursors (E-S).



values (at $T = T_L$) for these precursors in comparison with AlSi ones.

3. Expansion anisotropy: effect of compaction parameters

Expansion anisotropy curves have been also calculated for the HUP precursors, although in this case, due to the axial symmetry, a single curve $A_{Z/R}^E$ is defined. Figure 6 shows the curves for all the HUP samples analyzed in this work. Early expansion in this type of precursors took place mostly in the Z direction, as already commented; therefore, the anisotropy curve only grows until the T_L is reached. Similarities with results shown in Figure 5 can be found at the beginning and end of the semisolid region (same alloys and heating conditions), as well as in the higher rate for AlSiMg precursors (associated with the mentioned higher liquid fraction and blowing agent content). However, the final values of early expansion anisotropy and the trend after the precursor is completely melted are completely different.

In this case, AlSiMg HUP precursors showed higher anisotropy compared to AlSi HUP precursors, even at the end of semisolid region, due to the higher height expansion. However, after T_L , the anisotropy curve of AlSiMg HUP precursor drops significantly compared to the other materials considered. This fact is mostly associated with height collapse Z (less stable composition). In contrast, A^E curves for AlSi10 HUP precursors show a smoother and slower decay in the transition from semisolid to liquid state.

On the other hand, the effect of compaction pressure on the A^E evolution and the maximum value reached (at T_L) is clear. According to previous studies, when higher pressures are used in processing, an improved densification grade and powder consolidation is obtained.^[22] As a result, higher precursor expansion is expected due to reduced gas losses through the interconnected cracks. Previous studies^[21] reported that an excess of densification may cause undesired effects in maximum expansion, although it is not the case for the materials investigated in this study. Early expansion in these materials is only in the Z direction and the direct consequence is the increase of the expansion anisotropy, which probably will also have a high influence in the subsequent cellular structure.

IV. DISCUSSION

It has been shown that the production parameters highly influence both the microstructure and the expansion features of PM aluminum foam precursors. The individual effect of each of them (compaction technique, conditions, and composition) has been considered in this study and a general relationship between the two main aspects analyzed (microstructural orientation and expansion behavior) can be obtained. The relationship between the estimated crystallographic anisotropy A^C and the early expansion anisotropy A^E is presented in Figure 7. The A^C values plotted in this graph are directly obtained from those in Figure 3, while the A^E

values have been calculated for the anisotropy curves (Figures 5 and 6) at $T = T_L$.

A clear correlation between both anisotropies can be appreciated. This trend presents a similar slope for both types of alloys. In principle, these results are based on the comparison between two alloys with similar composition, and only further systematic investigations on this field, evaluating different Al alloys in which other allowing elements such as “soft” elements (Zn and Cu), would allow revealing the “unique or not” character of this relationship.

At this point, it is very important to clarify that, even if we have found the previous relationships, the early expansion (and therefore A^E) should not be directly linked to crystallographic anisotropy. This is because there is no direct physical correspondence between these two parameters. Therefore, crystallographic anisotropy needs to be understood as an indicator of other intermediate properties of the precursor. These properties would be mainly associated with densification grade and the powder interparticle bonding that should strongly affect the expansion below the melting point. In this sense, densification is just a pointer of the powder consolidation, but it does not reveal to which extent the powder particles are metallurgically bonded and the directionality of this interbonding.

The bonding phenomenon is associated with the facility of particles to deform and break partially the oxide layers covering their surface, facilitating the metallic union. In that way, the higher the deformation, the better the consolidation, but on the other hand, this produces a higher microstructural and crystallographic anisotropy. This bonding has preferential directions according to the processing technique and the pressing parameters employed. In this sense, the early expansion behavior can be easily interpreted as a manifestation of the directionality in powder interparticle bonding: Internal pressure produced by the released gas creates cracks in the weakest directions, and the expansion is produced perpendicularly to these cracks.

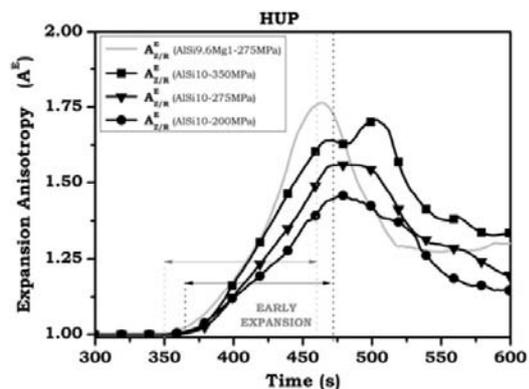


Fig. 6—Evolution of the expansion anisotropy curves (A^E) for the HUP samples.

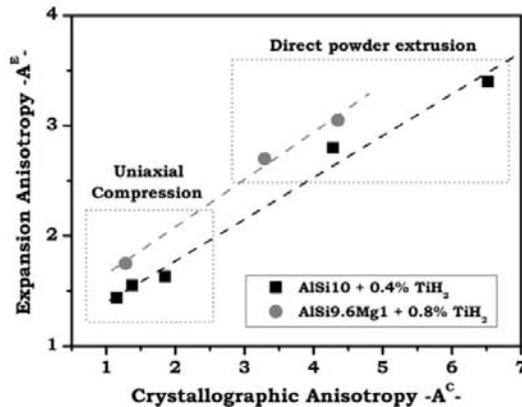


Fig. 7—Relationship between the expansion anisotropy (A^E) and the crystallographic anisotropy (A^C) for all the precursors analyzed.

The most direct way to determine and quantify the powder interparticle bonding and its directionality would be the evaluation of the mechanical response of the precursor under tensile tests in the different spatial directions. However, the typical small dimensions (in certain directions) of this kind of material make it difficult to perform these tests and a high scattering in the results would be expected; therefore, other methods have to be considered. Taking into account that during the powder pressing, not only the external shape of the particles is affected but also their internal grain (crystallographic) microstructure tends to rotate,^[35] it seems that the crystallographic anisotropy A^C could be used as a good indirect indicator of powder bonding in different planes (and as a consequence, the early expansion) as we have demonstrated by the correlation found in Figure 7.

In fact, this crystallographic anisotropy or texture condition is not directly related with the external grain shape, but with the facility of the grain constituents (crystals) to rotate and acquire a coherent arrangement with the neighbor grain crystals that facilitate the atomic diffusion (bonding). Therefore, its presence cannot be disclosed by direct microscope examination, as grain shape does,^[35] and only X-ray diffraction techniques can give such evidence (Figure 2).

The preferred crystallographic orientation texture of the materials is optimally described and quantified by means of a *pole figure* or an *orientation distribution function* representation.^[36] However, these techniques require from an advanced setup and complex data analysis to obtain the complete texture description. Alternative information can be obtained by comparing the calculated diffraction lines with those observed for an isotropic material, as shown in Figures 3 and 7. This simple methodology allows a simple texture analysis such as the one done in this work. The clear orientation of the materials studied makes this simplified study valuable, although future studies in this field may require a more advanced texture interpretation. According to

literature,^[32] the observed higher intensity values for the $Al_{(220)}$ peaks (see Figure 5) reflect that a high fraction of Al grains is oriented with the (220) plane roughly parallel to the X^{\perp} surface (YZ plane) in the case of E-S samples and parallel to the Z^{\perp} surface in the case of HUP precursors. In both cases, these surfaces have suffered the highest strain during the powder processing. This is one of the typical crystallographic orientations, observed in rolling processing of fcc metals.^[37] It is commonly known as fiber texture $\langle 110 \rangle$ and frequently appears in large rolled samples at relatively high strain rate for each path. Obviously, the orientation type and level depend on the deformation degree and method,^[38,39] as it can be also observed in our results for HUP precursors (Figure 2(b)).

Coming back to the discussion of the results, in Figure 7, we observe the differences between the two compaction techniques as two differentiated groups (dashed rectangles). It is possible to appreciate how the processing conditions for extruded precursors induce not only a slightly higher densification (+0.5 pct) but a higher A^C . This rectangular die profile, produces dissimilar stress in X and Y directions, which explains the differences between $A^C_{X^{\perp}/Y^{\perp}}$ and $A^C_{X^{\perp}/Z^{\perp}}$ in Figure 3. Anisotropic processing gives as a result a dissimilar interparticle bonding in each direction, which is manifested as an uncoupled expansion within the semisolid state (Figure 4). A lower bonding grade is expected in HUP samples as derived from the smaller A^C values and the reduced expansion below T_L , probably due to higher gas losses. Furthermore, the results from the compaction pressure variation analysis on the AlSi10 samples are in agreement with the previous statements (Figures 2(b) and 6).

On the other hand, concerning the intrinsic nature of powders used to prepare the precursors, the AlSiMg specimens exhibit a lower A^C compared to the AlSi samples. This first group of precursors has been prepared from two different prealloyed powders with higher yield strength than pure Al (used to produce the AlSi10 precursors). Thus, as it was previously mentioned, these powders are more difficult to deform during the compaction process, in which reduced crystallographic orientation (*texture*) as well as poorer interparticle bonding are expected. This mentioned deformability difference can be appreciated also in the small reduction of the Al crystal lattice parameter observed for AlSi10 samples (a mixture of pure Al and Si powders), while the lattice parameter for AlSiMg samples (obtained from prealloyed powders with higher strength) is kept unaltered in this aspect.

Finally, the higher concentration of TiH₂ in the AlSiMg precursors could explain the higher expansion below the melting point and its higher A^E for this group of precursors. However, although the TiH₂ concentration is double in these precursors, much smaller differences are detected for A^E . This fact can be associated with the lower deformability of prealloyed powders and a poorer interparticle consolidation, which results in inevitable higher gas losses through the interconnected cracks.



V. CONCLUSIONS

A direct linear relationship between the anisotropic early expansion behavior of PM aluminum foams and their intrinsic microstructural anisotropy has been found. This microstructure anisotropy is mainly induced during the directional powder processing used to produce the precursor material, and for the first time in PM aluminum foam precursors, it has been evaluated in terms of the crystallographic orientation or texture of the constituent powders.

Texture measurements have indicated the existence of a preferred orientation of the $Al_{(220)}$ crystallographic planes. They are preferentially oriented parallel to a plane which is orthogonal to the direction of maximum pressure during compaction process, *i.e.*, parallel to X^+ plane for extruded strips and parallel to Z^+ plane for uniaxially pressed tablets. The observed facts are assumed to be related to the powder interparticle bonding in the precursor material. In addition, it has been demonstrated that this direction (X for extruded strips and Z for uniaxially pressed tablets) manifests the largest early expansion in solid and semisolid stages below the melting point.

The main conclusion of these results is that crystallographic anisotropy of PM precursors could be an indirect indicator of other precursor's characteristics (mainly related to the interparticle bonding) affecting the expansion in semisolid state and the later evolution in the liquid state. In that way, a texture analysis of initial precursor could be used to predict its initial cracking and expansion behavior to optimize the production process parameters and obtain foams with fewer defects.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial assistance from the MCINN and Feder Program (MAT2009-14001-C02-01 and MAT 2012-34901), the Junta of Castille and Leon (VA174A12-2) and the European Space Agency (Project MAP AO-99-075) is gratefully acknowledged. In addition, the authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, which supported this investigation with a FPU-doctoral grant Ref-AP-2007-03318 (J. Lázaro) and a Juan de la Cierva contract of E. Solórzano (JCI-2011-09775). Financial support for PIRTU contract of E. Laguna-Gutierrez by Junta of Castile and Leon (EDU/289/2011) and co-funded by the European Social Fund is also acknowledged. The authors would also like to thank the Alulight Company for providing some of the precursor materials used in this study.

REFERENCES

1. C.J. Yu, H.H. Eifert, J. Banhart, and J. Baumeister: *Mater. Res. Innovations*, 1998, vol. 2, pp. 181–88.
2. M.F. Ashby: *Metal Foams: A Design Guide*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 2000, pp. 217–33.
3. J. Banhart: *Prog. Mater. Sci.*, 2001, vol. 46, pp. 559–632.

4. F. Simancik: *Metal Foams and Porous Metal Structures*, J. Banhart, M.F. Ashby, and N.A. Fleck, eds., MIT Verlag, Bremen, 1999, pp. 235–40.
5. E. Koza, M. Leonowicz, S. Wojciechowski, and F. Simancik: *Mater. Lett.*, 2003, vol. 58, pp. 132–35.
6. U. Ramamurthy and A. Paul: *Acta Mater.*, 2004, vol. 52, pp. 869–76.
7. M. Nosko, F. Simancik, and R. Florek: *Mater. Sci. Eng. A*, 2010, vol. 527, pp. 5900–08.
8. K.Y.G. McCullough, N.A. Fleck, and M.F. Ashby: *Acta Mater.*, 1999, vol. 47, pp. 2331–43.
9. J. Lázaro, E. Solórzano, J.A. de Saja, and M.A. Rodríguez-Pérez: *J. Mater. Sci.* In press.
10. B. Matijasevic and J. Banhart: *Scripta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 503–08.
11. F. Zeppelin, M. Hirscher, H. Stanzick, and J. Banhart: *Compos. Sci. Technol.*, 2003, vol. 63, pp. 2293–2300.
12. A.R. Kennedy and V.H. Lopez: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, vol. 357, pp. 258–63.
13. B. Matijasevic, J. Banhart, S. Fiechter, O. Goerke, and N. Wanderka: *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 1887–1900.
14. F. Garcia-Moreno and J. Banhart: *Colloids Surf. A*, 2007, vol. 309, pp. 264–69.
15. C. Jimenez, F. Garcia-Moreno, M. Mukherjee, O. Goerke, and J. Banhart: *Scripta Mater.*, 2009, vol. 61, pp. 552–55.
16. M. Mukherjee, F. Garcia-Moreno, C. Jimenez, and J. Banhart: *Adv. Eng. Mater.*, 2010, vol. 12, pp. 472–77.
17. M.A. Rodríguez-Pérez, E. Solórzano, J.A. de Saja, and F. Garcia-Moreno: *Porous Metals and Metallic Foams*, L.P. Lefebvre, J. Banhart, and D. Dunand, eds., DEStech Pub., Lancaster, PA, 2008, pp. 75–78.
18. L. Helfen, T. Baumbach, H. Stanzick, J. Banhart, A. Elmoutaouakkil, and P. Cloetens: *Adv. Eng. Mater.*, 2002, vol. 4, pp. 808–13.
19. A.R. Kennedy: *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, vol. 21, pp. 1555–57.
20. A.R. Kennedy: *Powder Metall.*, 2002, vol. 45, pp. 75–79.
21. H.M. Helwig, S. Hiller, F. Garcia-Moreno, and J. Banhart: *Metall. Mater. Trans. B*, 2009, vol. 40B, pp. 755–67.
22. S. Asavavisithchai and A.R. Kennedy: *Adv. Eng. Mater.*, 2006, vol. 8, pp. 810–15.
23. S.W. Youn and C.G. Kang: *J. Eng. Manuf.*, 2003, vol. 217, pp. 201–211.
24. C. Körner, F. Berger, M. Arnold, C. Stadelmann, and R.F. Singer: *Mater. Sci. Technol.*, 2000, vol. 16, pp. 781–84.
25. D. Lehnhus and M. Busse: *Adv. Eng. Mater.*, 2004, vol. 6, pp. 391–96.
26. H.M. Helwig, F. Garcia-Moreno, and J. Banhart: *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46, pp. 5227–36.
27. S.W. Youn and C.G. Kang: *Metall. Mater. Trans. B*, 2004, vol. 35B, pp. 769–76.
28. P.M. Proa-Flores, G. Mendoza-Suarez, and R.A.L. Drew: *J. Mater. Sci.*, 2012, vol. 47, pp. 455–64.
29. L. Bonaccorsi and E. Proverbio: *Adv. Eng. Mater.*, 2006, vol. 8, pp. 864–69.
30. L. Helfen, T. Baumbach, P. Pernot, P. Cloetens, H. Stanzick, K. Schladitz, and J. Banhart: *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, pp. 231907-1–231907-1-3.
31. W.D. Jones: *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, Edward Arnold Ltd., London, U.K., 1960.
32. B.D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Boston, MA, 1956, pp. 272–76.
33. M.D. Abramoff, P.J. Magelhaes, and S.J. Ram: *Biophys. Int.*, 2004, vol. 11, pp. 36–42.
34. E. Solórzano, M. Antunes, C. Saiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, J.I. Velasco, and J.A. de Saja: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 125, pp. 1059–67.
35. B. Ren and J.G. Morris: *Metall. Mater. Trans. A*, 1995, vol. 26A, pp. 31–40.
36. H.F. Poulsen: *Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy: Mapping Polycrystals and their Dynamics*, Springer, Berlin, 2004.
37. J. Hirsch and K. Lücke: *Acta Metall.*, 1988, vol. 36, pp. 2863–82.
38. J. Liu and J.G. Morris: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, vol. 357, pp. 277–96.
39. X.Y. Wen, Z.D. Long, W.M. Yin, T. Zhai, Z. Li, and S.K. Das: *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, vols. 454–455, pp. 245–51.



6.2.3 Estrategia de mejora del espumado de los precursores PM

En las dos secciones anteriores se ha demostrado como, cambiando los parámetros de procesado de los polvos, se puede llegar a variar la expansión semisólida. Además, la relación encontrada entre la expansión semisólida y el grado de textura del material abre un amplio abanico de posibilidades. Sin embargo los trabajos mostrados se han centrado exclusivamente en la caracterización.

En lo concerniente al proceso de espumado y las posibilidades de actuación para mejorarlo, no cabe duda que lo ideal sería suprimir completamente la *expansión semisólida*. Sin embargo, ya se ha discutido en el trabajo adjunto a la sección 6.2.1 como esto no es siempre posible (fuentes secundarias de gas), o al menos no implementable de forma sencilla y/o barata a escala industrial (compactado en vacío, espumado bajo presión, etc.). Por ese motivo, lo más viable es comenzar intentando reducir el carácter anisotrópico de dicha *expansión semisólida*, algo que necesariamente implica la reducción de la anisotropía microestructural del precursor PM.

Una posibilidad que se puede plantear en ese sentido es actuar sobre los parámetros de compactado los polvos (presión, temperatura, direccionalidad, etc.). Sin embargo es sabido que se necesitan unas condiciones mínimas de procesado que garanticen una buena unión entre las partículas y con ello un eficiente espumado [1, 3, 6, 7, 8, 9]. Como consecuencia de ello, es muy difícil producir precursores PM sin cierta orientación en su microestructura, a excepción de la técnica de *Thixocasting*, como ya se ha visto en las dos secciones anteriores.

Debido a esta dificultad, se pensó en evaluar estrategias de actuación alternativas, basadas en la modificación de la microestructura de los precursores una vez fabricados, como se ha sugerido en el trabajo adjunto en la sección 6.2.1 [2]. Es decir, la idea es considerar técnicas de post-procesado del material precursor como un paso previo al proceso de espumado. Entre las técnicas de postprocesado más comúnmente empleadas en la industria pulvimetalúrgica cabe destacar dos. Por un lado están los procesos de deformación mecánica (como por ejemplo el re-prensado o el laminado) y por otro los tratamientos térmicos (como por ejemplo el recocido). La principal diferencia entre estos dos tipos de técnicas reside en que la deformación mecánica genera normalmente materiales más ‘fuertes’, aunque a costa de aumentar la anisotropía microestructural, mientras que el recocido tiende a producir generalmente microestructuras más ‘débiles’, pero más homogéneas (isótropas).

Teniendo esto último en cuenta, en las investigaciones realizadas durante la Tesis se ha optado por evaluar el efecto de los tratamientos térmicos de recocido en los precursores de espuma de aluminio. Los tratamientos térmicos se han realizado sobre piezas de material precursor producidas por extrusión (Alulight [10]) de composición similar a los usados en el



primero de los trabajos adjuntos (sección 6.2.1), es decir, Al + 10% Si + 0.8% TiH₂. Al haber mostrado este tipo de material una mayor textura y expansión semisólida, en comparación con los producidos por compresión uniaxial (precursores HUC) [4], es de esperar que se observen mejor los posibles cambios introducidos por el tratamiento térmico. En concreto, se han realizado varios tratamientos térmicos en el rango de temperaturas entre 400 y 565 °C y con tiempos de mantenimiento entre 15 minutos y 10 horas. La caracterización se ha llevado a cabo sobre el material precursor (anisotropía microestructural), sobre su comportamiento durante el espumado (anisotropía en la expansión) y también sobre la estructura final de las espumas (anisotropía celular).

Los resultados de dicha investigación se presentan en el tercero de los trabajos adjuntos en este capítulo, titulado “*Heat Treatment of Aluminium Foam Precursors: Effects on Foam Expansion and Final Cellular Structure*”. El trabajo ha sido también expuesto, oralmente, en el 8º congreso internacional *MetFoam2013* (tabla 1.1) y será publicado en el correspondiente libro de *proceedings* del congreso.

Entre las principales conclusiones del estudio destaca la homogeneización de la microestructura del material precursor con el uso de los tratamientos térmicos. Esta homogeneización incumbe tanto a los cracks generados en estado sólido, los cuales tienden a aparecer más pequeños y redondeados, como a la unión metálica entre las partículas que conforman el precursor. Esto último se deduce de los cambios observados en la textura cristalográfica. Aunque en este tipo de materiales no se produce una fuerte recristalización (no hay cambio en el tipo de textura), ya que los óxidos en la superficie de los polvos limitan este fenómeno, sí que se ha observado un descenso en los niveles de orientación cristalográfica preferente.

También destaca el efecto de los tratamientos sobre la expansión de los precursores y sobre la calidad de estructura celular de las espumas con ellos fabricadas. A medida que el tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas más cercanas a la temperatura de *solidus*, aunque sin sobrepasarla, la posterior expansión semisólida del material precursor es menor y además más isotrópica. Como consecuencia de ello, las espumas producidas en estos casos exhiben unos tamaños de poro más reducidos y con una mayor circularidad.

En conclusión, se ha probado por primera vez, y con éxito, la efectividad de los tratamientos térmicos de recocido, una estrategia relativamente barata y ampliamente conocida en la industria PM, sobre la mejora del espumado de los precursores PM de espuma de aluminio. Además, otra ventaja de esta mejora es que es compatible con cualquiera de las ya conocidas hasta la fecha (centradas en la modificación de los parámetros de compactado) y es aplicable a todos los precursores PM, independientemente de la técnica de compactado empleada en su fabricación.



Heat Treatment of Aluminium Foam Precursors: Effects on Foam Expansion and Final Cellular Structure

JAIME LÁZARO
EUSEBIO SOLÓRZANO
MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ-PÉREZ

*CELLMAT LABORATORY Condensed Matter Physics
 Department, University of Valladolid, Paseo de Belén 7,
 Valladolid, E-4701, Spain. marrod@fmc.uva.es*

OLAF RÄMER
FRANCISCO GARCÍA-MORENO
JOHN BANHART

*Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36,
 Berlin, D-10623, Germany.*

ABSTRACT

Aluminium foams produced by the powder metallurgical route present an initial –anisotropic–semisolid expansion that has a detrimental effect on the foamability and on the subsequent quality of the final cellular structure. The present work proposes a method oriented to modify the precursors' microstructure and overcome this problem. It is based on the use of heat treatments below the solidus temperature, and has been tested in AlSi10 (0.8 wt.%TiH₂) commercial precursors from Alulight Company (Austria). The experimental results obtained have demonstrated that the thermal treatment induces notable changes in the microstructure of the precursor material. Then, these changes produce a reduced and smoother semisolid expansion and improve the quality of the final cellular structure, in terms of higher pore circularity and less amount of defects.

Keywords: Aluminium foam, powder metallurgy, heat treatment, texture, semisolid expansion, cellular structure.

INTRODUCTION

Among all the routes to produce aluminium foams [1], the most studied and commercially exploited is the powder metallurgical route [2]. However, this route is also known to present an initial, anisotropic, expansion in the solid and semisolid state that has a detrimental effect on the foamability and hence on the quality of the cellular structure [3]. This early expansion is caused principally by the mismatch between the TiH₂ decomposition and the melting point of the aluminium (or any of its alloys), something that produce elongated cracks in the solid precursor material and variable pore anisotropy and defects in the final foam. In addition, it has been recently discovered that these cracks, and their evolution (expansion), are directly correlated with microstructural anisotropy of the precursor material, induced during the powder compaction step [3, 4].

Several strategies have been proposed in the last years in order to suppress or reduce the magnitude of the initial

expansion (low melting point alloys [5], treated TiH₂ [6], compaction applying vacuum [7], etc.) and/or its anisotropic behavior (isotropic processing [8], foaming under pressure [9], etc). All of them exhibit a notable improvement on the precursor foamability and the quality of the cellular structure. However, these strategies are not a final solution to the problem by themselves, and in fact, they also present some limitations when considering the production at industrial scale. Therefore, other possible methods to overcome the mentioned problems in the PM route need to be considered and analyzed.

In this sense, in the PM industry (not foam industry) it is already known and well accepted that annealing (heat-treatment) tends to homogenize and improve the microstructure and the inter-particle bonding in the compacted material [10]. However, this idea has not been still applied or studied in detail in the case of aluminium foam precursors, probably due to the difficulties associated with the control of the early decomposition of the TiH₂.

For this reason, this investigation attempts, for the first time, the evaluation of the effects of this post-processing technique on the following aspects: aluminium foam precursor's microstructure, their foamability and the quality of the cellular structure of the foams produced.

EXPERIMENTAL APPROACH

Materials

Aluminium foam precursors used in this investigation were supplied by Alulight Company (Austria) in the form of extruded strips (E-S) of 20x5 mm² cross section. This commercial material is based on a mixture of Al and Si powders (10 wt.%), containing 0.8 wt.% of TiH₂ powders.

Heat Treatments

For each heat treatment a piece of, as-received, precursor strip (L~15cm) was introduced inside a pre-heated furnace at the selected temperature, and held there during a fixed period of time. Afterwards the precursor was extracted from the furnace and allowed to cold down to room temperature.



Selected temperatures for the heat treatments ranged from 400 °C to 565 °C and the holding times were between 0.25 hours and 10 hours. It can be appreciated that the solidus temperature of the alloy (~ 577°C) was never reached, thus keeping the precursor in the solid state. However, as the treatment temperature was increased, the holding time was reduced. By doing this we tried to avoid too much gas generation (and/or possible losses) and the premature expansion due to excessive softening of the material.

Characterization

After performing the heat treatments, the precursors were analyzed in order to evaluate the possible changes induced in the macro (porosity), meso (crack generation), and micro-structure (changes in crystallographic texture). Their foamability was also studied by using radioscopy [11]. Finally, the quality of the solid cellular structure was also analyzed.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect on precursor's microstructure

INITIAL POROSITY

The first and more observable consequence of the heat treatment is a change of density. Figure 1 shows the measured porosity values ($1 - \rho/\rho_s$), after each heat treatment. It can be appreciated that below or close to 500 °C the precursor porosity is very low and comparable to the as-received material. However as treatment temperature increases the porosity also increases, being this tendency more clear for higher temperatures (higher slope). As it should be expected, near the solidus temperature (565 and 575°C) the porosity generation is so quick that, in fact, an already foamed material ($p>30\%$) can be obtained. The error bars have not been included in the figure to allow a better visualization of the trends, but they are in the order of 1-4%, thus suggesting a high reproducibility level on this parameter with the different treatments applied.

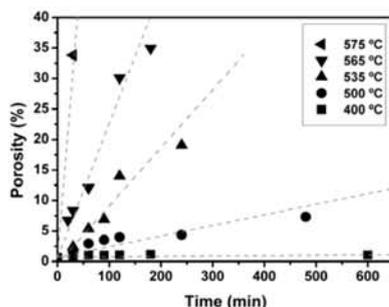


Figure 1: Porosity induced into the precursor material after the heat treatment.

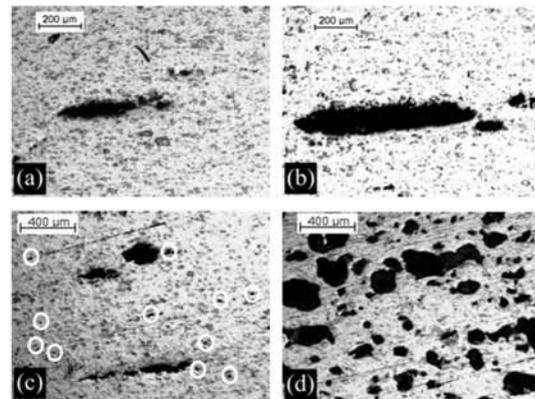


Figure 2: Aspect of the cracks generated into the precursor due to the heat treatments. (a) 535 °C, 2h; (b) 535 °C, 4h; (c) 565 °C 1h; (d) 565 °C, 2h.

CRACK GENERATION

The mentioned change in the density has its origin in the cracks generated due to the early TiH_2 decomposition while the material is still in the solid state [3]. The aspect of these cracks after four different treatments (2 temperatures and 2 periods) is presented in figure 2.

For low treatment temperatures (up to 535°C) the cracks exhibit an elongated shape in the extrusion direction (fig. 2a) that tends to increase in size with the holding time inside the furnace, but keeping its shape (fig. 2b) [3]. However, the morphology of the cracks changes completely when the treatment temperature is set closer to the solidus temperature of the alloy. Although some elongated cracks can also be found, the tendency is to obtain smaller and rounded cracks (marked with circles in fig. 2c). This can be better appreciated when the holding time increases (fig. 2d).

These differences can be understood taking into account the reduction of the mechanical properties of the precursor material when the temperature reaches values closer to the solidus temperature. This would allow the metal microstructure to better adapt to the generated internal gas pressure and derive in more circular initial cracks than when working at lower temperatures, where the matrix strength is still high.

TEXTURE CHANGES

The previous results suggested that also the metal microstructure, and in particular the inter-particle bonding, should have suffered changes during the heat treatment. Assuming that the intrinsic crystallographic anisotropy (or texture) of PM precursors and their behavior during semisolid expansion are connected through the inter-particle strength and its distribution (a conclusion recently proposed in a previous work by the authors [4]), the texture of the material should have also changed during the process.

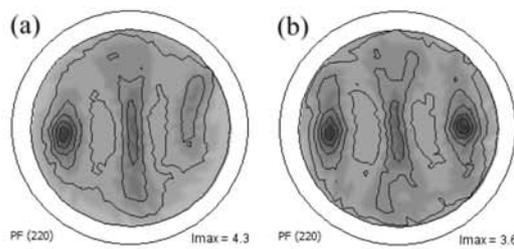


Figure 3: Pole figure (220) of the precursor material. (a) As-received samples; (b) After 1h at 565 °C.

In order to evaluate this hypothesis, texture measurements were performed on selected samples. For that, a Bruker diffractometer (mod. D8 Discover) was used, and the collected data analyzed by using *Multex* software. The changes in the pole figure corresponding to the Al_{fcc} 220 peak (the most characteristic in this type of materials [4]) is shown in figure 3.

A first observation indicates a similar pattern in both figures. This suggests that the treatment does not change the type of texture of the material, contrary to what happens commonly during post-processing of metals by annealing or rolling [12]. This effect is probably associated to the oxide network present in the precursors, which would allow only the annealing recrystallization inside and/or the union points between the constituent powder particles.

However, the two pole figures show some small differences. On one hand, the intensity of the whole pattern, and especially at the peak zones, suffers a reduction after the heat treatment, something suggesting a reduction of texture. In fact, the quantitative analysis done over the collected data has shown an increase of the isotropic fraction (non-texturized precursor volume fraction) of more than 10%. In particular the change goes from 51 vol.% in the as-received material, to 65 vol.% in the precursor after 1h at 565°C. On the other hand, the symmetry of figure 3b is a clear indicator of higher homogeneity. Thus, assuming the hypothesis mentioned before [4], the inter-particle bonding should have become more homogeneous (isotropic) inside the precursor, something that agrees with the change in the aspect of the generated cracks (figure 2c-d).

Effect on foamability

Figure 4 presents the results of the radiosity foaming tests. The aspect of the expanding precursor (cross section view) during the semisolid state ($T \sim 580^\circ\text{C}$) can be appreciated in figure 4a. The as-received material exhibits higher expansion in both height and weight directions (but non growth in the extrusion direction, as already known [3, 4]). However as the treatment temperature increases, the initial expansion in the semisolid phase is reduced tending to a more isotropic behavior, at least laterally. In fact, in the case of precursor treated at 565 °C

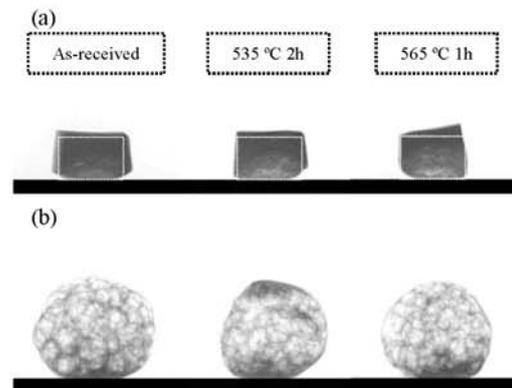


Figure 4: Radioscopy images (cross section view) at two stages of the foaming process. (a) Semisolid expansion; (b) Final liquid expansion. Initial precursor shape is also indicated ($5 \times 10 \text{ mm}^2$).

for 1 h, the early –semisolid– growth takes place only in height. This change in the initial expansion could be associated to gas losses during the treatment (thought cracks near the surface), but also to a possible ‘treatment’ of the TiH_2 that would delay its decomposition. On the other hand, the changes induced in the microstructure would cause that the gas released inside the treated samples, during foaming heating, would tend to go to the generated cracks, therefore not creating new ones and not expanding the damage as it happens in the untreated sample.

Regarding the later expansion in the liquid state (figure 4b) it can be observed that the as-received material presents larger pores. For the precursor treated at 535 °C for 2h, the expansion give as a result a foam high lower expansion. In addition this sample presents un-foamed parts at the top and bottom, as a consequence of the mentioned possible gas losses through the interconnected cracks near the surface during the heat treatment. Finally, in the case of the precursor treated at 565 °C for 1h, the resulting foam exhibit an expansion similar to the as received material in magnitude, but with more spherical appearance. In addition, the internal structure presents more and smaller pores, which in principle seems to be more circular (see next section for the quantification of this observation).

Effect on cellular structure

In order to evaluate the final cellular structure, one piece of each type of treated precursor ($L \sim 4 \text{ cm}$) was foamed under the same conditions. It was introduced inside a pre-heated furnace at 710°C , held there during 9 minutes and then extracted and cooled down, by using compressed air at 5 bar, until complete solidification. The characterization of the cellular structure was done by image analysis software after cutting the samples in half.

The foams produced with as-received precursor (figure 5a) exhibits the typical defects for this type of materials: large and/or elongated pores, missing cell walls, etc.

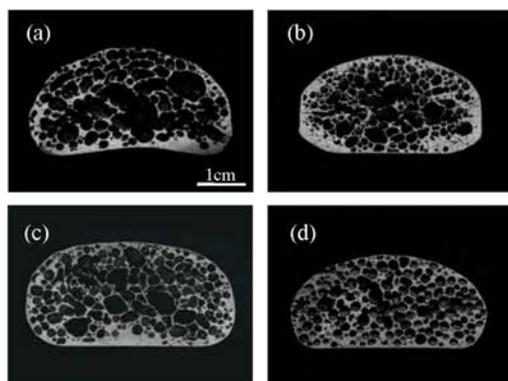


Figure 5: Cross section of the foams produced after different heat treatments. Same foaming conditions: 710 °C, 9min. (a) As-received material; (b) 500 °C, 8h; (c) 535 °C, 2h; (d) 565 °C, 1h.

After the treatment of the precursor material at 500 °C during 8h, the final foam (figure 5b) exhibits smaller pores, although with similar irregular shape, and also defects. In addition, it is also possible to detect the presence of an un-foamed zone near the surface due to the mentioned gas losses. For precursors treated at 535 °C during 2h, the expansion derives in a structure with less external skin and less amount of missing cell walls (figure 5c). However the pores still exhibit an anisotropic or irregular shape. Finally, when foaming the precursors treated at higher temperature (1h at 565 °C) the resulting foam (figure 5d) presents a cellular structure with higher quality. First, it can be observed that no un-foamed (or even drainage) zones appear, consequence of the better crack nucleation during the treatment: small and round cracks that do not connect and therefore do not promote gas loss to the exterior. On the other hand, the pore size is also smaller, in comparison to the rest of foams shown in figure 5, and the shape of the pores exhibit much higher circularity (C) ($C > 0.85$ in fig. 5d, while $C < 0.7$ in fig. 5a).

CONCLUSIONS

The applicability of heat treatments to PM aluminium foam precursors has been demonstrated in the present study.

Results obtained have shown that heat-treated precursors exhibit a more homogeneous and isotropic microstructure.

In addition, a reduced and smoother semisolid expansion has been observed, in comparison with as-received materials, something which clearly influences the later expansion in liquid state.

Improvement effects are particularly clear in precursors pre-heated at 560 °C for 1 hour. For these samples, a better cellular structure in terms of pore morphology and amount of defects has been observed as a consequence of the more homogeneous foaming behavior.

This low cost post-processing method could be used alone or together with other known strategies to improve the quality and production of PM aluminium foams.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER funds (MAT2009-14001 C02-01 and MAT 2012-34901) and the Junta of Castile and Leon (project VA174A12-2) are gratefully acknowledged

REFERENCES

1. Banhart, J. 2001. "Manufacture, Characterization and Application of cellular metals and metallic foams", *Progress in Materials Science*, 46: 559-632.
2. Yu, C.J., H.H. Eifert, J. Banhart and J. Baumeister. 1998. "Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications", *Materials Research Innovations*, 2: 181-188.
3. Lazaro, J., E. Solorzano, J.A. de Saja and M.A. Rodriguez-Perez. 2013. "Early Anisotropic Expansion of Aluminium Foam Precursors", *Journal of Materials Science*, 48: 5036-5046.
4. Lazaro, J., E. Laguna, E. Solorzano and M.A. Rodriguez-Perez. 2013. "Effect of Microstructural Anisotropy of PM Precursor on the Characteristic Expansion of Aluminium Foams", *Metallurgical and Materials transactions B*, 44: 984-991.
5. Lehnhus, D. and M. Busse. 2004. "Potential New Matrix Alloys for production of PM Aluminium Foams", *Advanced Engineering Materials*, 6: 391.
6. Matijasevic-Lux, B., J. Banhart, S. Fiechter, O. Görke and N. Wanderka. 2006. "Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture", *Acta Materialia*, 54: 1887.
7. Jimenez, C., F. Garcia-Moreno, M. Mukherjee, O. Goerke and J. Banhart. 2009. "Improvement of aluminium foaming by powder consolidation under vacuum", *Scripta Materialia*, 61: 552-555.
8. Weise, J., H. Stanzick and J. Banhart. 2003. "Semi-solid processing of complex-shaped foamable material", in: "Cellular Metals: Manufacture, Properties and Applications", Editors: J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen, MIT-Verlag, Berlin, pp. 169-174 (2003).
9. Garcia-Moreno, F. and J. Banhart. 2007. "Foaming of blowing agent-free aluminium powder compacts", *Colloids and Surfaces A*, 309: 264-269.
10. Jones, W.D., *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, Edward Arnold Ltd, London, 1960.
11. Garcia-Moreno, F., M. Fromme and J. Banhart. 2004. "Real time X-ray radiography on Metallica foams using a compact microfocus source", *Advance Engineering Materials*, 6: 416-420.
12. Eddahbi, M., J.A. Jimenez and O.A. Ruano. 2007. "Microstructure and creep behaviour of an Osprey processed and extruded AlCuMgTiAg alloy", *Journal of alloys and Compounds*, 433: 97-107.



6.3 Ruta FORMGRIP

Del mismo modo que en el caso de los precursores fabricados por la ruta PM, el estudio del proceso de espumado de los precursores FORMGRIP [11] se ha dividido en dos etapas. En la primera se ha caracterizado la expansión del material durante el calentamiento (sección 6.3.1), especialmente en la parte inicial del crecimiento. Se ha analizado además la estructura celular final de las espumas producidas (sección 6.3.2), a fin de intentar descubrir la posible influencia del estado inicial del precursor en su calidad. En la segunda etapa del estudio (sección 6.3.3) se ha evaluado la influencia de la presencia de refinador de grano sobre el espumado de los precursores FORMGRIP.

6.3.1 Expansión inicial de los precursores FORMGRIP

En la figura 6.2 se muestran el resultado de un ensayo de expandometría óptica realizado sobre una pieza de precursor FORMGRIP de dimensiones $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ (Largo x Ancho x Alto) y una porosidad inicial $p_i = 30 \%$. Como altura del precursor (4mm) en este tipo de ensayos se ha considerado siempre a la dirección paralela a la gravedad durante la fabricación. El ensayo se ha llevado a cabo calentando el material desde temperatura ambiente hasta una temperatura de $660 \text{ }^\circ\text{C}$ a un ritmo promedio de $1.4 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

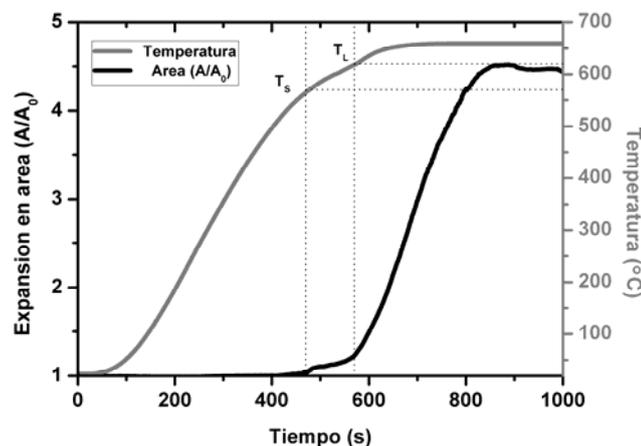


Fig. 6.2. Curva de expansión en área (A/A_0) de un precursor FORMGRIP, calentado a $660 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1.4 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

La curva negra de la figura representa la evolución del área del precursor (valor promedio de las dos proyecciones perpendiculares registradas por el expandómetro óptico; sección 3.3.2.1) respecto de su área lateral inicial ($A_0 = 10 \times 4 \text{ mm}^2$). La curva gris representa la evolución de la temperatura de la muestra durante el ensayo, la cual se ha incluido para identificar mejor las partes en que se divide la expansión y facilitar la interpretación. Como se aprecia en la figura, la evolución del precursor se divide en tres partes.



La parte inicial de la curva A/A_0 se produce con el material completamente en estado sólido y en ella no se observa variación significativa en el área (y por ende en el volumen) de la muestra. Esta es la primera diferencia notable cuando se compara con el espumado de los precursores PM, en los que se ha visto que, de forma general, la expansión comienza cuando el precursor está a unos 100-110 °C por debajo de la temperatura de *solidus* del material [2]. Este hecho puede entenderse fácilmente en base a la descomposición a más alta temperatura del agente espumante usado en la fabricación de los precursores FORMGRIP (figura 4.13) y a la mayor rigidez intragranular, ya que este material procede de un fundido. Así mismo, las posibles fuentes secundarias de gas mencionadas para los precursores PM (gas absorbido en la superficie de los polvos; sección 6.2.1 [2]) no están presentes en el caso de los precursores FORMGRIP, debido a que el procesado inicial de estos (en líquido) conlleva su eliminación.

La segunda parte de la curva A/A_0 comienza cuando el precursor alcanza la temperatura de *solidus* de la aleación ($T_{S-AISi9Mg0.6} \sim 565$ °C), en torno a los 470 segundos desde el inicio del calentamiento, y finaliza cuando se alcanza la temperatura de *liquidus* del material ($T_L \sim 620$ °C), en torno al segundo 570. Este rango de tiempo ha sido delimitado en la figura 6.2 mediante líneas punteadas. Durante esta etapa, en la que el material precursor se encuentra en estado semisólido, se observa una ligera expansión. Este comportamiento se asemeja a lo encontrado para los precursores PM, aunque en este caso el crecimiento es de mucha menor magnitud. En concreto se ha estimado un crecimiento en semisólido en torno al 15% ($A/A_0 \sim 1.15$) para el material FORMGRIP, frente al 70-130% ($A/A_0 \sim 1.7-2.3$) registrado en el caso de los materiales precursores PM analizados [2].

La principal causa de esta expansión semisólida es, al igual que en el caso de los precursores PM, la descomposición del agente espumante y una menor rigidez de la matriz una vez superada la temperatura de *solidus* (T_S). Aunque para la fabricación de los precursores FORMGRIP se ha empleado TiH_2 tratado térmicamente, según lo mostrado en la figura 4.13 éste comienza liberar gas a una temperatura ligeramente inferior a los 600 °C. Además, la dinámica de descomposición del TiH_2 se ve ligeramente modificada (acelerada) cuando éste se encuentra en el interior del material precursor [12], por lo que podría decirse que su *onset efectivo* (inicio real de la descomposición) se sitúa más cerca de la temperatura de *solidus* del metal.

Aunque la descomposición del agente espumante sea la causa principal, en el caso de los precursores FORMGRIP existen otros dos fenómenos que podrían contribuir a la expansión en semisólido. Por un lado está la dilatación intrínseca del metal durante el cambio de fase, con un valor estimado del 5-6% (en volumen) para la aleación base empleada en la fabricación del precursor FORMGRIP (AlSi9Mg0.6) [13]. Por otro lado estaría la posible influencia de la porosidad inicial del precursor (figura 5.9). Durante el calentamiento



la presión del gas en esos pequeños poros se ve incrementada notablemente, llegando incluso a triplicarse a temperaturas próximas a la de *solidus* (de acuerdo a la ley de los gases ideales: $P/T = \text{cte}$). Teniendo en cuenta la menor rigidez del material a esas temperaturas, la sobrepresión interna podría ser suficiente para producir una ligera expansión del material en estado semisólido. Estos dos factores aquí mencionados no han sido analizados durante la Tesis, pero se intuye que serán tanto más influyentes, o al menos observables, cuanto mayor sea el *onset efectivo* del agente espumante.

En lo que respecta a la expansión lineal de los precursores FORMGRIP durante esta segunda etapa, los ensayos realizados han mostrado que, aparte de ser de menor magnitud que la de los precursores PM, ésta se produce prácticamente al mismo ritmo en todas las direcciones, es decir, de manera isotrópica. Esta diferencia en comparación con el comportamiento de los precursores PM tiene su explicación en la distinta nucleación en ambos tipos de precursores. Como ya se ha mostrado (figura 4.13), en los materiales PM una parte importante del gas es liberado mientras el material se encuentra aún en estado sólido, lo cual se traduce en la aparición de cracks alargados que determinan la posterior expansión (anisotrópica). Por su parte, en los precursores FORMGRIP la descomposición del gas no se da hasta que el material ha fundido, o al menos presenta una cierta cantidad de fracción líquida (semisólido), por lo que la nucleación se produce en forma de poros/burbujas de aspecto redondeado (esférico) que tienden a crecer por igual en todas las direcciones.

La tercera parte de la curva A/A_0 comienza cuando el material alcanza la temperatura de *liquidus* de la aleación base del precursor (~ 620 °C). La expansión en esta etapa se produce a un mayor ritmo hasta alcanzar un valor máximo, en torno a los 850s. Cabe destacar que, bajo similares condiciones de calentamiento, el crecimiento en líquido de los precursores FORMGRIP se ha observado generalmente más lento que el de los precursores PM. Esto se debe principalmente a dos fenómenos complementarios. Por un lado, el TiH_2 presente en los precursores FORMGRIP libera gas a un ritmo mucho menor al estar tratado térmicamente y por otro lado, la presencia de las partículas de SiC aumenta notablemente la viscosidad del fundido y con ello su estabilidad y el ritmo al que puede fluir (expandir) el metal. No obstante, la expansión máxima alcanzada es parecida en ambos casos (compárese la figura 6.2 con la correspondiente curva de la Fig. 5 del primero de los artículos adjuntos [2];, sección 6.2.1). La estabilidad de la espuma FORMGRIP, una vez alcanzada la máxima expansión, no ha llegado a analizarse en detalle en los ensayos de expandometría óptica pero, en la mayoría de los casos, se ha observado también una evolución más lenta (menos colapso) en las espumas FORMGRIP en comparación con las espumas PM, algo que concuerda con lo ya observado en estos materiales [11].



6.3.2 Estructura celular de espumas FORMGRIP

Para analizar la evolución de la estructura celular de las espumas producidas a partir de precursores FORMGRIP, se han seleccionado (cortado) varias piezas de material precursor de similares características ($\Phi = 25\text{mm}$, $h \sim 18\text{ mm}$, $p_i \sim 32 \pm 2\%$), las cuales han sido espumadas bajo las mismas condiciones, tan solo variando el tiempo de permanencia en el horno y con ello el grado de expansión alcanzado. El espumado se ha realizado usando moldes cilíndricos abiertos (sin tapa superior, para no limitar el crecimiento en altura del material) y de diámetro interno similar al del precursor ($\Phi_{\text{int}} = 26\text{mm}$, para garantizar que el crecimiento sea sólo en altura). Con estos moldes se controla mejor el cambio en volumen de la muestra ($V/V_0 \sim h/h_0$), de forma análoga a los ensayos de expandometría mecánica [1].

En cada ensayo, la pieza de precursor ha sido colocada en el interior del molde y éste introducido en el horno de espumado, previamente calentado a $700\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de muestra durante el proceso ha sido monitorizada mediante un termopar colocado en la base del molde. Una vez registrada la fusión del material ($t \sim 7\text{ minutos}$) se ha dejado cada pieza expandir durante distintos periodos, t_{esp} entre 2 y 5 minutos, extrayendo posteriormente el molde del horno y enfriándolo, por medio de soplado con aire comprimido ($\sim 4\text{ bar}$), hasta la completa solidificación de la espuma. La figura 6.3 muestra el aspecto de cuatro espumas así fabricadas, con tiempos de expansión entre 2.5 (figura 6.3a) y 4 minutos (figura 6.3d).

En primer lugar se observa que la espuma no tiene una forma externa (lateral) completamente cilíndrica. Esto se debe simplemente al encogimiento que sufre el material durante la solidificación y al hecho de no haberla producido en un molde cerrado, evitando así que la ligera sobrepresión en el instante de llenado le confiera la forma interna del molde (forma cilíndrica y totalmente lisa).

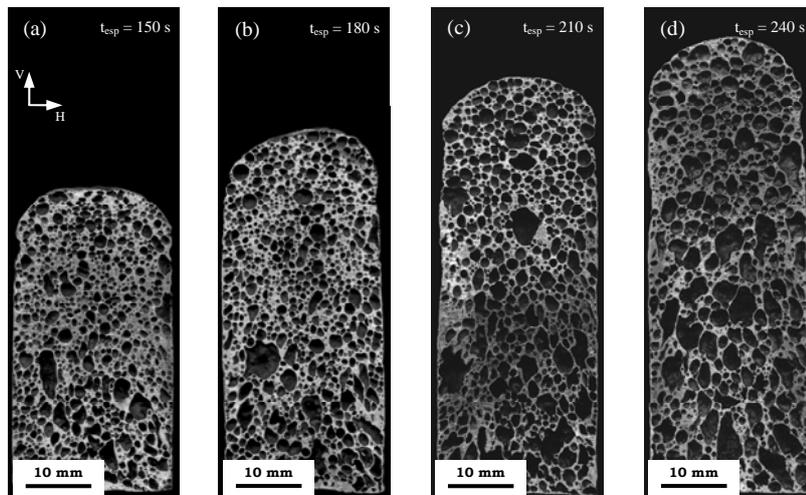


Fig. 6.3. Corte vertical de varias espumas FORMGRIP producidas en molde cilíndrico a 700°C .
(a) $h/h_0 = 2.76$; (b) $h/h_0 = 3.31$; (c) $h/h_0 = 3.80$; (d) $h/h_0 = 4.15$.



En segundo lugar, se confirma el bajo ritmo de expansión de las espumas FORMGRIP en comparación con las PM [2], debido principalmente al efecto que tienen las partículas de SiC sobre la viscosidad del fundido y sobre el drenaje (movilidad). Se observa además que la expansión de las espumas mostradas en la figura 6.3 ($V/V_0 \sim h/h_0$) es mucho más lenta que la registrada en el ensayo de expandometría óptica de la sección anterior (donde $V/V_0 > A/A_0$), a pesar de que éste último (figura 6.2) está realizado a menor temperatura. Esto se debe a las diferencias en las condiciones de espumado en cada tipo de ensayo (mayor masa térmica y crecimiento limitado dentro de molde).

En cuanto a la evolución de la estructura interna de las espumas FORMGRIP, la tabla 6.1 recoge un resumen de los principales parámetros celulares analizados. Lo primero que se ha evaluado ha sido el tamaño y la cantidad de poros presente en cada una de las espumas. Se aprecia como a medida que el material expande, el diámetro promedio ($\bar{\Phi}$) de los poros aumenta. Del mismo modo se aprecia que la cantidad de poros presente en las espumas se mantiene prácticamente constante durante el comienzo de la expansión, sin embargo decrece drásticamente cuando el material alcanza altos grados de expansión, cerca de la región de máxima expansión, tal y como se aprecia en el paso de la figura 6.3c a la figura 6.3d. Esto es consecuencia directa del posible cese en la generación de gas (porque no quede ya apenas TiH_2 por descomponer) y de la ruptura de burbujas que se ha producido en el material por el mayor tiempo de permanezca en el horno (mayor inestabilidad).

Tabla 6.1. Parámetros celulares de espumas FORMGRIP con distintos grados de expansión.

Espuma	$t_{\text{expansión}}$ (aprox.)	h/h_0	Porosidad (%)	Φ (mm)	Nº poros	Anisotropía celular Φ_V / Φ_H
Fig. 6.3a	150 s	2.76	63.83	0.74 ± 0.41	907	1.07 ± 0.21
Fig. 6.3b	180 s	3.31	69.81	0.81 ± 0.44	912	1.05 ± 0.21
Fig. 6.3c	210 s	3.80	73.67	0.91 ± 0.58	949	1.11 ± 0.25
Fig. 6.3d	240 s	4.15	75.92	1.06 ± 0.70	862	1.10 ± 0.24

En cuanto a la morfología de los poros, se observa que ya desde un comienzo (bajos grados de expansión, figura 6.3a) estos tienen un aspecto muy redondeado, el cual se mantiene prácticamente durante toda la expansión (obviando los posibles defectos que se puedan generar como se menciona más adelante). La tabla 6.1 recoge también los valores de anisotropía celular, calculada de forma idéntica a la del estudio sobre espumas PM (sección 6.2.1). Se observa como este parámetro apenas cambia a lo largo de la expansión de las espumas FORMGRIP y su valor se encuentra muy por debajo de los encontrados para las espumas PM [2]. Este resultado confirma de nuevo el mencionado efecto negativo que tiene la expansión semisólida inicial en la calidad de la estructura celular final de las espumas PM y la mejora que supondría su reducción.



Por último, cabe mencionar que las espumas de la figura 6.3 no presentan una región densa en la parte inferior o en los laterales, algo que sí ocurre comúnmente en las espumas PM. Esto es de nuevo una consecuencia directa del mencionado efecto de las partículas de SiC sobre la viscosidad del fundido, lo cual reduce el drenaje macroscópico (causante de la zona densa en la base) y evita pérdidas o colapso de las burbujas cerca de la superficie (causante de la piel externa). No obstante, es en la zona inferior de las espumas (figura 6.3) donde se observan la mayor cantidad de defectos estructurales. Entre ellos se puede destacar (figura 6.3c-d) la mayor presencia de poros de gran tamaño ($\Phi > 2\text{mm}$) y con forma irregular o alargada. Su aparición se asocia principalmente a la coalescencia ocurrida durante la expansión en fase líquida o próxima al enfriamiento, pudiendo existir cierta influencia de los gradientes térmicos presentes en el interior del horno [14]. Son estos poros de forma irregular y de mayor tamaño los que contribuyen al ligerísimo aumento de la anisotropía celular mostrada en la tabla 6.1, siendo dicha anisotropía prácticamente 1 para los poros de las partes de las espumas libres de estos defectos (zona superior principalmente). Por otro lado, también se aprecian defectos como ausencia de paredes o interconexiones, que se originan durante la solidificación [15], siendo en ese caso más dependiente de las características de la aleación y de las condiciones de enfriamiento (véase capítulo 7 para más detalles respecto a este tipo de defecto).

6.3.3 Efecto del refinador de grano en el espumado FORMGRIP

Los defectos en la estructura celular de las espumas provocan, como es sabido, un descenso en las propiedades mecánicas y una alta variabilidad de las mismas. [16, 17, 18, 19]. Es de esperar que lo mismo ocurra en el caso de espumas FORMGRIP fabricadas durante la Tesis, como es el caso de las mostradas en la figura 6.3, y por ello se hace necesaria la búsqueda de mejoras sobre el proceso de fabricación.

En ese sentido, la presente sección del capítulo tiene como objetivo mostrar los resultados del estudio del espumado de los precursores FORMGRIP fabricados añadiendo refinador de grano, comparándolos con los obtenidos para el material 'original' (sin refinador). Debido a la mejora en la microestructura de los precursores conteniendo el refinador de grano es de esperar un claro efecto positivo sobre el ritmo de crecimiento (diferente porosidad inicial y nucleación), sobre la estabilidad (efecto de la distribución de las partículas de SiC), así como sobre la calidad de la estructura celular final (evolución en líquido y solidificación). Con el fin de facilitar la interpretación, en las siguientes subsecciones se presenta de forma separada el efecto indirecto del refinador de grano sobre cada uno de los tres aspectos mencionados (expansión, estabilidad y estructura celular).



6.3.3.1 Efecto sobre la expansión

Con el fin de evaluar in-situ tanto la expansión interna como la evolución interna de las espumas se ha empleado en este caso la técnica de radioscopia de rayos X (técnica descrita en la sección 3.3.2.2). Los ensayos realizados se han llevado a cabo colocando una pieza del precursor sobre el plato calefactor (figura 3.20), el cual se ha calentado rápidamente hasta la temperatura de espumado (T_{esp}), previamente fijada en el controlador. Una vez alcanzada T_{esp} se ha mantenido encendido el calefactor durante 10 minutos, tras lo cual se ha apagado y se ha dejado al sistema enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Para realizar los ensayos se han cortado inicialmente probetas de unos $10 \times 10 \times 4$ mm³ de cada tipo de precursor (fabricados con 0%, 1% y 1.67% de AlB3). Se ha procurado siempre seleccionar material precursor de similares características, es decir, con una porosidad inicial (p_i , a nivel macroscópico) lo más parecida posible, aunque ya se ha mostrado que ésta difiere bastante a nivel microscópico (figura 5.9).

La figura 6.4 muestra las curvas de expansión en área (A/A_0) para los tres tipos de precursores analizados en los correspondientes ensayos de radioscopia a 750 °C. Lo primero que se observa en estas curvas es que los tres tipos de precursor comienzan a expandir al mismo tiempo, algo esperable ya que tienen la misma composición. Sin embargo, mientras que los materiales con 0 y 1% de AlB3 crecen prácticamente al mismo ritmo, el que ha sido fabricado con mayor cantidad de refinador de grano tiene un crecimiento inicial ligeramente inferior (más lento). Este comportamiento se mantiene sólo durante la parte inicial del crecimiento, en concreto hasta transcurridos unos 60-70s desde el inicio del calentamiento, instante en el que se estabiliza la temperatura del plato calefactor (T_{esp}) y con ello probablemente la temperatura en todo el material.

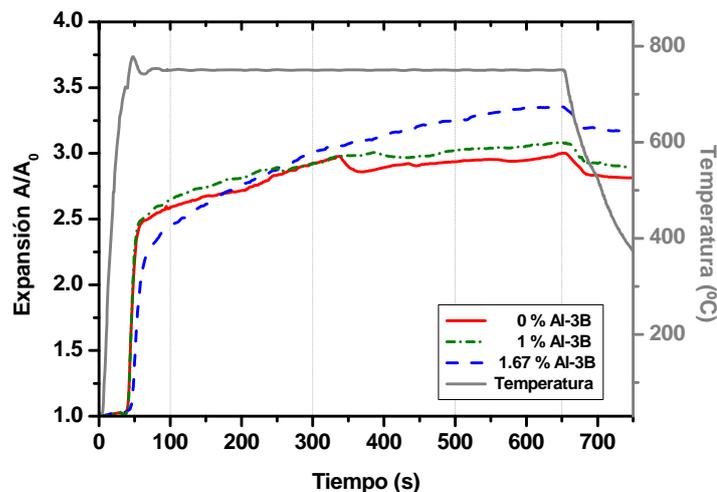


Fig. 6.4. Curvas de expansión (área frente al tiempo) para los ensayos de radioscopia realizados sobre precursores FORMGRIP. Calentamiento sobre plato calefactor a 750 °C durante 10 min.



A partir de ese momento comienza la etapa denominada de “mantenimiento”, que comprende los siguientes 10 minutos del ensayo. Durante esta etapa, las muestras con 0 y 1% de refinador de grano continúan mostrando una similar expansión, aunque siendo la del material con 1% de AlB3 ligeramente superior. Esta diferencia se ve incrementada por cierto colapso que se registra en la pieza sin refinador ($t \sim 350s$). En ambos casos este lento crecimiento tiende hacia un aparente un aparente valor ‘limite’ ($A/A_0 = 3$ con estas condiciones de ensayo), debido posiblemente a un equilibrio entre la producción de gas y su crecimiento y las pérdidas por colapso o difusión de gas al exterior. Por otro lado el material con mayor contenido de refinador de grano (1.67%) exhibe un crecimiento mayor y mucho más estable (sin colapso), alcanzando un valor de $A/A_0 \sim 3.3$ al final del calentamiento, y dando indicios de que pudiera expandir aun más (debido posiblemente a las menores pérdidas) si se prolongase el ensayo.

En lo que respecta a la evolución del interior de cada espuma, en la figura 6.5 se muestran algunas imágenes de radioscopia en distintos instantes de cada ensayo (señalados en la figura 6.4 con líneas verticales punteadas).

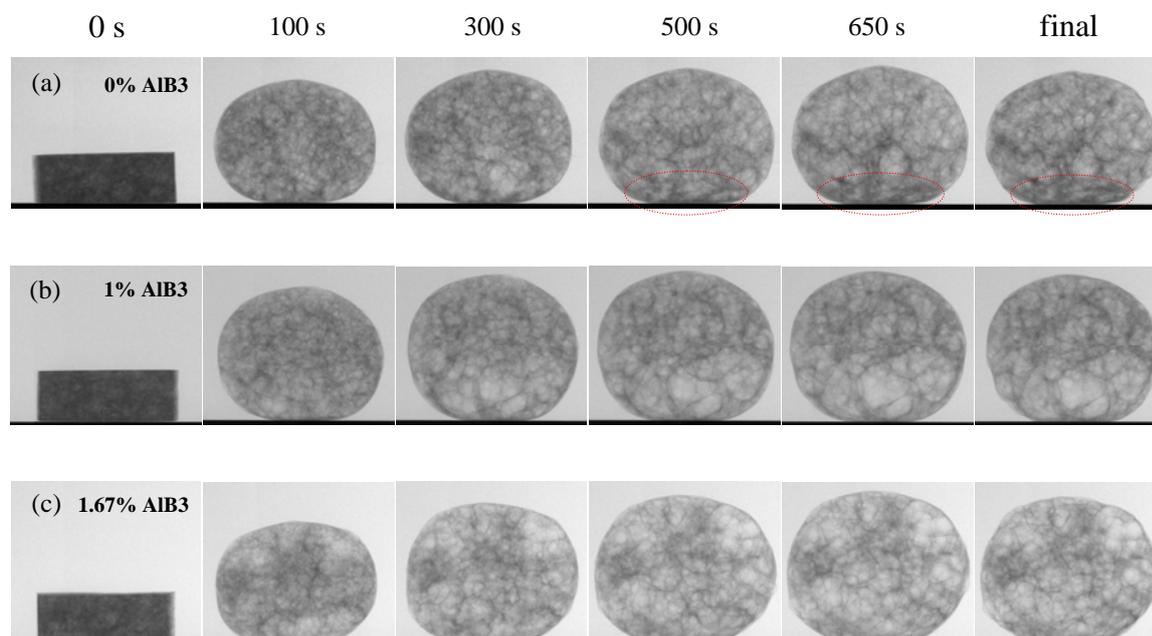


Fig. 6.5. Imágenes de radioscopia en distintos momentos del espumado de precursores FORMGRIP.
(a) Pieza sin refinador de grano. (b) pieza con 1% de AlB3 (c) pieza con 1.67% de AlB3.
Calentamiento sobre plato calefactor a 750 °C durante 10 min.

Se percibe de forma más clara el mayor ritmo de expansión en las etapas iniciales de los materiales sin (figura 6.5a) y con 1% (figura 6.5b) de refinador de grano, en comparación con el material con 1.67% de AlB3 (figura 6.5c), aunque este último exhibe mayor



crecimiento y estabilidad durante la etapa de mantenimiento ($t > 100s$). Esta mayor estabilidad se pone de manifiesto en el hecho de que incluso con la eventual coalescencia (ruptura de burbujas) en algunas zonas la forma externa de la espuma se mantiene inalterada.

Puede apreciarse además como el material sin refinador de grano exhibe cierto drenaje (marcado con óvalos punteados en la figura 6.5a) y por ello un gradiente vertical de densidad, mientras que las espumas con refinador de grano presentan una estructura interna mucho más homogénea en ese sentido. Este resultado puede entenderse en base a la mayor viscosidad del fluido en las muestras con refinador de grano, fruto de la observada mejora en la distribución de las partículas estabilizadoras en el material precursor inicial (figura 5.10).

Por último, en la etapa de enfriamiento, puede apreciarse mejor como las espumas conteniendo refinador de grano experimentan un menor factor de encogimiento durante a la solidificación. Este resultado es de potencial interés ya que podría ayudar a reducir los defectos estructurales asociados al enfriamiento [15, 20, 21] y, en el caso de espumado en molde, permitiría obtener muestras con una mejorada calidad superficial.

6.3.3.2 Efecto sobre la estabilidad

Como consecuencia de la aparente mayor estabilidad de las espumas con refinador de grano observada en los ensayos mostrados en las figuras 6.4 y 6.5, se han llevado a cabo otra serie de ensayos bajo condiciones más extremas, aumentando para ello temperatura del plato calefactor. El fin de estos ensayos ha sido tratar de confirmar la mejora anteriormente registrada y evaluar hasta que punto esta puede ayudar a la fabricación de las espumas.

En concreto, se han realizado varias pruebas de espumado en plato calefactor a 850 °C, empleando muestras de precursor de forma cilíndrica y un tamaño más próximo al empleado en los ensayos en molde ($\Phi = 25mm$, $h \sim 10mm$). En la figura 6.6 muestra las curvas de expansión en área (A/A_0) para cada tipo de precursor (0, 1% y 1.67%) y en la figura 6.7 las correspondientes imágenes de radioscopia en distintos momentos del espumado.

De nuevo puede observarse como la expansión comienza siendo similar para los precursores sin y con 1% de AlB3 y algo más lenta en el caso del precursor con mayor cantidad de refinador de grano, aunque finalmente éste alcance una mayor expansión máxima (en torno a $t \sim 70-90s$). No obstante, el resultado más notable en estos ensayos a mayor temperatura se aprecia durante la etapa de mantenimiento. Inmediatamente después de alcanzar la máxima expansión, las espumas sin refinador de grano (figura 6.7a) y con un 1% (figura 6.7b) colapsan rápidamente, mientras que la espuma conteniendo 1.67% de



refinador de grano exhibe una evolución mucho más estable. A pesar de apreciarse una la elevada coalescencia interna (figura 6.7c), como consecuencia de la alta temperatura, la forma externa de estos materiales se mantiene inalterada al menos durante los primeros 6 minutos de mantenimiento, tras lo cual la espuma da finalmente signos de un progresivo colapso.

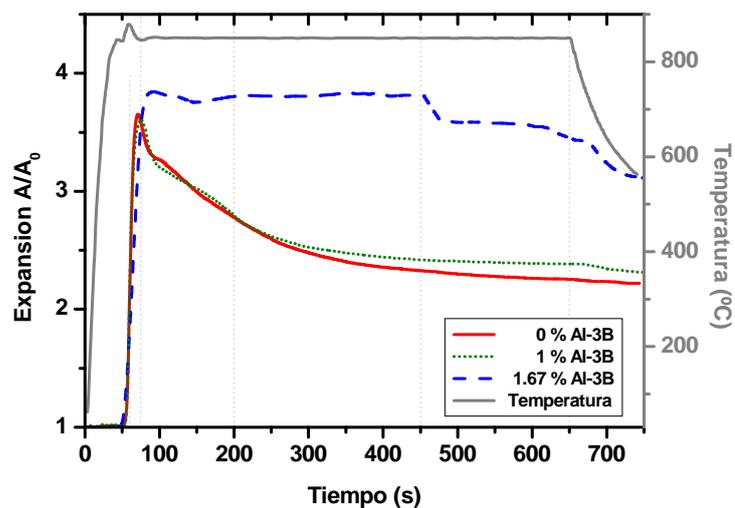


Fig. 6.6. Curvas de expansión (área frente al tiempo) para los ensayos de radioscopia realizados sobre precursores FORMGRIP. Calentamiento sobre plato calefactor a 850 °C durante 10 min.

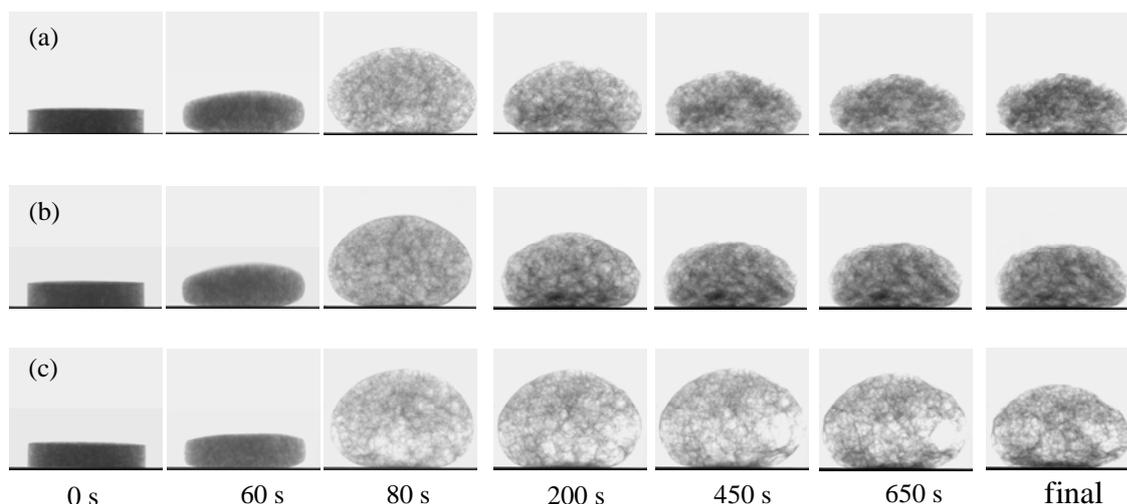


Fig. 6.7. Imágenes de radioscopia en distintos momentos del espumado de precursores FORMGRIP. (a) Pieza sin refinador de grano. (b) pieza con 1% de AlB3 (c) pieza con 1.67% de AlB3. Calentamiento sobre plato calefactor a 850 °C durante 10 min.



Parece por tanto existir un efecto positivo del uso del refinador de grano sobre la estabilidad durante el espumado. A la vista de los resultados obtenidos (figuras 6.4 a 6.7) se intuye además que es necesaria una cantidad mínima de refinador de grano para lograr una mejora significativa. Este mejora no ha de atribuirse a un efecto directo del refinador de grano, ya que este tan sólo ‘actúa’ durante la solidificación, sino más bien debe entenderse su influencia como indirecta, a través de la modificación en la distribución de las partículas estabilizadoras en el precursor inicial (figura 5.9) y su consiguiente efecto sobre el espumado la viscosidad del fundido: reducción del drenaje, menos encogimiento de las paredes entre burbujas, menos coalescencia etc.

Es de esperar que esta mayor estabilidad de las espumas conteniendo refinador de grano se pueda observar también a través de la cuantificación del número de rupturas acontecidas durante el proceso de espumado (etapa de mantenimiento). En ese sentido, queda pendiente (trabajo futuro, capítulo 9) el realizar un estudio detallado de este parámetro, similar al ya realizado en otros estudios [14, 22, 23, 24], que ayuden a esclarecer mejor la anterior hipótesis.

6.3.3.3 Efecto sobre la estructura celular y la microestructura de la matriz

Hasta ahora se ha visto la influencia que tiene sobre la expansión y la estabilidad el hecho de haber empleado refinador de grano en la fabricación de los precursores. En esta última parte de la presente sección se muestran además algunos resultados concernientes al efecto de esta técnica de mejora sobre la calidad de la estructura celular y la microestructura de la matriz de las espumas fabricadas con ellos.

En la figura 6.8 se puede observar el aspecto interior de las espumas producidas durante los ensayos de radioscopia mostrados en las subsecciones anteriores, tras realizar cortes verticales a mitad de muestra en cada caso.

Se aprecia claramente como las espumas fabricadas a 750 °C a partir de precursores sin refinador de grano (figura 6.8a) exhiben una estructura celular con bastante drenaje, alto colapso y en la que apenas pueden distinguirse una docena de poros de tamaño y forma irregulares. La espuma conteniendo 1% de refinador de grano (figura 6.8b) muestra también gran cantidad de defectos internos, aunque un menor drenaje y una expansión externa ligeramente superior. En cambio la espuma fabricada usando precursor de mayor concentración de AlB3 (figura 6.8c) presenta una estructura celular en la que se aprecia una mayor cantidad de poros y un reducido, o casi nulo, drenaje. No obstante, en esta última espuma también se aprecian algunos defectos, como son los poros grandes e irregulares en la zona inferior, exhibiendo la parte superior de la espuma poros de menores tamaños y más



redondeados (resultado similar a lo observado en las estructuras de la figura 6.3). Estos defectos son consecuencia directa de la mayor coalescencia en fase líquida por la cercanía al foco de calor (plato calefactor).

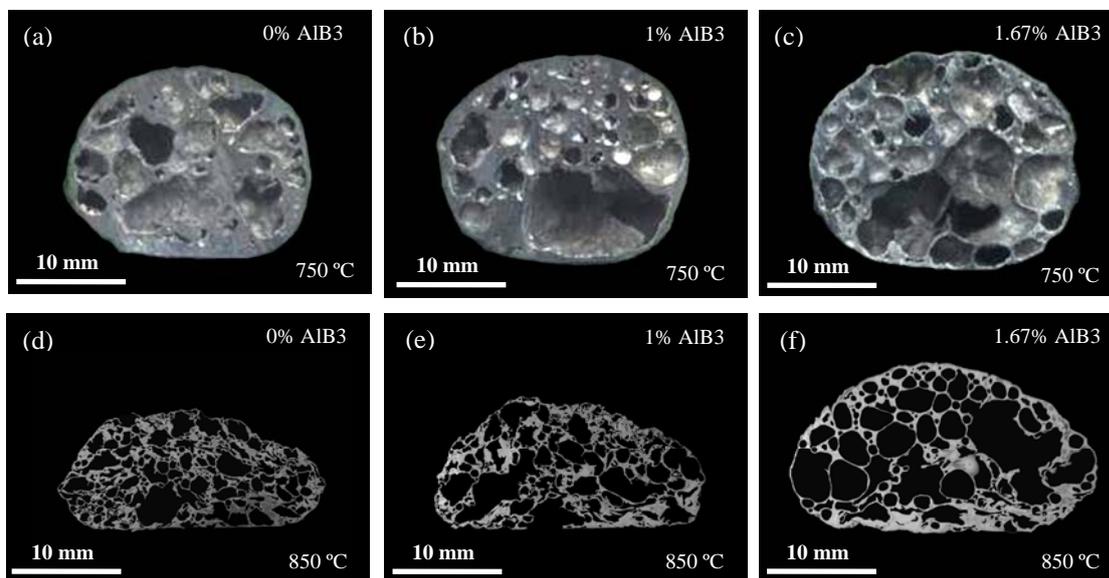


Fig. 6.8. Estructura de las espumas fabricadas en los ensayos de radioscopia a partir de precursores FORMGRIP:(a-d) sin AIB3; (b-e) con 1% AIB3; (c-f) con 1.67% AIB3.

Respecto a las muestras fabricadas en los ensayos a 850 °C, las espumas que han colapsado rápidamente tras alcanzar la máxima expansión (figura 6.8d y figura 6.8e) poseen una reducida expansión final y una estructura interna muy colapsada. Estructura bien diferente a la que exhibe la espuma fabricada a partir de precursor con 1.67% de Al-3B (figura 6.8f). Ésta presenta una cantidad mayor de poros de aspecto redondeado, comparable al de las espumas de la figura 6.3, aunque con un tamaño ligeramente superior debido a la mayor temperatura de espumado. En cuanto al colapso interior, este se manifiesta preferentemente en la parte inferior, región más próxima al plato calefactor y por ello más propensa a coalescencia durante el espumado [14].

Por último, en la figura 6.9 se muestran varias imágenes de la microestructura de la zona central de las espumas fabricadas en los ensayos de radioscopia (a 850 °C).

Las partículas se encuentran repartidas de forma mucho más homogénea a lo largo de la matriz metálica. Este resultado es similar al que se ha encontrado al analizar la microestructura de los precursores (figura 5.10) y es un efecto directo del refinamiento de la matriz sobre la distribución de los componentes secundarios (SiC en los bordes de grano).

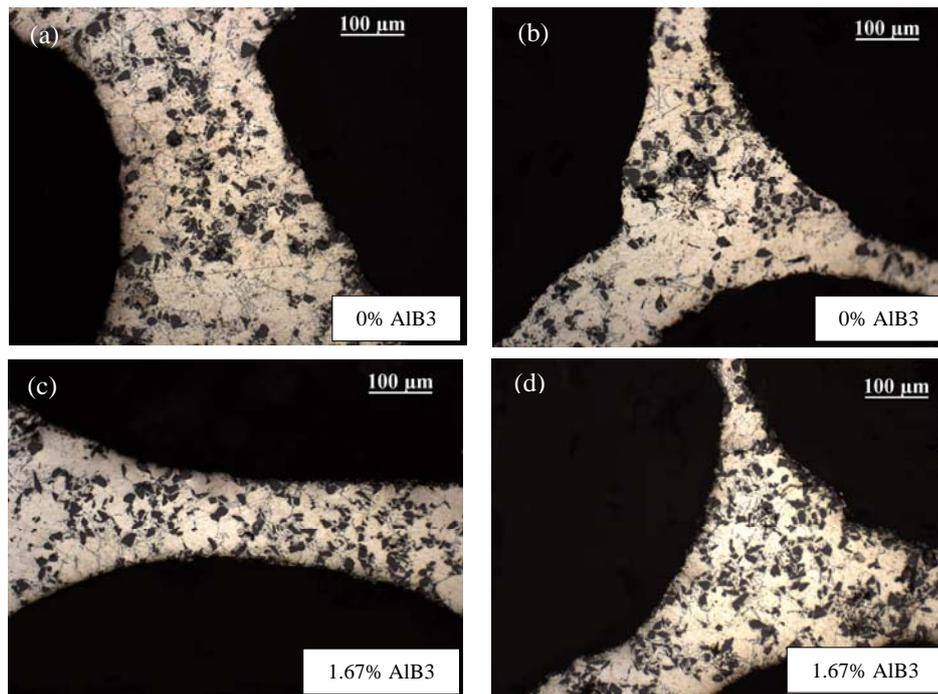


Fig. 6.9. Micrografías de las espumas fabricadas en los ensayos de radioscopia a 750 °C (10 min): (a-b) usando precursores originales; (c-d) usando precursores con refinador de grano (AlB3).

6.4 Bibliografía

- [1] I. Duarte, J. Banhart. *A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure*. Acta Materialia 48, 2349–2362 (2000).
- [2] J. Lázaro, E. Solórzano, J.A. de Saja, M.A. Rodríguez-Pérez. *Early anisotropic expansion of aluminium foam precursors*. Journal of Materials Science 48(14), 5036–5046 (2013).
- [3] W.D. Jones. *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*. Edward Arnold Ltd, London (1960).
- [4] J. Lázaro, E. Laguna-Gutiérrez, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Pérez. *Effect of microstructural anisotropy of PM precursors on the characteristic expansion of aluminium foams*. Metallurgical and Materials Transactions B 44(4), 984–991 (2013).
- [5] B.D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- [6] A.R. Kennedy. *Effect of compaction density on foamability of Al–TiH₂ powder compacts*. Powder Metallurgy 45, 75–79 (2002).
- [7] L. Bonaccorsi, E. Proverbio. *Powder compactation effect on foaming behavior of uniaxial pressed PM precursors*. Advanced Engineering Materials 8(9), 864–869 (2006).
- [8] S. Asavavisithchai, A.R. Kennedy. *The Effect of Compaction Method on the Expansion and Stability of Aluminium Foams*. Advanced Engineering Mater. 8, 810–815 (2006).
- [9] H.M. Helwig, S. Hiller, F. Garcia-Moreno, J. Banhart. *Influence of compaction conditions on the foamability of AlSi8Mg4 alloy*. Metallurgical and Materials Transactions B 40, 755–767 (2009).
- [10] <http://www.ecka-granules.com/de/produkte/alulightr/>



- [11] V. Gergely, B. Clyne. *The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors*. Advanced Engineering Materials 2(4), 175–178 (2000).
- [12] C. Jimenez, F. Garcia-Moreno, B. Pfretzschner, P. Kamm, T. Neu, M. Klaus, Ch. Genzel, A. Hilger, I. Manke, J. Banhart. *Metal foaming studied in-situ by energy dispersive XRD of synchrotron radiation, X-ray radioscopy, and optical expandometry*. Advanced Engineering Materials 15(3), 141–148 (2013).
- [13] V. Raghavan. *Al-Mg-Si (Aluminium-Magnesium-Silicon)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 28(2), 189–191 (2007).
- [14] E. Solorzano, M.A. Rodriguez-Perez, F. Garcia-Moreno, N. Babcsan, and J. Banhart. "Foaming of Aluminium Monitored by Far- Infrared Thermography: Temperature Gradients and Bubble Rupture". In Porous metals and metallic foams, L.P. Lefebvre, J. Banhart, and D. Dunand, eds., DEStech Pub., Pennsylvania, USA, 2008, pp. 79-82.
- [15] M. Mukherjee, F. García Moreno, J. Banhart. *Defect generation during solidification of aluminium foams*. Scripta Materialia 63(2), 235–238 (2010).
- [16] J. Banhart, J. Baumeister. *Deformation characteristics of metal foams*. Journal of Materials Science 33, 1431–1440 (1998).
- [17] K.Y.G. McCullough, N.A. Fleck, M.F. Ashby. *Uniaxial stress-strain behaviour of aluminium alloy foams*. Acta Materialia 47, 2323–2330 (1999).
- [18] U. Ramamurthy, A. Paul. *Variability in the mechanical properties of a metal foam*. Acta Materialia 52, 869–876 (2004).
- [19] A. Kennedy. *Aspects of the reproducibility of mechanical properties in Al based foams*. Journal of Materials Science 39, 3085–3088 (2004).
- [20] M. Mukherjee, F. García-Moreno, J. Banhart. *Solidification of metal foams*. Acta Materialia 58, 6358–6370 (2010).
- [21] M. Mukherjee, U. Ramamurthy, F. García-Moreno, J. Banhart. *The effect of cooling rate on structure and properties of closed-cell aluminium foams*. Acta Materialia 58, 5031–5042 (2010).
- [22] H. Stanzick, M. Wichmann, J. Weise, L. Helfen, T. Baumbach, J. Banhart. *Process control in aluminium foam production using real-time X-ray radioscopy*. Advanced Engineering Materials 4, 814–823 (2002).
- [23] F. García-Moreno, E. Solórzano, J. Banhart. *Kinetics of coalescence in liquid aluminium foams*. Soft Matter 7(19), 9216–9223 (2011).
- [24] F. García-Moreno, M. Mukherjee, C. Jimenez, A. Rack, J. Banhart. *Metal foaming investigated by X-ray radioscopy*. Metals 2(1), 10–21 (2012).



Capítulo 7

Proceso de espumado: Enfriamiento y solidificación





7.1 Introducción

En el capítulo anterior se han analizado, de manera conjunta, el efecto de las dos primeras etapas del espumado (fases de nucleación y posterior evolución) sobre la estructura celular de las espumas. El presente capítulo tiene por objetivo ampliar dicho análisis y presentar los resultados sobre el estudio de la última etapa del espumado (enfriamiento y solidificación) sobre la calidad final de las espumas y sus propiedades derivadas.

Existen dos razones fundamentales para haber estudiado por separado la última fase del espumado.

En primer lugar, hay que recordar que se trata de una etapa que es común, por definición (figura 2.1), a todas las rutas de espumado (sección 2.4.2), independientemente de como se haya generado y haya evolucionado la fase gaseosa. En ese sentido, los resultados o conclusiones que se obtengan de su análisis van a poder considerarse de carácter general, y por tanto aplicables a cualquier método de fabricación de espumas.

En segundo lugar, esta el hecho de que esta etapa es en la que se da el paso de la espuma de una estructura líquida (dinámica) a una estructura sólida (rígida e inalterable). Es por tanto la fase del proceso durante la cual quedan establecidas las características finales de la espuma y en la que también se generan y/o consolidan los posibles defectos en la estructura celular.

De entre todos los defectos que puede presentar una espuma sólida, las interconexiones entre poros (paredes rotas o con cracks, figura 2.4c) son quizás el más importante y a la vez probablemente el menos estudiado. Destacan algunos trabajos relativamente recientes sobre los que se han apoyado las investigaciones realizadas durante la Tesis (véanse referencias en los trabajos adjuntos), pero aún así queda bastante trabajo pendiente en este campo.

Es por todo ello, que las investigaciones realizadas durante la Tesis han ido principalmente encaminadas a ampliar el escaso conocimiento que se tiene de este tipo de defecto, de forma que los resultados obtenidos puedan contribuir a la mejora de la estructura celular de las espumas y con ello también a la de sus propiedades, principalmente las propiedades mecánicas.



7.2 Interconexiones entre poros en espumas de aluminio

Las interconexiones entre poros en las espumas sólidas son un tipo de defecto estructural que tiene su origen en la inestabilidad de la estructura (ruptura de burbuja o poro) durante el proceso de solidificación.

Las inestabilidades que se producen durante la evolución de la espuma en estado líquido (favorecidas por el drenaje, los gradientes de presión y/o temperatura, etc.) dan lugar normalmente a ruptura de burbujas y a una rápida reorganización de la estructura (sección 2.2.1.3), ‘desapareciendo’ las paredes rotas y quedando tan sólo burbujas de mayor tamaño prueba indirecta del fenómeno (figura 2.8). Sin embargo, cuando las inestabilidades o rupturas se producen durante el cambio de fase de líquido a sólido (en este caso pudiéndose ser favorecidas también por otros fenómenos), la reorganización de la estructura se ve ralentizada y/o impedida por la mayor viscosidad (menor fluidez) del material. Como consecuencia de este hecho, la pared celular en la que se ha producido la inestabilidad o ruptura no desaparece completamente, sino que permanece en la espuma sólida final exhibiendo un agujero o grieta (figura 2.4c).

La presencia de este tipo de defecto tiene una notable importancia en las propiedades de las espumas y con ello en su aplicabilidad. En ese sentido, las espumas de celda cerrada, con nula o inapreciable presencia de interconexiones (figura 2.4a), poseen una óptima respuesta mecánica, por lo que son idóneas para aplicaciones estructurales (secciones 2.5.1 y 2.5.2). Por otro lado, las espumas de celda abierta (como la mostrada en la figura 2.4b) son usadas más en aplicaciones en las que la respuesta mecánica no es tan importante. Este es el caso de los sistemas de absorción acústica o de vibraciones (sección 2.5.3) y los de intercambio de calor, filtrado, etc., en los que se requiere una alta permeabilidad de la estructura (celda abierta).

Queda por tanto patente la necesidad de un buen control sobre este tipo de defecto en la estructura celular con el fin de obtener un material con las características óptimas para cada aplicación.

Al ser muchos los parámetros del proceso de fabricación que pueden tener cierta influencia sobre la aparición de las interconexiones, el estudio realizado durante la Tesis sobre las interconexiones se ha dividido en dos partes. La figura 7.1 muestra de manera esquemática lo analizado en cada una de ellas.

En primer lugar se ha llevado a cabo la producción y la caracterización sistemática de un amplio grupo de espumas fabricadas variando distintos parámetros del proceso. El propósito de este análisis ha sido el de determinar cuales son los parámetros con mayor influencia en la aparición de las interconexiones. De esa manera se ha podido proponer



posibles estrategias para reducir su presencia en las espumas. Los resultados de dicho estudio se presentan en la sección 7.2.1 a través de un artículo científico.

En segundo lugar, y en base a lo obtenido en el primer estudio, se ha ampliado la investigación sobre las interconexiones, evaluando las principales consecuencias de las mismas, es decir, su efecto sobre las propiedades mecánicas, ahondando también en su posible modelización. Los resultados de este segundo estudio se muestran en la sección 7.2.2, de nuevo a través de un artículo científico.

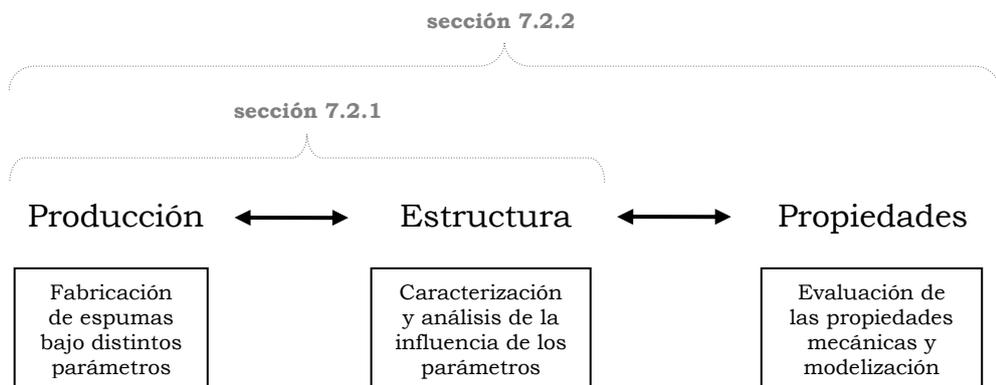


Fig. 7.1. División del estudio realizado sobre las interconexiones entre poros en espumas de aluminio.

Como se ha mencionado antes, los resultados obtenidos del análisis de esta etapa final del proceso de espumado pueden considerarse de carácter general (independiente de la ruta de fabricación), siendo esta la razón por la que las investigaciones realizadas en esta parte de la Tesis se han empleado exclusivamente espumas de aluminio obtenidas mediante una de las dos rutas de fabricación consideradas. En concreto se ha optado por la ruta pulvimetalúrgica. La razón de la elección de esta ruta frente a la FORMGRIP ha sido simplemente el mayor control y facilidad a la hora de fabricar los materiales precursores.



7.2.1 Influencia de diversos parámetros del proceso

El primero de los artículos adjuntos en este capítulo ha sido enviado recientemente a la revista **Acta Materialia** bajo el título “*Pore connectivity of aluminium foams*” y se encuentra actualmente en fase de revisión. En él se recoge un estudio de caracterización del grado de conectividad entre poros (o contenido de celda abierta) realizado sobre un gran número de espumas de aluminio (más de 100) fabricadas variando distintos parámetros del proceso.

Todas las espumas analizadas han sido producidas en molde cerrado y bajo similares condiciones de enfriamiento y calentamiento. No obstante, las espumas se han fabricado en un amplio rango de densidades, concretamente entre 400 y 1200 Kg/m³ y a partir de precursores de distinta composición (aleaciones Al-Si y Al-Si-Mg), los cuales habían sido compactados bajo dos técnicas diferentes: extrusión directa (precursores E-S, figura 5.1a) y compresión uniaxial en caliente (precursores HUC, figura 5.1b).

Variando cada uno de esos tres parámetros (la **densidad** de la espuma, su **composición** y la **técnica de compactado** del material precursor) se ha pretendido evaluar, en un solo estudio, la posible influencia sobre la generación de interconexiones de tres mecanismos físicos que tienen lugar durante el espumado. Por un lado, se tiene el adelgazamiento de la pared celular debido al drenaje, el cual está relacionado con el grado de expansión y la densidad final de la espuma. Por otro lado está el encogimiento del metal durante la solidificación, propiedad intrínseca de cada aleación o composición. Finalmente, se encuentra el posible efecto de la expansión semisólida, dependiente de la técnica de compactado y de la composición del material, la cual marca en cierto modo la morfología y evolución de las burbujas durante el espumado, como se ha mostrado en el capítulo 6 de esta memoria.

Entre las técnicas experimentales empleadas en este trabajo destaca la picnometría. Ésta se ha usado en la determinación del contenido de celda abierta de las espumas. Se trata de una técnica de caracterización de la que no se conocen trabajos previos en espumas de aluminio, a excepción de algún estudio realizado en el propio laboratorio (véanse referencias del artículo adjunto) en los que se ha demostrado su utilidad y precisión y que han servido de motivación para su empleo durante la Tesis. No obstante, dado que la picnometría no permite observar como tal el interior de la espuma, el artículo también incluye un análisis complementario de la estructura celular y de sus defectos mediante tomografía de rayos X.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de picnometría muestran un alto grado de conectividad entre poros en todas las espumas fabricadas y además una clara relación del mismo con cada uno de los tres parámetros considerados.



En primer lugar, se ha observado una dependencia no lineal del grado de conectividad de las espumas PM con la porosidad. Existe un valor mínimo de esta magnitud que varía en función de las características del precursor empleado, esto es, la composición y/o el tipo de compactado de los polvos (E-S frente a HUC).

En segundo lugar, se ha registrado un grado de conectividad significativamente más alto en espumas fabricadas a partir de precursores extruidos (E-S), lo cual se explica en el artículo considerando la mayor expansión semisólida, y en consecuencia mayor anisotropía celular, presente en este tipo de materiales (véase capítulo 6).

En tercer lugar, la mayor variación del grado de conectividad se ha encontrado con la composición del material precursor. Este resultado es entendible en base a dos parámetros o características de cada aleación: el diferente factor de encogimiento durante la solidificación y la anchura del intervalo de temperaturas entre $T_{solidus}$ y $T_{liquidus}$ (ΔT_{LS}), que repercute directamente en la duración del proceso.

Por otro lado, el análisis de las tomografías realizadas ha permitido profundizar en estos resultados previos obtenidos mediante la picnometría. En ese sentido, no se ha podido apreciar una relación clara de la conectividad con el tamaño de poro, pero sí que se ha observado un cierto efecto de la morfología de los poros, así como de la distribución de material entre las paredes y las aristas que los definen. Parece que aquellas espumas con mayor anisotropía celular y una distribución interna de masa menos homogénea tienden a exhibir un grado de conectividad entre poros más elevado.

Por otro lado, se ha observado que, independientemente del grado de conectividad entre poros, las interconexiones tienen a localizarse preferentemente en las zonas centrales de las espumas, donde el ritmo de enfriamiento es más lento. En ese sentido, en el artículo se sugiere la necesidad de un mejor control de las condiciones de enfriamiento de cara a lograr reducir la presencia de estos defectos, lo cual se puede considerar como el nexo de unión con el trabajo presentado en la siguiente sección del capítulo (sección 7.3.2).



Pore connectivity of aluminium foams

J. Lázaro¹, E. Solórzano¹, M.A. Rodríguez Pérez¹ and F. García-Moreno^{2,3}

¹Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, Science Faculty, University of Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011, Valladolid, Spain

²Helmholtz-Centre Berlin for Materials and Energy, Hahn-Meitner-Platz 1, Berlin 14109, Germany;

³Technical University Berlin, Germany, Hardenbergstrasse 36, Berlin 10623, Germany

Corresponding author: Jaime Lázaro

Telephone: +34 98342 3572

Fax: +34 98342 3192

E-mail: jlazaro@fmc.uva.es

Abstract

This work studies the effect of production parameters on the pore connectivity grade (open cell content associated to broken cell walls) of aluminium foams produced via powder metallurgy. Two types precursors, extruded and hot uniaxially compressed, have been used to create a varied group of Al-Si and Al-Si-Mg alloy based foams on a wide porosity range. Cellular structure and defects have been characterized by gas pycnometry and X-ray tomography. The results obtained point to a high pore connectivity on all foams despite their closed-cell appearance and a significant dependence on all the parameters varied. The obtained results are discussed in the paper in terms of the dissimilar foam evolution at initial stages (effect of precursor processing technique), the solidification shrinkage of each alloy (effect of composition) and cell wall thinning mechanism (effect of foam porosity and local drainage). In addition, it has been observed that the interconnections are preferably located in the central parts of the cellular structure, suggesting also the possible effect of the foaming conditions, in particular the cooling rate and cooling rate gradients.

Keywords: aluminium, foam; pore connectivity, interconnection grade, cell wall cracking, X-ray tomography, solidification



1. Introduction

Metallic foams and, in particular, closed-cell aluminium foams achieved the attention of the scientific community because of their potential applicability in diverse sectors [1]. However the implantation at industrial scale of such materials is far away from initial expectations [1, 2, 3].

Among others, one of the possibly associated reasons is based on their mechanical response, which is not as high as expected for this type of materials [4]. In fact, according to established theoretical models [5], the experimental mechanical behaviour of these materials is nearer to that of an open cell foam [6, 7, 8] while exhibiting a closed cell appearance. Diverse investigations gave response on the causes of these properties and associated high scattering [9, 10, 11], pointing to morphological defects in the cellular structure such as irregularities in cell size and shape [11, 12, 13, 14, 15], non-uniform distribution of solid material caused by drainage [16], cell wall curvature and corrugations [17], missing or fractured cell walls, etc.

However, among all mentioned defects in the cellular structure the less considered in the literature and probably one of the most important are the cell wall cracks or interconnections between pores. Some examples of such type of defect are shown in [figure 1](#). It can be observed that, although the structure presents a closed cell appearance (cell walls are not missed), the pores are connected by cracks or throats so, in strict terms, these foams should be classified as partially open-cell structures, and therefore modelled consequently. This phenomenon is particularly clear in the case of Alulight foams (PM route) ([figure 1a](#)), but these type of defects can be also found in foams produced by other methods: ALPORAS [18] ([figure 1b](#)) and FORMGRIP [19] ([figure 1c](#)).

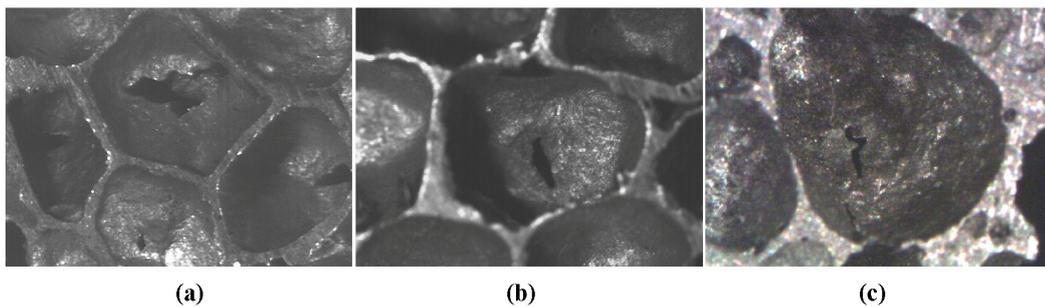


Fig. 1. Examples of pore interconnections in aluminium foams. (a) PM Alulight type foam (b) ALPORAS type foam (c) FORMGRIP type foam. Images obtain by the authors using optical microscopy.

It is known, that these cracks act as weak points and through them the collapse or tearing propagates throughout the cellular structure [8, 20] resulting in a considerable reduction of macroscopic strength and toughness of these type of foams. However the influence of interconnections is not limited to the mechanical properties. Pore connectivity also plays an active role in other physical properties (and related functional



applications) dealing with fluids: buoyancy (ship building [21]), permeability (fluids penetration), acoustic control [22, 23, 24] (closed cell foams should not absorb sound but these foams actually do) and thermal transport [25, 26].

Despite reported importance, there is still scarce information in the literature about this type of defect beyond mere observation or facile characterization. McCullough et al. succinctly mentioned that, when observed by SEM, Alulight foams exhibit hairline cracks in approximately one third of cell walls [13]. Considering that each pore presents 14-16 cell walls in average, this result suggested a nearly 100% connectivity. Further characterization done by X-ray computed tomography analysis (Elmouataouakkil et al. [27]) confirmed this fact. They found, , that a nearly 100% connectivity in PM foams. Nevertheless they surprisingly found that connectivity of Alporas and Nork-Hydro foams was neglectable. This result seems to be in contradiction with image shown in [figure 1b](#) (obtained by the authors) and the fact that the mechanical behaviour of such type of foams also suffer of the mentioned variability and low values [9]. Therefore, it is clear that the identification and understanding of the presence of interconnections is not an easy task and that alternative methods of analysis are needed.

In that way, Solórzano et al. [28] used, for the first time in metal foams, the air pycnometry technique to evaluate the open cell content of foams fabricated by different routes. They found significant values of connectivity in most of cases, confirming the what it is shown in [figure 1](#). Nevertheless the pore connectivity was higher in PM foams in comparison with foams produced via melt route (Alporas), thus suggesting the possible influence of the semisolid expansion of PM precursors [29]. In more recent studies, Mukherjee used the X-ray radiography technique to monitor in-situ the evolution of the cell walls during the solidification, reporting some interesting results [30]. From those studies it is known that the foam exhibits an unexpected small transient expansion during the phase change while the alloy is accounting for solidification shrinkage [31]. This phenomenon was later referred as *solidification expansion (SE)* [32], that is correlated to the amount of cell wall ruptures taking place during the solidification [33], and therefore probably affecting the final cellular structure and the presence of cracks.

The results obtained are interesting and justify the presence of cracks although further investigations are needed to corroborate and generalize these and completely identify all the parameters related to the formation of these cracks. With this objective this work pretends to understand the crack generation mechanisms in aluminium foams and how the overall interconnection grade is affected. We have particularly focused on studying the effect of some parameters of the production process, in particular, the final foam porosity, the



matrix alloy composition and the compaction technique used to produce the initial PM precursor material. The characterization of the pore connectivity has been experimentally done by using air pycnometry and complemented with a detailed structural analysis carried out by X-Ray tomography.

2. Experimental

2.1. Materials

The foams were fabricated by melting precursor materials produced by the PM (powder metallurgical) route [34]. These precursors have been obtained by two different techniques. The first type of precursors used correspond to Hot Uniaxially Compressed (HUC) tablets, which have been produced in our laboratory by pressing the initial powders, inside a 30 mm diameter die, for 5 min, at 350 MPa and 400 °C. The composition of these tablets is based on an elemental mixture of Al ($D_{50} = 110 \mu\text{m}$), Si ($D_{50} = 40 \mu\text{m}$) and untreated TiH₂ ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) powders. The amount of blowing agent was kept the same in all samples (0.4 wt.%) but the concentration of Si powders in the mixture varied –from 1 to 10%– in order to obtain five different Al-Si compositions, as it is shown in Table 1. The densification of the produced tablets was over 99% in all cases, enough for ensuring a proper foaming [35, 36, 37, 38, 39]. The second type of precursor used in this investigation is commercial precursor material supplied by Alulight Company (Austria) in form of Extruded-Strips –5x20 mm² cross-section– which has been produced via direct powder extrusion (*Conform* method [40]). Extruded precursors (denoted in the paper as E-S precursors) based in three different compositions have been analysed, all of them containing 0.4 wt.% TiH₂. The densification of these samples was slightly higher than the values obtained by HUC (see Table 1).

Table 1. Information of the precursors used to produce the foams. All samples contain 0.4% TiH₂.

Composition	Hot Uniaxial Compression					Direct Powder Extrusion		
	AlSi1	AlSi2.5	AlSi5	AlSi7.5	AlSi10	AlSi10	AlMg1Si0.6	AlSi12Mg0.6
Densification (%)	99.0 ± 0.1	99.1 ± 0.2	99.2 ± 0.1	99.0 ± 0.1	99.1 ± 0.1	99.3 ± 0.2	99.2 ± 0.2	99.4 ± 0.1

2.2. Foaming

The foaming stage has been carried out by using cylindrical stainless steel hollow moulds (40 mm in height and 40 mm of internal diameter, i.e. an internal volume of 50.3 cm³) with a wall thickness of 2.5 mm. two stainless steel caps of similar thickness and tightening screws were used to keep the cavity closed while foaming was taking place. This symmetric geometry ensured rather homogeneous heating and cooling conditions.



According to typical pore size values on PM Al foams (0.5-4 mm [1]) and the percolation theory [41], it can be assumed that this sample volume is high enough to ensure representative pore connectivity values in these specimens.

Foaming was carried out by introducing precursors, with a total mass according to the final desired foam density, inside the mould and later introducing them into a furnace, previously heated at 725 °C. At this temperature precursor is melted and expands until complete mould filling. Typical foaming time was between 10 and 16 minutes depending on the amount of material introduced in the mould (i.e. the desired foam density). Subsequently, the mould was extracted from the furnace and cooled down by blowing homogeneously with compressed air.

Samples produced have been denoted as *HUC* or *E-S* foams depending on the type of precursor used in their fabrication. In order to ensure the reproducibility and reduce the statistical variations, three samples of each type (composition, density and precursor type) have been, at least, fabricated. Therefore the data collected in this paper comprise results for more than 100 foamed cylindrical parts. Samples have been fabricated with porosities between 0.70 and 0.85, although in the case of E-S AlSi10 precursors, foams with porosities between 0.50 and 0.70 have been also complementarily produced, allowing for a better evaluation of porosity influence.

Finally, it is important to mention that the outer skin of the examined foamed parts was not removed in this characterization. The main reason for keeping it is because the external –intrinsic– skin is one of the best/main characteristics of foams produce by the PM route, and it is generally present in components based on this material. As regards of the results obtained it can be interpreted that this skin is not completely dense presenting defects [42] and open porosity that connects the interior of the foam with the atmosphere. These imperfections are convenient to be considered in the evaluation of the foam structure quality and the derived properties. Later studies in this already tested samples after skin removal did not yield significant differences.

2.3. Foam characterization

The characterization of the foams has been mainly done using two different, complementary, techniques: air pycnometry, used to evaluate the bulk open cell content and the X-ray computed tomography, to analyse the cellular structure characteristics.



2.3.1. Air pycnometry

This technique is actually a method for determining, the external volume of samples. However, this technique can be also used to determine, the interconnected gas volume within a bulk sample and thus, in the case of foams, the so-called pore connectivity grade or open cell content. Although its use is not extended to the characterization of porous metals, it is a well established technique when evaluating the open cell content of other type of porous materials, particularly polymeric foams [43] and this characterization accounts with the support of the ASTM standard D6226-05 [44]. Nonetheless, it has been already tested by the authors in previous studies [28, 45] and reported as appropriate technique to evaluate the pore connectivity of aluminium foams with good accuracy.

The measurements have been done, by using an Eijkelkamp air pycnometer (mod.08.60) and pore connectivity evaluated under the mentioned ASTM standard According to this standard, the open cell content, C , is calculated using expression (1), where V_{sample} denotes the external –geometric– volume of the foam (in this case 50.3 cm^3), V_{pyc} corresponds to the volume measured with the pycnometer and p is the porosity, i.e. the normalized total volume fraction of air contained in the sample. From expression (1), it can be observed that the value of C is always between 1 (100% open cell content) and 0 (close-cell foam).

$$C = \frac{V_{sample} - V_{pyc}}{V_{sample} \cdot p} \quad (1)$$

2.3.2. X-ray computed tomography

The 3D cellular structure of selected foams have also been evaluated by using the X-ray microtomography technique. The measurements were performed at Helmholtz-Zentrum Berlin in a system consisting in a micro-focus 150 kV Hamamatsu X-ray source with a tungsten target and a flat panel detector C7942 ($120 \times 120 \text{ mm}^2$, 2240×2368 pixel, pixel size 50 μm). Projections were collected over 360° by using a tube voltage of 90KV and a current of $110 \mu\text{A}$. The magnification used yielded a final voxel size of $30 \mu\text{m}^3$ in all cases. The three-dimensional (3D) reconstruction of the data based on the acquired projections has been performed using the commercial software *Octopus* [46]. After reconstruction, different 3D image computation softwares (ImageJ/Fiji [47], iMorph [48] and Morpho+ [49]) have been used to analyse the 3D data and obtain numerical information about the cellular structure and its defects. The characterization has been focused on evaluating the main aspects of the cellular structure, particularly the pore size, the local pore connectivity and local cell wall thickness distributions. All this information has been used to complement and understand better the (macroscopic) results obtained by the air pycnometry technique.



3. Results

3.1. Pycnometry and bulk pore connectivity

3.1.1. Effect of foam porosity

The pore connectivity (C) results obtained from pycnometry on are presented in figure 2a for HUC foams. In this graph, the average pore connectivity has been plotted versus average sample porosity. Surprisingly the results indicate high connectivity (particularly in the low Si alloying foams) in all cases. This fact is in "conflict" with the definition of foams produced via powder metallurgy which are typified as closed-cell materials. However, the pore connectivity depends on the sample porosity and the silicon content. Two different tendencies are appreciated depending on the porosity range considered. In general, for samples with high porosity, C increases with porosity. However, when considering samples with low porosity, the tendency is the opposite. Trend lines (dash lines) have been included in figure 2a for each foam composition in order to provide a better visualization. The different behaviour at low and high porosities results on a particular parabolic curve with a minimum for porosities between 0.75 and 0.80. This parabolic tendency is clear in the case of AlSi10 and AlSi7.5 foams, samples that exhibit the lower connectivity values, and can be also intuited in the case of AlSi5 foams if the trend curve is extrapolated to lower porosities). In the case of AlSi1 and AlSi2.5 foams this appreciation becomes more difficult due to the high connectivity values. In these materials the dependence a linear tendency in the analysed porosity range but it would be expected a less deep but similar parabolic profile.

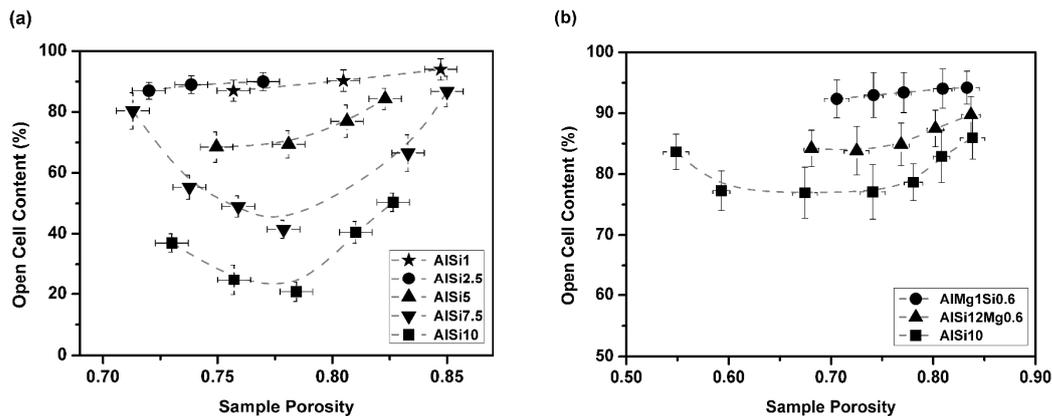


Fig. 2. Open cell content versus porosity for foams produced with (a) HUC precursors, (b) E-S precursors. Trend curves for each type of sample are included (dash lines)



3.1.2. Effect of precursor compaction technique

The variation of open cell content or pore connectivity (C) of E-S foams (foams obtained from extruded precursors) is presented in [figure 2b](#). It is possible to appreciate that these foams exhibit higher open cell content values than the ones registered for HUC foams ([figure 2a](#)). C is over 75% on all E-S foams, while vary between 20 and 90% on HUC foams.

In addition, it can be observed that the variation of the open cell content with porosity on E-S foams exhibits a similar trend to the one observed in HUC foams although exhibiting high C values. This behaviour is particularly clear in the case of AlSi10 foams. The comparison for this particular alloy in graphs 2a and 2b reveals important differences among compaction techniques and point to the existence of a high connectivity promoted by the compaction technique. In both cases the minimum of the parabolic tend is found around porosities of 0.75.

The other two types of foams produced from extruded precursors -AlSiMg and AlSi12Mg0.6 alloys- show similar tendencies at higher C levels. On the one hand, AlMg1Si0.6 foams presents the highest values of C , somehow expected due to the low alloying content, with values similar to the ones observed for AlSi1 and AlSi2.5 HUC foams. On the other hand, AlSi12Mg0.6 based foams presents intermediate values with a combined effect of compaction technique and presence of other alloying elements (Mg).

3.1.3. Effect of alloy composition

Apart from the mentioned dependence on porosity, it can be appreciated in [figure 2](#) that the pore connectivity depends significantly on the alloy composition of the precursor material.

For HUC foams ([figure 2a](#)) the pore connectivity is over 85% in the case of AlSi1 and AlSi2.5 base alloy samples. Therefore it could be said that they are mostly open cell foams. Connectivity varies between 70 and 85% for AlSi5 foams ($C_{\text{average}} \sim 75\%$) and between 40 and 85% for AlSi7.5 foam ($C_{\text{average}} \sim 63\%$). Finally, AlSi10 foams exhibit the lowest C values, with variation between 20 and 50% ($C_{\text{average}} \sim 35\%$). Therefore, a reduction of average global connectivity is observed when increasing the Si content in the foam composition.

For E-S foams ([figure 2b](#)), the differences of open cell content values between samples of dissimilar composition is also evident. The highest C values, above 90%, have been determined on foams based on AlMg1Si0.6 alloy. Foams based on AlSi12Mg0.6 alloy show intermediate values of connectivity, between 80 and 90 % ($C_{\text{average}} \sim 85\%$). The lowest values of pore connectivity, between 70 and 90% ($C_{\text{average}} \sim 80\%$), are



observed for AlSi10 foams. Therefore, it seems that not only the amount of Si but the presence of Mg in the initial precursor composition is somehow related to the final value of open cell content in the samples.

In relation to the parabolic trend observed, it seems that the position of the minimum is related to the compaction technique and also related to the alloy composition. For HUC foams, it is located around $p = 0.78$ in the case of AlSi10 alloy and moves in the direction of lower porosities at lower Si contents (around $p = 0.77$, in the case of AlSi7.5 alloy and near $p = 0.75$ for AlSi5 alloy). On the other hand, for E-S foams the lack of data and the higher values of C make this appreciation more difficult, although it seems following a similar tendency.

3.2. Tomography characterization: structure and local connectivity

Characterization by tomography has been carried out in selected specimens: those that clearly exhibited the differences in the cellular structure which could lead to a better understanding of the relationship of connectivity with the studied parameters. Foams with distinctly different open cell content (C) were selected, thus, HUC foams were considered better candidates than E-S foams. Foams of similar porosity, $p = 0.776$, based on AlSi5, AlSi7.5 and AlSi10 alloys were specifically selected for this purpose. Table 2 shows the main characteristics of these specimens including the bulk pore connectivity obtained by air pycnometry.

3.2.1. Cellular structure

Figure 3 shows the cross-sectional images of studied specimens. The images correspond to tomographic slices taken at the central region of each sample ($h = 20$ mm from the bottom of the foams), being this section perpendicular to the foaming direction. In the images it is possible to observe that foam structures exhibit defects such as broken and/or missing cell walls. Some of these defects are indicated with arrows in figure 3. They seem to be mostly located at the central regions and/or near the bigger pores. It can be also observed that Figure 3 a) and b) presents larger number of defects, which corresponds with those samples of higher pore connectivity. It is also possible to appreciate a slight radial density gradient with higher values in the external skin, which is typical of this type of foams [50]. This local density distribution is also paired with pore size along the radial profile, thus, presenting smaller pores in the skin surroundings while bigger pores are preferably located in the internal zones. The analysis of the local density distribution in the vertical direction also revealed a small density gradient from the top (lower density) to the bottom (higher density). This vertical gradient has been found very similar in all samples, although slightly higher in the case of AlSi5 foam.

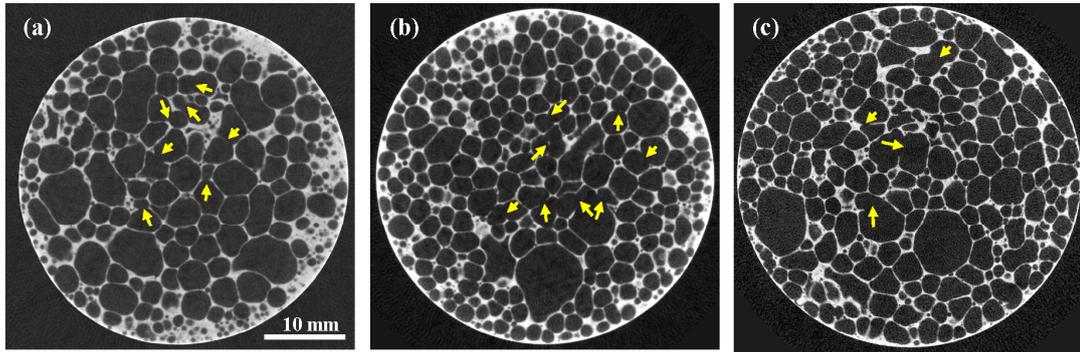


Fig. 3. Tomographic slices at the center of three HUC foams of similar porosity and different composition. (a) AlSi5 ($p = 0.781$; $C = 77\%$), (b) AlSi7.5 ($p = 0.776$; $C = 40\%$), (c) AlSi10 ($p = 0.771$; $C = 24\%$).

The foam structure has been morphologically analysed, firstly, in terms of their 3D pore distributions. To this end, the structure was filtered (median filter 3D) and binarized. A watershed algorithm was subsequently applied in order to separate the different pores in the structure. All these steps were carried out by using Morpho+ software [49]. Figure 4 shows histograms for the pore diameter. These distributions fitted to Gaussian functions (solid lines, R^2 0.95-0.89). These values and the mean pore diameter, Φ_{mean} , are given in Table 2. The mean sphericity (Ψ_{mean}) of the pores has been also included in Table 2. This parameter is calculated individually (Ψ_{pore}) as the ratio an ideal external surface, sphere with an equivalent pore volume, divided by the computed external surface of the pore. In other words, it is computed by using expression (2), where V_{pore} and A_{pore} are the volume and the external surface of each pore.

$$\Psi_{pore} = \frac{\pi^{1/3} (6V_{pore})^{2/3}}{A_{pore}} \quad (2)$$

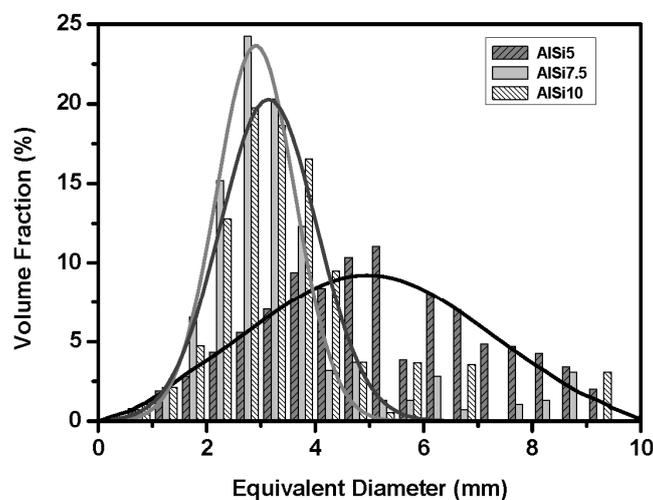


Fig. 4. 3D pore size distributions for the three foams with different connectivity shown in figure 3. The distributions are fitted to Gaussian curves (dash lines)



As it can be observed in table 2, AlSi5 foam, with the highest open cell content among the analysed samples ($C = 77\%$), exhibits the widest pore size distribution, with an estimated average pore size around 5 mm. In addition, it can be appreciated (figure 3a) that this sample presents elongated or irregular shaped pores something that is reflected on the low mean sphericity obtained.

The AlSi7.5 foam, with lower intermediate open cell content ($C = 40\%$), exhibits better cellular structure. It presents narrower pore size distribution, lower mean pore size, below 3 mm, and more rounded pores (higher sphericity). Some irregular shaped pores can be observed in the structure (figure 3b) and they are mostly located at the central region.

Finally, the AlSi10 foam, with the lowest open cell content ($C = 24\%$) among the three samples, also presents a narrower pore size distribution and higher pore sphericity in comparison with AlSi5 foam. In comparison with AlSi7.5 foam, AlSi10 sample exhibits similar pore sphericity, although slightly higher mean pore size. On the other hand, this sample is not free of irregular pores or broken cell walls, but seems to present less amount of them (figure 3c) and also located preferably in the centre of the foam.

These results, although they are not statistically robust since they are based on the analysis of 3 samples, point to the fact that pore size is not the main parameter influencing the pore connectivity. Then, any other structural parameter should be considered. In that way, the cell wall thickness distribution, particularly the so-called *local cell wall thickness* or simply *local thickness*, has been evaluated by using *Fiji* image analysis software [47]. This computation method estimates the cell wall thickness by fitting maximal spheres to every point of the structure, a procedure well described by Hildebrand et. al. [51]. In order to avoid possible influence of the outer skin, the analysis has been performed over a cylindrical region, of 30 mm of diameter and 30 mm in height, located at the centre of the samples. The results of this analysis are presented in figure 5 showing representative cell including the local thickness distribution and the local thickness histograms, where fitting curves (dash lines) have been included for a better visualization.

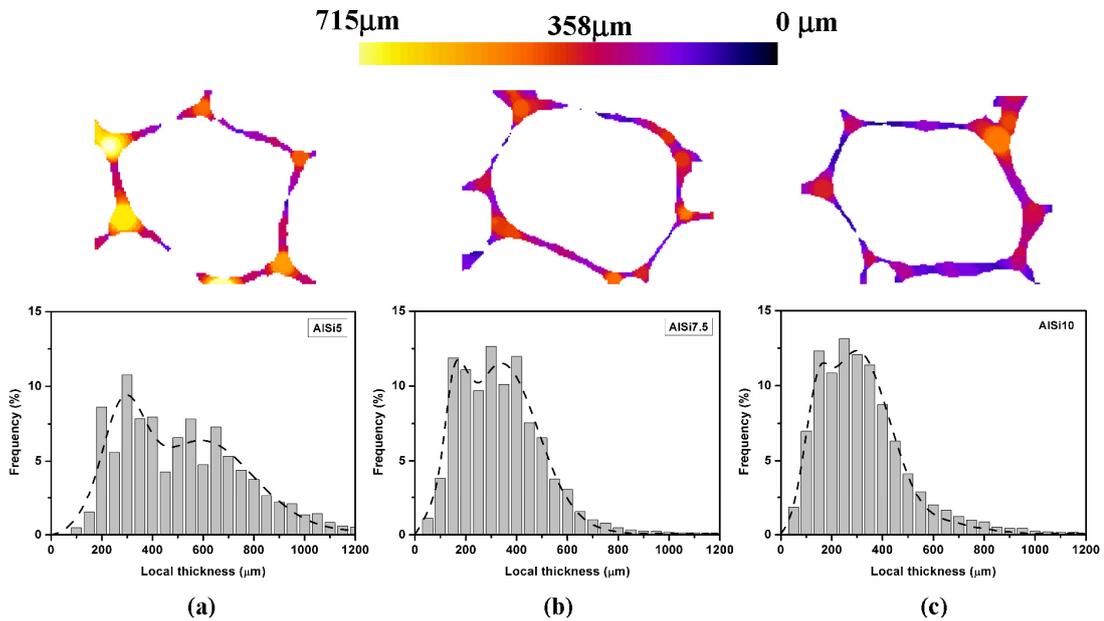


Fig. 5. Local thickness distribution and histograms of analyzed foams ($p_{ave} = 0.776 \pm 0.005$).
 (a) AISi5 ($C = 77\%$), (b) AISi7.5 ($C = 40\%$), (c) AISi10 ($C = 24\%$).

In all cases, the local thickness histograms fitted well to a double-peak Gaussian curves. According to the representative cells (Figure 5, top) for each material it is possible to observe clearly the origin of the two peaks. This is clearly appreciated in the case of AISi5 foam (Figure 5 a). The first peak represents the average thickness of the cell walls (t_{walls}), whereas the second peak corresponds to the average thickness of the edges (t_{edges}), which are obviously thicker than the cell walls. The position of the peaks, as well as their separation ($t_{edges} - t_{walls}$) for each sample is summarized in Table 2.

Table 2. Results for cell size and local thickness analysis.

Composition	C (%)	Pore structure		Local cell wall thickness		
		Φ_{mean} (mm)	Ψ	t_{walls} (μm)	t_{edges} (μm)	$t_{edges} - t_{walls}$ (μm)
AISI5	77	4.97	0.63	283	593	310
AISI7.5	40	2.90	0.71	163	340	177
AISI10	24	3.14	0.69	140	290	150

The AISi5 foam (figure 5a), the sample with the highest open cell content ($C = 77\%$), presents thicker cell walls in comparison with the other two foams of lower open cell content. In fact, only few cell walls with a thickness below 200 μm are identified. On the other hand, the material presents also thicker edges, with a significant fraction over 800 μm . The peak separation ($t_{edges} - t_{walls}$) is high for this sample, thus suggesting a



possible effect of drainage in the cell walls (as also manifested by the little higher gravity-induced drainage observed).

The AlSi7.5 foam (figure 5b) exhibits thinner cell walls edges in a range between 100 and 800 μm . The two peaks are closer ($t_{\text{edges}}-t_{\text{walls}}$ decreases) in this case. Finally, AlSi10 foam (figure 5c), the one with the lowest open cell content, shows a thickness distribution similar to the AlSi7.5 one (figure 5c) but with some remarkable differences. It presents higher fraction of thin cell walls, particularly below 200 μm , which can be correlated with the lower C value. On the other hand, t_{edges} and $t_{\text{edges}}-t_{\text{walls}}$ decrease significantly. This reduction suggests a more homogenous material distribution between the cell walls and the edges and, on the other hand, is concordance with the lower open cell content registered in this sample.

3.2.2. Local pore connectivity

The results shown in this section have been obtained by using *iMorph* software [48]. In this particular analysis the watershed algorithm, typically applied after binarization/segmentation step was not required, in order to analyze the interconnected pore regions. It is also important to comment that binarization was carefully selected for carrying out properly this analysis, having special care in using a threshold high enough to avoid missing those already existing cell walls in the tomography. This threshold level slightly over-segmented denser zones but this did not affect the porosity analysis according to other refinements used in technique. Figure 6 shows the aspect at the central region of the three foams (similar slices as in figure 3) after having identified all these separated regions, in these images the interconnected pores appear as a unique region (black) interconnected with the external air (also black). Regions representing isolated single pores are automatically coloured. Grey-tones have been used to denote the regions consisting on a reduced number interconnected pores (interconnected pore clusters with a closed connectivity, pores in the foam isolated from gas phase that connects the foam with the external air).

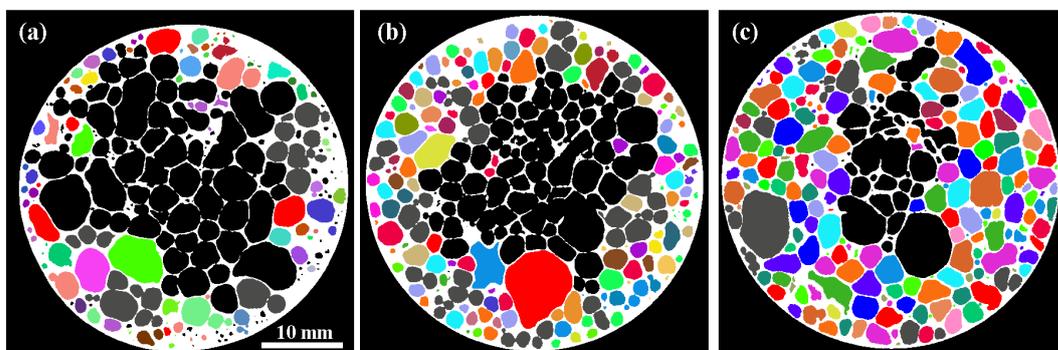


Fig. 6. Visualization of interconnected regions inside the analyzed foams of different open cell content. (a) AlSi5 ($C = 77\%$), (b) AlSi7.5 ($C = 40\%$), (c) AlSi10 ($C = 24\%$).



It can be visually interpreted that the fraction of open connectivity, is very high in the case of the AlSi5 foam (figure 6a), has an intermediate value in the case of the AlSi7.5 foam (figure 6b) and it is small in the case of AlSi10 foam (figure 6c). This result is in concordance with the *open cell content* obtained by air pycnometry for each individual sample. It can also be observed that the closed connectivity appears distributed in zones in the proximities of the lateral skin (thicker cell walls), while the open connectivity is likely concentrated in the centre. This suggests that the preferred location of the open connectivity seems to be correlated to the lighter zones inside the cellular structure, i.e. the regions with the higher local porosity, which are more concentrated in the centre.

In order to evaluate this possible relation the structures have been analysed through the vertical profile in order to correlate the local connectivity with the local porosity. Groups of slices have been analyzed in order to reduce the local variability. Then, the porosity (p_{local}) at each position and the correspondent open connectivity volume (V_{open}) have been calculated. The calculated value using this method has been denoted as *local open cell content* or *local connectivity* (C_{local}). The variation of C_{local} with the local porosity (p_{local}) for the three cellular structures considered is shown in figure 7. It is important to remark, that although it is possible to find local value of 50% porosity, they are statically scarce and only located nearby the external skin.

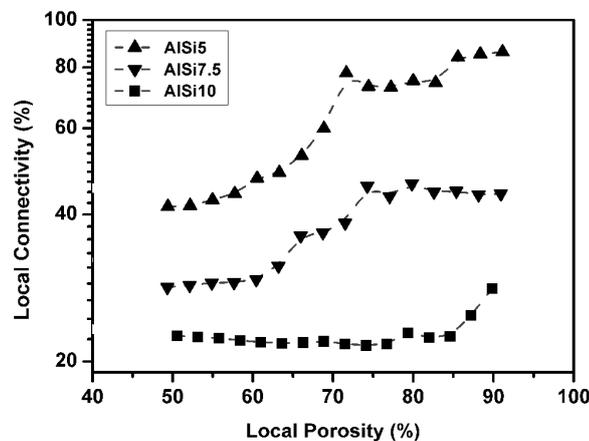


Fig. 7. Local connectivity (C_{local}) as a function of local porosity (p_{local}) through the vertical foam profile. Results obtained from local pore connectivity analysis.

As it can be observed in figure 7, the AlSi5 foam, with the highest pore connectivity ($C = 77\%$, determined by air pycnometry), exhibits the highest variation of local connectivity with porosity. The average value yields $\bar{C}_{local} = 74\%$, similar to the bulk value obtained by pycnometry. AlSi7.5 foam (with $C = 40\%$) exhibits lower values of local connectivity and a lower variation from 35 to 45% ($\bar{C}_{local} = 43\%$). On the other



hand, the AlSi10 foam ($C = 24\%$), exhibits no significant variation along the vertical direction ($\bar{C}_{local} = 25\%$). As it can be observed the average local and bulk values are congruent. The variation of C_{local} with p_{local} is similar to the trend obtained in [figure 2](#). Nevertheless there is no minimum observed with makes sense since the higher values of C at lower porosities is associated to the bulk pore connectivity of samples of lower bulk porosity and has been associated to the crack generation in the foam precursor at early stages.

4. Discussion

This section of the paper has been divided into three parts. The first part provide comments on the mechanisms involved in the generation of pore interconnections. The second part is dedicated to the evaluation and discussion, separately, of the effect of each considered production/processing parameter on the open cell content (or pore connectivity grade) found ([Figure 2](#)), as well as the on the differences observed in the cellular structure ([Figures 3 to 7](#)).

4.1. Mechanisms of pore connectivity generation (crack generation)

Pore interconnections, such as the ones observed in these materials in the solid state are expected to be triggered only in the solid or semisolid state, any kind of state in which viscosity is really high so bubble rearrangement can only be produce partially or minimally. In other situations, such as the case of liquids of moderate or low viscosity –aluminium in molten state- any rupture of the film separating two bubbles results into an “instantaneous” rearrangement creating a larger one. This fact has been experimentally observed determining that times for bubble rupture and rearrangement in aluminium foams is really low, in the range of 55 ms [52]. Then, the rearrangement produced in the liquid state can be only observed in the later solid state as coarsened cells while pore interconnections observed in solid state are necessarily been produced during solidification. These interconnections are abundant in most of the examined foams and typically shaped as holes or hairline cracks ([figure 1](#)). Previous foam state can, obviously, influence the later crack generation (thinner cell walls, residual cracks from initial precursor melting at high relative densities, etc) but the triggering of ruptures should happen during cooling step at phase transition stage (solidification), or already in solid state. In this step we can consider a couple of important mechanisms that should influence the crack generation. These are the solidification shrinkage of the alloy [53, 54] and the extra gas production during solidification [32, 33] this last driving to the so-called solidification expansion in free foaming conditions, mainly due to a change of H_2



solubility in the alloy and the contribution of the TiH_2 still releasing hydrogen. Both mechanisms have been already studied and it is known that cooling velocity may influence them.

The solidification shrinkage (β) is defined as the volume change when the material experiments a transition from the liquid (V_L) to the solid state (V_S) and it is calculated as $\beta = (V_L - V_S)/V_L$. For conventional aluminium alloys this change is normally a contraction in the range of 2-8% [55]. Correspondent values of β for the alloys analysed in this work are presented in Table 3. This volume contraction is, in principle, produced homogeneously in all parts of the cellular structure, i.e. at both the cell walls and cell edges. Figure 8 presents a schematic drawing of how during solidification the alloy shrinkage can induce cell wall rupture or interconnection, depending on the initial thickness and/or porosity of bubble film in liquid state. Thick cell walls (figure 8a), or those walls with a thickness above a value known as “critical cell wall thickness” (t_{critical}) [56], the contraction during solidification gives a result thinner cell walls that maintains the two adjacent pores as separated regions. However, in the case of a film thickness below this critical value in liquid state ($t_{\text{wall}} < t_{\text{critical}}$, figure 8b), the contraction may produce cell walls to brake in their thinner point, thus producing an interconnecting void or crack. The value of the critical cell wall thickness is obviously not a constant and depends on many parameters of the production process; among the most remarkable are the foaming conditions and the alloying composition. On the other hand, it is known that microporosity is frequently located at the cell walls. Part of this microporosity is known to be existing in the liquid state according to evidences collected by the in-situ visualization with X-rays. In addition, the combination of alloy shrinkage and the presence of H_2 may also induce the appearance of new microvoids during solidification [53, 54]. In this sense we can expect that existing microporosity and the eventual microvoids created during solidification facilitates the cracks generation if combined with alloy shrinkage as exemplifies the figure 8c.

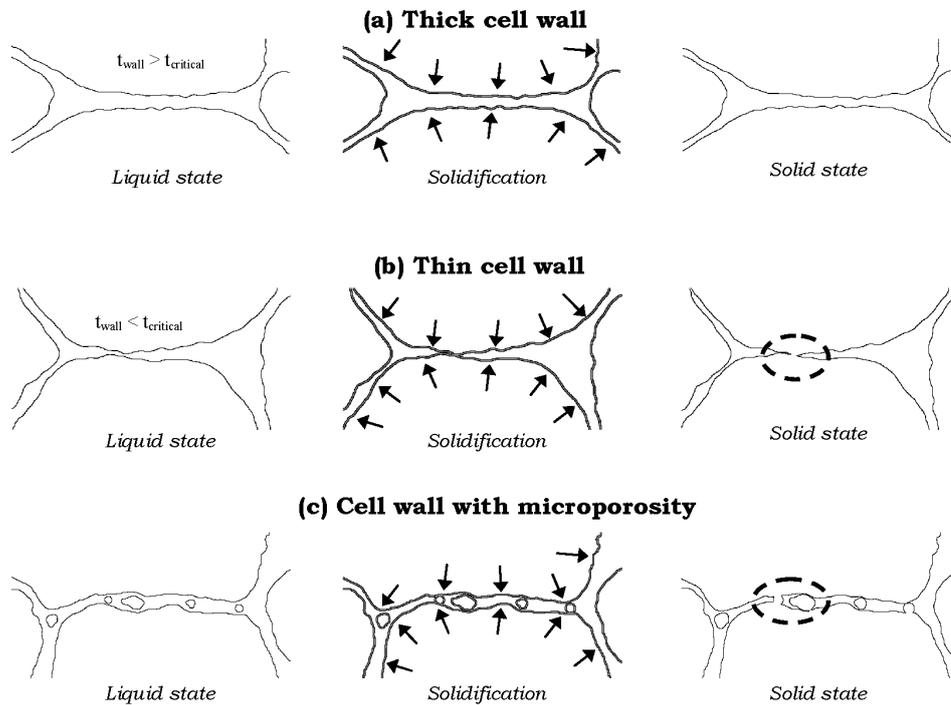


Fig. 8. Combined effect of solidification shrinkage on the cell wall characteristics: (a) Thick cell wall ($t_{\text{wall}} > t_{\text{critical}}$) (b) Thin cell wall ($t_{\text{wall}} < t_{\text{critical}}$) (c) Cell wall with microporosity.

As commented, we can also include the extra gas production mechanism during solidification with two main sources contributing: the remaining gas of foaming agent and the precipitation of dissolved hydrogen on the supersaturated molten metal [32, 33]. It has been experimentally observed that thanks to this mechanism the sample suffers macroscopic expansion during solidification, which may obviously tear the semisolid cell walls in this stage. It has been demonstrated that solidification expansion depends on the type of alloy and the melting range, in that way that the wider is the melting range, the higher is the solidification expansion. A similar effect is associated to the cooling velocity, obtaining lower solidification expansion at higher cooling rates [57].

Finally, thermal contraction of the matrix during cooling in solid state, i.e. from solidus to room temperature, may create eventual cracks particularly if temperature gradients are present. Although this contraction is only around 1% for common Al-Si alloys [58], it may generate cracking in the solid cell walls if these are sufficiently thin. Other cellular defects, not strictly cracks but also origin of a detriment in mechanical properties, are also originated during solidification. In this sense the gas within bubbles experiences a contraction during the process and this is the source of corrugations in the cell walls.



4.2. Effect of processing and foam characteristics on pore connectivity

4.2.1. Effect of porosity

The justification of the parabolic shape of the connectivity grade with porosity needs to consider the existence of two opposite mechanisms contributing to connectivity. One should be reduced with increasing porosity while the other rises with porosity.

One of the most plausible explanations of the connectivity observed in these PM foams at low porosities could be found in their known behaviour at the early foaming stages, i.e. their anisotropic semisolid expansion and crack formation during expansion [29]. It is well known that the foaming agent employed in PM foams precursor preparation (typically TiH_2) starts releasing gas at a temperature below the melting point of most aluminium alloys [59, 60], something that promotes elongated and interconnected cracks [61,62] within the precursor. Further gas release and the expansion of these cracks in the semisolid state can easily double the initial volume of the precursor material, i.e. increasing porosity up to $p= 0.5$, while maintaining the elongated aspect as well as their connectivity [62, 63]. Actually at this stage, the foam growth is a balance in between hydrogen losses through these cracks and the hydrogen generation while TiH_2 decomposition is taking place. In a second stage, when material completely melts, those cracks are progressively “closed” and tend to acquire a real pore shape. Probably due to oxidation, part of these cracks still remains opened or the double oxide layer closed might delaminate during solidification. According to this, then it is expected to find reduction of the open cell content while porosity increases, explaining the reduction of open cell content with porosity observed in [figure 2](#). Differences among alloys and compaction techniques at low porosities have also explanation according to this mechanism and will be explained in next sections. This effect at low porosities is expected to be not present on foams prepared directly via the melt route (Alporas, Lotus, etc...) [27, 28] since in these processes the bubbles nucleate in the liquid state, thus not suffering from the mentioned solid or semisolid expansion cracking.

The parabolic tendency in [figure 2](#) is completed at high porosities by the cell opening mechanism described in previous section, when cell wall thickness reduces due to macroscopic expansion and eventual drainage and then increasing the probability of having cell walls thinner than which would promote the crack formation during solidification([figure 8b](#)). For a particular foam system we can describe a porosity value ($p_{critical}$) and over this value the statistical distribution of cell wall thickness becomes proximal to $t_{critical}$. If porosity continues increasing, the number of these thin cell walls increases too, causing more pore interconnections during the solidification and so explaining the observed trend in the high porosity range for samples in [figure 2](#).



Figure 9 shows graphical how the contribution of these two mechanisms evolving separately gives as a result the observed parabolic trend. The expected overall tendency can be understood as the arithmetic sum of these two mechanisms: crack generation in the solid/semi-solid state and cell wall cracking during solidification. Both the absolute values of connectivity and the position of the minimum depends, as evidenced in this research on the type of alloy, compaction method, foaming and cooling parameters, etc.

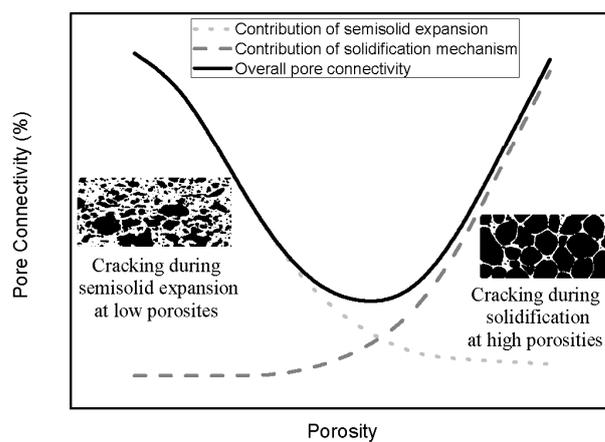


Fig. 9. Overall contribution of cell wall cracking during semisolid expansion at the beginning of the expansion process and ruptures triggered during solidification.

4.2.2. Effect of precursor compaction technique

Powder compaction technique and the compaction conditions are known to have influence on the microstructure (texture anisotropy) and expansion behaviour of Al foam precursor materials [29, 64]. Previous studies on microstructure and expansion revealed that extruded precursors (E-S) exhibit enhanced crack generation and superior anisotropic expansion at early foaming stages in comparison to hot uniaxially pressed (HUC) precursors, something that could explain the higher open cell content observed in these foams (figure 2b), independently of the sample porosity. The apparent displacement of the minimum in the parabolic trend to lower porosities is also an effect of the contribution of both mechanisms. The higher values of connectivity at low porosities in the case of E-S foams induces an apparent displacement when superimposing both contributions.



4.2.3. Effect of foam composition

Variation of the alloy composition seems to have a clear effect on the connectivity grade, as showed in Figure 2. Melting range and the alloy shrinkage during solidification are the two characteristics expected to influence the crack generation. The correspondent values (obtained or estimated from the literature [55, 65, 66]) for the alloys considered in this study are included in Table 3.

Table 3. Melting range and solidification shrinkage (β) for the alloys used. (* Estimated values).

Composition	Compaction technique							
	Hot Uniaxial Compression					Direct Powder Extrusion		
	AlSi1	AlSi2.5	AlSi5	AlSi7.5	AlSi10	AlSi10	AlSi12Mg0.6	AlMg1Si0.6
T_S (°C)	610	577	577	577	577	577	552	597
T_L (°C)	654	647	630	615	597	597	582	652
$\Delta(T_L-T_S)$	44	70	53	38	20	20	30	55
β (%)	6.55	6.25	5.75	5.27	4.77	4.77	5.15*	6.42*

From the data in table 3, it can be observed that Si content in the alloy reduces liquidus temperature (T_L), and therefore decreases the melting range, $\Delta(T_L-T_S)$. The silicon addition also reduces the alloy shrinkage since silicon present intrinsic expansion during phase transition ($\beta_{Si} = - 2.9\%$). Presence of Mg and Si in the extruded precursors has a similar influence. It is then expected that crack triggering during solidification is less sensible for alloys with high silicon content due to both contributions and the previously mentioned facts and thus alloys with high silicon content present lower connectivity. In order to appreciate better this expected effect, the average open cell content ($C_{average}$, obtained from figure 2) versus the correspondent solidification shrinkage β , for foams in a similar porosity range (0.77), have been plotted in figure 9. These results represent the confirmation of the high influence of the alloy composition over the average connectivity and therefore support the postulated mechanisms. Figure 9 also reveals the influence of processing technique which in the case of direct powder extrusion yields higher connectivity values.

According to these results it is expected that the minimum in the parabolic trend moves to higher porosities when having an alloy with a low melting range and low shrinkage while moves to lower porosities in the opposite case.

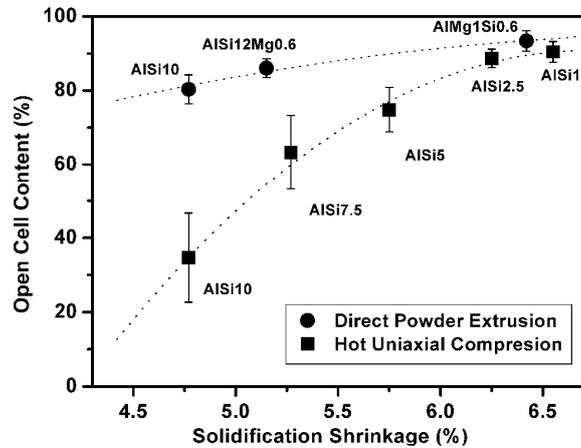


Fig. 10. Open cell content versus alloy solidification shrinkage of the foams produced. $p_{\text{average}} = 0.77 \pm 0.04$

Apart from the effect on alloy shrinkage, the presence of Si in the alloy also influences the pore interconnectivity in other aspects. As an example the hydrogen solubility on Al-Si systems decreases with the amount of Si [67] and the precipitation of this hydrogen is less favourable during cooling in AlSi10 since it is a near-eutectic alloy and the melting range is minimum. Therefore, reduced gas porosity and solidification expansion are expected on foams containing high Si contents, something in agreement with previous studies [32] and congruent with the reduction of pore connectivity found in this investigation.

4.2.4. Location of the pore interconnections

Results obtained from tomography analysis (figure 7) clearly confirm what is intuited by visual inspection on figure 6: The interconnections tend to be located at the lowest porosity zones inside the cellular structure, particularly in the central regions of the foam. Fast solidification occurs at regions near the skin so the alloy shrinkage and the solidification expansion are clearer manifested at the central areas, since they solidify later and slower. In addition at these internal zones the cell walls are thinner (lower density), and therefore prone to suffer a rupture. Apart from these effects, during cooling in solid state the stress generated due to thermal contraction may also promote wall cracking in the cell walls located at the centre (thinner cell walls) or in those surrounding the bigger pores across the foam, so increasing the connectivity grade of that zones.



5. Conclusions

It has been experimentally confirmed that aluminium foams produced by the powder metallurgical route present high pore connectivity, or open cell content, despite their closed-cell appearance. Pycnometry has demonstrated to be an accurate tool to evaluate the pore connectivity on aluminium foams. Complementarily X-ray computed tomography analysis gave important information about the cell wall thickness and the relationship with connectivity as well as the local connectivity distribution. Results obtained by these two techniques match reasonably well. In general the connectivity grade of examined materials is high but the magnitude of this type of defect depends on diverse factors as follows:

- Connectivity does not correlate linearly with foam porosity. On the contrary it tends to exhibit a parabolic trend, with a minimum in the range from $p = 0.65$ to $p = 0.8$. This unexpected behaviour has been associated to two main contributing mechanisms the intrinsic semisolid expansion of PM foams (cracks formed in early foaming stages) and the cell wall cracking during solidification, influenced in turn by solidification shrinkage and extra gas production at this stage.
- Foams produced from hot-uniaxially pressed precursors present less pore connectivity in comparison to the ones obtained from extruded precursors (Alulight), probably due to the lower crack generation at early foaming stages.
- The alloy composition seems to have strong influence on connectivity. The solidification shrinkage, the melting temperature range and the H_2 solubility of the alloy are postulated to be the most important parameters to modify the pore connectivity grade. According to the obtained results and the bibliography the lower solidification shrinkage, melting temperature range and solubility the lower is the expected connectivity.
- Pore connectivity seems to be connected with cell wall thickness distribution in the material. In those cases with inhomogeneous distribution (local drainage of cell walls and thicker struts) the connectivity is higher whereas samples with homogeneous thickness distribution yields lower connectivity.
- In all cases, the pore interconnections seem to be located principally in the central parts of the cellular structure, those parts with lower local density and slower solidification velocity. According to this fact and the already known effect of solidification rate in foam structure it is expected that high solidification rates improve the overall cellular structure and in particular the structure in central regions.



Acknowledgements

Financial assistance the Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER (MAT2009-14001-C02-01) is gratefully acknowledged. In addition, authors are grateful to the Spanish Ministry of Science and Education which supported this investigation with a FPU-doctoral grant Ref-AP-2007-03318 (Jaime Lázaro) and Juan de la Cierva grant JCI-2011-09775 (Eusebio Solórzano). Authors would also like to thank Alulight Company for having provided the precursor material used in this study.

References

- [1] Banhart J. Prog Mater Sci 2001, 46:559.
- [2] Baumgärtner F, Duarte I, Banhart J. Adv Eng Mater 2000;2:168.
- [3] Ito K, Kobayashi H. Adv Eng Mater 2006;8:828.
- [4] Olurin OB, Fleck NA, Ashby MF. Mater Sci Eng A 2000; 291:136.
- [5] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed. Cambridge University Press; 1997.
- [6] McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF. Acta Mater 1999;47:2331.
- [7] Harte AM, Fleck NA, Ashby MF. Acta Mater 1999;47:2511.
- [8] Gibson LJ. Annu Rev Mater Sci 2000;30:191.
- [9] Ramamurty U, Paul A. Acta Mater 2004;52:869.
- [10] Kennedy AR. J Mater Sci 2004;39:3085.
- [11] Nosko M, Simancik F, Florek R. Mater Sci Eng A 2010;527:5900.
- [12] Evans AG, Sugimura Y. Acta Mater 1997;45:5245.
- [13] McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF. Acta Mater 1999;47:2323.
- [14] Grenstedt JL, Tanaka K. Scrip Mater 1999;40:71.
- [15] Banhart J, Baumeister J. J Mater Sci 1998;33:1431.
- [16] Simone AE, Gibson LJ. Acta Mater 1998;46:2139.
- [17] Simone AE, Gibson LJ. Acta Mater 1998;46:3929.
- [18] Miyoshi T, Itoh M, Akiyama S, Kitahara A. Adv Eng Mater 2000;2:179.
- [19] Gergely V, Clyne TW. Adv Eng Mater 2000;2:175.
- [20] Olurin OB, McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF. Int J Fatigue 2001;23:375.
- [21] Banhart J, Schmoll C, Neuman U. Light-weight aluminium foam structures for ships, in: Faria L (Ed). Conference on Materials in Oceanic Environment. Lisbon; 1998.
- [22] Lu TJ, Hess A, Ashby MF. J Appl Phys 1999;85:7528.
- [23] Lu TJ, Chen F, He D. J Acoust Soc Am 2000;108:1697.
- [24] Wang X, Lu TJ. J Acoust Soc Amer 1999;106:756.
- [25] Lu TJ, Chen C. Acta Mater 1999;47:1469.
- [26] Lázaro J, Solórzano E, Escudero J, de Saja JA, Rodríguez-Pérez MA. Metals 2012;2:508.
- [27] Elmouataouakkil A, Salvo L, Maire E, Peix G. Adv Eng Mater 2002;4:803-807.



- [28] Solórzano E, Rodríguez-Perez MA, de Saja JA. Do We Really Produce Closed Cell Metallic Foams?, in: Hirsch J, Skrotzki B, Gottstein G (Eds.). Proc of the ICAA-11; 2008.
- [29] Lazaro J, Solórzano E, de Saja JA, Rodríguez-Perez MA. J Mater Sci 2013;48:5036.
- [30] Mukherjee M. Evolution of metal foams during solidification. PhD Thesis, Tech Univ Berlin; 2009.
- [31] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. Trans Indian Inst Met 2007;60:133.
- [32] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. Acta Mater 2010;58:6358.
- [33] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. Scrip Mater 2010;63:235.
- [34] Yu CJ, Eifert HH, Banhart J, Baumeister J. J Mat Res Innovat 1998;2:181.
- [35] Kennedy AR. Powder Metall 2002;45:75.
- [36] Duarte I, Banhart J. Influence of process parameters on the expansion behaviour of aluminium foams, in: Clyne TW, Simancik F (Eds.). Metal Matrix Composites and Metallic Foams; 2000.
- [37] Asavavisithchai S, Kennedy AR. Adv Eng Mater 2006;8:810.
- [38] Youn SW, Kang CG. Metall Mater Trans B 2004;35:769.
- [39] Helwig HM, Hiller S, Garcia-Moreno F, Banhart J. Metall Mater Trans B 2009;40:755.
- [40] East J, Maxwell I. Continuous extrusion of metals US patent No.4552520 (1985).
- [41] Stauffer D. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis; 2003.
- [42] Solórzano E, Reglero JA, Rodríguez-Perez MA, de Saja JA, Rodríguez-Mendez ML. J Mater Sci 2007;42:7227.
- [43] Cawood MJ. Polym Test 1980;1:283.
- [44] ASTM D6226-05: Standard Test Method for Open-Cell Content of Rigid Cellular Plastics by the Air Pycnometer.
- [45] Solórzano E. Aluminium Foams: foaming process, structure and properties. PhD Thesis, Univ Valladolid; 2008.
- [46] http://www.octopusreconstruction.com/en/software/octopus_software (10-Apr-2014)
- [47] Image Processing and Analysis in Java (ImageJ): <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (10-Apr-2014)
- [48] <http://imorph.fr> (10-Apr-2014)
- [49] Brabant L, Vlassenbroeck J, de Witte Y, Cnudde V, Bonne M, Dewanckele J, Van Hoorebeke L. Microscopy and Microanalysis 2011;17:252.
- [50] Solórzano E, Rodríguez-Perez MA, Reglero JA, de Saja JA. J Mater Sci 2007;42:2557.
- [51] Hildebrand T, Rüesgsegger P. J of Microscopy 1997;185:67.
- [52] Stanick H, Wichmann M, Weise J, Helfen L, Baumbach T, Banhart J. Adv Eng Mater 2002;4:814.
- [53] Anson JP, Gruzleski JE. Mater Charact 1999;43:319.
- [54] Anson JP, Gruzleski JE. Trans Am Foundry Soc 1999;107:135.
- [55] Magnusson T, Arnberg L. Metall Mater Trans A 2001;32:2605.
- [56] Banhart J. Adv Eng Mater 2006;8:781.
- [57] Mukherjee M, Ramamurty U, Garcia-Moreno F, Banhart J. Acta Mater 2010;58:5031.
- [58] Mutwil J, Kujawa K, Marczewski P, Michajlow P. Archives of Foundry Eng 2008;8:141.
- [59] Keneddy AR, Lopez V. Mater Sci Eng A 2003;357:258.
- [60] von Zeppelin F, Hirscher M, Stanzick H, Banhart J. Comp Sci Tech 2003;63:2293.
- [61] Helfen L, Baumbach T, Stanzick H, Banhart J, Elmoutaouakkil A, Cloetens P. Adv Eng Mater 2002;4:808.



-
- [62] Rack A, Helwig HM, Bütow A, Rueda A, Matijasevic-Lux B, Helfen L, Goebbels J, Banhart J. *Acta Mater* 2009;57:4809.
- [63] Duarte I, Banhart J. *Acta Mater* 2000;48:2349.
- [64] Lazaro J, Laguna-Gutierrez E, Solórzano E, Rodriguez-Perez MA. *Metall Mater Trans* 2013;44:984.
- [65] Murray JL, McAlister AJ. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1984;5.
- [66] Raghavan. *Phase Diagrams Evaluations* 2007;28:189.
- [67] Lutze P, Ruge J. *Metall* 1990;44:741.



7.2.2 Estrategia de mejora y consecuencia en propiedades mecánicas

Esta última parte del capítulo tiene como objetivo ampliar el estudio de la sección anterior y además evaluar una posible estrategia de mejora de la estructura celular basándose en los resultados previos obtenidos.

Los resultados de esta investigación se presentan también a través de un artículo adjunto, titulado “*Effect of solidification rate on pore connectivity and properties of aluminium foams*”, el cual ha sido recientemente enviado a la revista **Acta Materialia**.

En el artículo se presenta un estudio sistemático del grado de conectividad entre poros, o contenido de celda abierta, sobre espumas PM de aluminio fabricadas en un rango de densidad entre 400 y 850 Kg/m³. La fabricación de todas ellas se ha hecho en molde cerrado y bajo las mismas condiciones de calentamiento, tan solo variando la forma de realizar el enfriamiento en la etapa final. Este se ha llevado a cabo bien mediante soplado con aire comprimido (a distintas presiones) o bien mediante inmersión del molde en agua fría. El estudio se ha centrado en espumas de composición fija (Al + 10%Si + 0.8%TiH₂) fabricadas a partir de precursores E-S (producidos por extrusión directa). El principal motivo de esta elección ha sido el elevado valor de conectividad entre poros observado para estos materiales en comparación con el registrado en espumas obtenidas a partir de precursores HUC (ver sección 7.2.1). En ese sentido, era de esperar que sobre este tipo de materiales se observasen mejor los posibles cambios introducidos al variar las condiciones de enfriamiento (reducción de la conectividad).

La caracterización de la estructura y sus defectos se ha llevado a cabo mediante picnometría y tomografía, probándose de nuevo la utilidad y la complementariedad de ambas técnicas. Además, también se han evaluado las propiedades mecánicas de las espumas fabricadas, tanto de la matriz metálica (mediante ensayos de microdureza) como de la estructura celular (mediante ensayos de compresión).

Los resultados obtenidos muestran una clara reducción del contenido de celda abierta o grado de conectividad entre poros a medida que se incrementa la velocidad de solidificación de las espumas. Esta mejora es especialmente significativa en las espumas enfriadas por inmersión directa del molde en agua. Se ha observado incluso que el aumento del ritmo de enfriamiento tiende a reducir, no solo la cantidad de interconexiones, sino también su tamaño, vía la menor duración del proceso de solidificación. En lo referente a su localización dentro de la espuma, los resultados son congruentes con lo observado en el trabajo de la sección anterior. Las interconexiones tienden a localizarse en las zonas que sufren un enfriamiento más lento, esto es, las regiones centrales y/o las zonas con poros de mayor tamaño (menor densidad local).



Con respecto a las propiedades mecánicas, el aumento del ritmo de enfriamiento ha demostrado tener dos claros efectos. Por un lado, se ha observado un endurecimiento de la matriz metálica, debido al refinamiento de la microestructura y/o la posible reducción de la microporosidad. Por otro lado, también se ha apreciado un significativo aumento del esfuerzo de colapso de las espumas, incluso después de tener en cuenta el efecto del endurecimiento de la matriz.

Por último, el trabajo incluye una comparativa de los valores experimentales del esfuerzo de colapso en función de la densidad con las curvas de predicción obtenidas a través de los modelos teóricos propuestos por Gibson y Ashby para materiales celulares de celda abierta y celda cerrada. Se discuten además las diferencias encontradas en función del contenido de celda abierta de las espumas, proponiéndose una posible forma de incluir esta en los modelos de forma que la respuesta mecánica de las espumas pueda ser más fácilmente predecible.



Effect of solidification rate on pore connectivity and properties of aluminium foams

J. Lázaro¹, A.R. Kennedy², E. Solórzano¹ and M.A. Rodríguez-Pérez¹

¹ Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, Science Faculty, University of Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011, Valladolid, Spain

² Advanced Materials Research Group, School of Mechanical Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham, University Park, Nottingham, NG7 2RD, UK

Corresponding author: jlazaro@fmc.uva.es

Abstract

This study evaluates the influence of solidification rate on the defect generation (particularly pore connectivity) and the derived mechanical properties of aluminium foams. To this end a collection of AlSi10 foams produced via powder metallurgy with porosities between 0.68 and 0.85 were examined. During production, heating conditions were maintained the same in all cases but the cooling conditions were varied in order to promote different solidification rates, in a wide range (from -1 to -15 K/s). Structural characterization was performed complementarily by gas pycnometry and X-ray microtomography. The mechanical response was evaluated by means of microhardness measurements and uniaxial compression tests. A significant reduction of pore connectivity (i.e. open cell content) observed when increasing the foam solidification rate. Collaterally an enhancement of matrix mechanical properties was observe. As a consequence, significant improvement of the mechanical response of the foamed structures was registered. Further analytical modelling permitted to evaluate the impact of cell wall cracking in the mechanical response after having normalized the microstructural contribution. A modified model considering the open cell content has been proposed, which allows finer prediction of the mechanical properties of these materials.

Key words: aluminium foam; solidification; pore connectivity; pycnometry; tomography; mechanical properties (strength), microhardness, modelling, properties variability



1. Introduction

Despite the apparent closed cell structure of aluminium foams [1], it is well known that, in general, their mechanical response is below that values predicted by models for closed cell cellular materials [2,3,4]. In addition these materials exhibit a high scattering in properties in comparison with other cellular materials [5, 6, 7]. This scattering has been associated to density inhomogeneities and/or cellular defects not well controlled during production. This undesired behaviour is a characteristic of most processing techniques that involve random bubble generation in molten stage but particularly notable in foams produced by the PM route [8]. This fact limit potential use of this materials in structural and load-bearing applications, even when they are used as core of sandwich structures [9,10,11,12].

Besides the possible influence of irregular pore morphology (size, shape, anisotropy, wiggles, curvature, etc. [13]) and the frequent non-homogeneous density distribution [14], the poor mechanical performance of aluminium foams also depends on other micro-structural defects such as missing and/or partially interconnected cell walls. These last type of defects have been already reported in previous studies as initial points of mechanical failure [5,15,16,17]. Actually, their high relative abundance explains why the mechanical response of aluminium foams fits better to those trends predicted for open cell cellular solids [2, 3]. Closed-cell foam models consider walls as solid flat and continuous entities and, thus the presence of cracks and/or corrugations in cell walls needs a revision of the predicting models when having partially interconnected structures even though their external appearance is similar to a closed cell material. It would be wished that the determination of *pore connectivity* grade or *open cell content* by a simple technique led to more accurate predictions.

On the other hand, the importance of interconnections is not limited to the mechanical properties. They also play a key role in other physical properties and related functional applications dealing with fluids: buoyancy (ship building [18]), permeability (fluids penetration and filtration), acoustic control [19,20,21], applicability of heat treatments [22]), thermal transport (isolation, heat exchange [23] and fire resistance [24], among others.

Despite the mentioned expected importance of pore connectivity, there is scarce information in the literature about this type of defect beyond simple observation (optical microscopy). McCullough et al. [25] succinctly mentioned that approximately a third of the cell faces present hairline cracks. Few preliminary studies can be found that focused on the ex-situ characterization of connectivity by X-ray tomography analysis. Elmouataouakkil et al. [26] found a value for the global pore connectivity in PM foams near to 50% in 2D slices and 100% in 3D values confirming the previously cited findings. On the other hand a study published by Solórzano et. al. in 2008 [27] contributed to the knowledge of this type of defect by providing further



experimental results over a collection of foams in a wide range. In that work, the pore connectivity of different types of metallic foams was studied, for the first time by the air pycnometry technique. The results shown suggested the potential applicability of this characterization technique for the pore connectivity evaluation in metal foams.

Causes of rupture and crack generation has also been studied. It is assumed that the final observable cracks (interconnections) are generated during the solidification step, thus, studies devoted to observe in-situ (X-ray radiography) the defect generation during the foaming process were proposed. Stanzick et al. [28] validated the effectiveness of this technique for estimating the number, the rate and the distribution of cell wall ruptures, in particular during the solidification step. Further investigation of the solidification step by using in-situ x-ray radiography was done later by Mukherjee [29], obtaining some more interesting results. According to the observations performed it was found that, in certain conditions, the solidifying foam exhibits an unexpected small expansion and simultaneously the alloy suffers intrinsic solidification shrinkage [30]. Recent studies about this novel phenomenon (denoted by the Mukherjee et al. as *solidification expansion* or *SE* [31]) have shown that it is directly correlated to the amount of cell wall ruptures during the solidification [32], so it is thought to be one of the reasons of the crack presence in the final solid structure. Related to this, it is known from these last studies that the degree/amount of the solidification ruptures depends significantly on the alloy composition (via different H_2 solubility / precipitation), on the total foaming time (via remaining blowing agent) and, particularly, on the cooling rate. In this sense, a reduction of defects and certain enhancement of mechanical properties was observed when increasing the cooling rate, thus suggesting a possible strategy for future foam optimization [33].

Nonetheless, a complete understanding of the mechanisms and a complete description of the processing-structure-properties interrelation is still lacking. According to this, one of main objectives of the present work is to contribute to this knowledge by carrying out a systematic study over this type of defect. To this end, the effect of cooling conditions/rate on the pore connectivity has been evaluated for aluminium foams with different density. In addition, the characterization of the cellular structure has been done in parallel by both gas pycnometry and X-ray tomography analysis. Furthermore, the effect of pore connectivity on the mechanical response has also been analysed, modelled and discussed, contributing with an advanced model including the cell connectivity that predicts accurate values of collapse strength.



2. Experimental

2.1. Materials

The foams studied in this work were fabricated, via PM route [9], by using precursor material supplied by Alulight Company (Ranshofen, Austria). It consisted on a group of Extruded-Strips (E-S) with a cross-section of $5 \times 20 \text{ mm}^2$, which had been produced via the direct powder extrusion method (Conform method [34]). The composition of this precursor material was based on the AlSi10 alloy –a mixture of Al and Si powders– and contained 0.8 wt.% of untreated TiH_2 as foaming agent.

2.2. Foam preparation

Foaming process was conducted using machined stainless steel moulds (2.5 mm in thickness) with cylindrical geometry. This mould shape was selected to ensure homogeneous foaming conditions (heating and cooling) and reproducible cellular structures. Mould used had a height of 36 mm and an internal diameter of 17 mm. Therefore, all foams produced had an external volume of 8.17 cm^3 .

Cut pieces of precursor strips, with a mass according to the desired density, were placed in the mould and then the mould was closed and introduced inside a pre-heated furnace at 650°C . Foaming was stopped after the foam had completely filled the mould, a period which varied between 13 to 20 minutes depending on the initial precursor mass (i.e. the desired foam density) [35]. The stabilization of the liquid foam (solidification) was done by using three different cooling conditions: (i) blowing homogeneously the mould with compressed air at low pressure (1bar); (ii) blowing homogeneously the mould with compressed air at higher pressure (6bar); (iii) quenching by introducing the entire mould into cold water (room temperature, $\sim 25^\circ\text{C}$).

In order to ensure the reproducibility of the results and reduce the statistical variations at least three samples were fabricated for each density range considered and for each type of cooling applied; in total, more than 60 foams with porosities ranging between 0.68 and 0.85.

In addition, complementary foaming tests were done with the objective of measuring the temperature evolution inside the foam during the cooling process and determine the solidification rate corresponding to the different cooling conditions. To this end, a hole was drilled on the upper lid and a Swagelok connector was screwed on it, similarly to done in previous works [22]. This special sealing system avoids water intrusion something that could distort the temperature measurement and/or damage the foam structure. Additional high temperature seals were placed in between the lids and the mould. Lids were tightened with screws. The thermocouple was introduced through the Swagelok connector and placing the thermocouple's tip at the centre



of the foam, as it is shown in figure 1, proving good effectiveness. At least three foaming tests were performed for each type of cooling, registering the temperature evolution versus time.

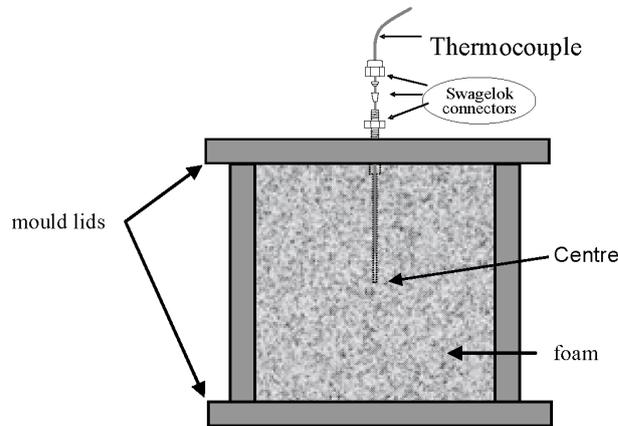


Fig. 1. Scheme of the system used to measure the temperature evolution in the foams during the cooling step.

2.3. Structural characterization

The characterization of the cellular structure has been focused mainly on the cracks or interconnections present in the cell walls, a type of defect that expected to be connected with the mechanical behaviour [2]. To this end, two non-destructive techniques have been employed: the gas pycnometry technique and the x-ray computed tomography analysis.

Finally, it is important to mention that the outer skin of the examined foamed parts was not removed in this characterization. The main reason for keeping it is because the external –intrinsic– skin is one of the best/main characteristics of foams produce by the PM route, and it is generally present in components based on this material [36]. As regards of the results obtained it can be interpreted that this skin is not completely dense presenting defects [35] and open porosity that connects the interior of the foam with the atmosphere. These imperfections are also convenient to be considered in the evaluation of the structural quality and the derived properties of the entire foamed part. Later studies in already tested samples after skin removal did not yield significant differences.



2.3.1. Gas pycnometry

All foams produced in this work have been characterised by the gas pycnometry method. This technique is very similar to air pycnometry which has been already reported as a fast and effective tool to evaluate the pore connectivity grade of aluminium foams [33, 37]. Gas pycnometry is, actually, more precise than air pycnometry although there is no significant difference in the case of the “large” air volumes determined in foam materials. The method itself determines the apparent volume of the sample, i.e. the fraction of isolated gas plus the solid fraction in the foam. Thus the fraction of gas inside the sample that is connected to the exterior is not considered. This is an indirect indicator of the open cell content and can be calculated according to [expression \(1\)](#).

Characterization by using this technique was conducted under the ASTM standard D6226-05 [38] by using an Accupic 1330 (Micromeritics ®) gas pycnometer, working with helium as filling gas. According to this standard, the open cell content (C_{open}) is calculated using [expression \(1\)](#). In this expression, V_{sample} is the external geometric volume of the foam, V_{pyc} is the volume measured with the pycnometer and p is the porosity, i.e. the total volume fraction of air contained in the sample. Note that V_{sample} has to be calculated from the external dimensions of the specimen, so regular shapes (cylindrical and/or prismatic samples) are recommended. From the expression, it can be observed that the value of C_{open} is always between 1 (100% open cell content) and 0.

$$C_{open} = \frac{V_{sample} - V_{pyc}}{V_{sample} \cdot p} \quad (1)$$

2.3.2. X-ray computed microtomography (μ CT)

Foams of similar density obtained under different cooling conditions were selected to evaluate their 3D cellular structure by μ CT. The measurements were performed by using a Skyscan mod. 1174, μ CT system [39] with a final voxel size of $20 \mu\text{m}^3$ in all cases. Later, the 3D reconstruction of the data was performed using the commercial software *Octopus* [40]. After 3D reconstruction, *Morpho+* software [41] was used to analyse the data and obtain numerical information about the cellular structure and its defects.

2.4 Mechanical characterization

The mechanical response of the foams is determined both by their micro and macroscale by using microhardness measurements ([section 2.4.1](#)) and by uni-axial compression tests ([section 2.4.2](#)).



2.4.1. Microhardness measurements

Selected samples with similar density from each type of cooling were used to evaluate the effect of solidification rate on the foam matrix microstructure. Vickers Microhardness (HV) was measured along a radial profile at the middle-height of the foam.

To this end, 3 mm slices were cut at the middle-height of the samples and infiltrated in epoxy resin (Specifix 20, Struers®, Ballerup, Denmark) using a vacuum system (Epovac, Struers) to ensure the complete filling of the cut pores with the resin. The embedded specimens were grinded and polished. Concentric circles were drawn on the polished surfaces with the objective of defining radial regions in which the indentations had to be done. This methodology was tested with success in a previous study [22].

A Carl Zeiss, mod. MHO IB, West Germany, microhardness tester was used to perform the Vickers Microhardness (HV) measurements. All the indentations were done using a load of 20g during 15s (HV 0.02/15) following the testing standards [42], ensuring enough distance (at least three times the mark size) from one indentation to another one and a similar distance to the edge of the cell wall. To compensate the typical scatter associated with this kind of measurement, at least 5 indentations were done on each region.

2.4.2. Uniaxial compression tests

Prior to carrying out the compression testing experiments, samples were cut in two pieces. Thus, new samples (17 mm in diameter, 18 mm in height) with dimensions within the standard testing procedure [43] were obtained. Density and open cell content of all these cut samples were measured again. The cutting process exposes pores in one of the planar faces to the atmosphere and this contribution to the open cell content needs, then, to be corrected. This correction is, actually, considered in the ASTM standard [38] and, in the present case it was below 3% in average. After this small correction, no significant differences ($< 5\%$ in all cases) were observed in ρ and C_{open} for the specimens before and after the cutting process.

Quasi-static uniaxial compression tests were carried out in an Instron (Mod. 5.500R6025) universal materials testing machine, at 23 °C, at a displacement rate of 1.8 mm min⁻¹ (strain rate of 1.67 10⁻³ s⁻¹) up to a nominal strain of 75%.



3. Results and discussion

3.1. Temperature evolution during cooling process

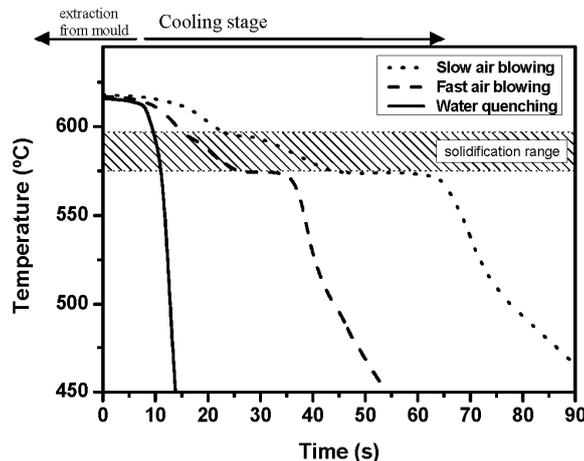


Fig. 2. Variation of temperature at the center of three foams ($p \sim 0.76 \pm 0.01$) during the different cooling processes. Foaming temperature of 650°C (furnace/mould temperature)

Although measuring the internal temperature of aluminium foams during the foaming process is not a novelty; it is a fact that it has been done mostly on small samples and on 'free' foaming tests, usually in expandometry and/or radiography tests [40]. Due to the obvious complexity, and possible negative effects of the use of thermocouples [44], it is not common to find studies measuring/evaluating the temperature evolution during foaming inside bigger foams and/or foams produced inside closed moulds. Nevertheless, it is not an impossible task and some attempts/measurements can be found in previous studies [45], with interesting results. In that way, these first results shown in this part of the paper (figure 2), aim to contribute to this type of evaluation.

Figure 2 represents the typical temperature evolution, at the center, of foams of similar density (porosity), when they (both foam and mould) are exposed to the three different cooling conditions considered. Since the heating conditions had been the same in the three cases, the temperature increasing profile during foaming has resulted identical these three foams of equivalent porosity, and for that reason has not been plotted.

The first thing that can be observed in figure 2 is that the temperature at the moment the mould is extracted out of the furnace, although similar in the three cases, is below the furnace temperature (650°C). This result is in concordance with previous results [46]. The reason is that the temperature has been measured at the central part of the foam and not on the mould surface, which is at the temperature of the furnace. In addition,



because of the intrinsic insulating nature of foams, a significant temperature gradient, from skin (mould) to the center, is always expected during the foaming process [28, 46], even in the case of relatively small samples as it is the case. Obviously, this gradient is size and density dependent. However, the temperature data obtained this way, only at one point inside the foams, is enough for just a good evaluation of the differences between the different types of cooling. In case of necessity in future investigations in this field, other thermocouples at different points inside the foam could be used, or even alternative techniques based on finite element simulation could be applied to solve the temperature evolution equation within the whole foam, as it has been already purposed by the authors in previous studies [22, 46].

Secondly, once the cooling stage begins, the temperature evolution is clearly different for the three foams. As expected, the sample cooled using water cools down to room temperature very quickly, while complete cooling with pressurized air takes much longer.

Related to the zone of interest, i.e. the solidification region (marked with horizontal lines in figure 2), the solidification rate (V_{sol}) has been calculated in each case. It has been determined as the average temperature variation between the liquidus (~597 °C) and solidus (~577 °C) temperature of the alloy used (AlSi10). Table 1 presents the average values after analysing 3 temperature drops of each type on foams of similar density. From the values obtained, it can be appreciated that when using pressurized air, the solidification rate at the center ranges between 0.5 to 2 K/s, significantly influenced by the pressure of the air. Thus, solidification of the foamed liquid structure can take from 15s to 50 s, for this particular foam size and porosity level, when considering pressurized air for cooling. However, when using water as cooling medium, the solidification rate increases its value considerably, approximately one order of magnitude. Foams cooled by water quenching can solidify completely in less than 2 s. The results presented here, both for air and water quenched samples, are in good concordance with previous measurements reported in the literature ($V_{sol_air} \sim 1$ to 3 K/s [30] and $V_{sol_water} > 10$ K/s [36]). It should be remembered that these V_{sol} values shown here, refers only to the central part of the foams. Due to the mentioned thermal gradient, much higher rates are expected in other parts of the foam close to the mould [22, 46], and with it the expected differences between the three types of cooling.

Cooling type	Solidification rate (K/s)	Open cell content (%)
Slow air blowing	0.7 ± 0.2	90.56 ± 5.13
Fast air blowing	1.7 ± 0.5	75.41 ± 6.65
Water quenching	15 ± 3	25.48 ± 7.89

Table 1. Average solidification rate at the centre of foams of similar density ($p \sim 0.76 \pm 0.01$) cooled under different conditions and the correspondent –average– open cell content (C_{open}) for each type of foam in the whole porosity range analyzed (0.68-0.85).



3.2. Foam structure

The presentation of the cellular structure characteristics of the foams has been divided into three parts, moving the analysis from the macro to the micro scale and evaluating whether, or not, the variation of the cooling conditions produces changes. First, the global –macroscopic– pore connectivity of all the samples, characterized in terms of their open cell content, is shown in [section 3.2.1](#). After that, the inner aspect of the foams and their main structural parameters are evaluated in [section 3.2.2](#). Finally, a more fully description of the size and distribution of the interconnections inside the foams is provided in [section 3.2.3](#).

3.2.1. Open cell content

The results obtained from the gas pycnometry measurements are shown in figure 3. The points displayed in the graph represent the average values of open cell content (C_{open}), with the corresponding standard deviation (error bars), for foams of similar porosity among the whole porosity range analysed. The trend curves (dash lines) for each type of cooling have been also included to allow for a better visualization of the dependence on foam porosity.

The first thing that can be appreciated is that, independently of the cooling type, the open cell content of the foams increases with the sample porosity in the analysed range. This apparent linear behaviour, already reported by the authors in previous works [33], is attributable to reduction of foam stability during solidification as expansion factor increases. It should be taken into account that the thickness of the cell walls is related linearly with the sample density [2]. Therefore, it seems acceptable to assume that the probability of wall/film rupture or crack generation during the solidification shrinkage should also increase linearly as the sample porosity increases (density decreases). In addition, the higher the porosity, the lower the thermal conductivity (diffusivity) of the foam is, so promoting the appearance of defects.

On the other hand, the quasi-linear increasing trend of C_{open} with porosity (in the analysed range) seems to be quite parallel/similar for the three types of cooling studied. This result could be explained in terms of a probably quite similar liquid foam structure evolution (nucleation, pore growth, cell wall thinning, etc.) derived from the analogous heating conditions applied. In that sense, it has been already observed by the authors that the variation of foaming conditions, for example by considering other powder compaction technique (case of PM foam precursors) or another alloy composition, can lead to a different slope in the $C_{open}(p)$ trend [47].

However, despite the similarities mentioned, the most important result found in this investigation is the big difference or gap between the pore connectivity or open cell content for foams cooled by air ($C_{open_air} > 60\%$)



and those cooled with water ($C_{open_water} < 40\%$). The average values of C_{open} , within the whole porosity range analysed, are included in Table 1.

Comparing separately the three types of cooling, it can be observed that the highest values of C_{open} , all over 80%, correspond to the foams solidified with the pressured air at 1bar. This specimens are the ones with the slowest cooling rate according to figure 2. Connectivity values of foams solidified by fast air blowing (6bar) vary principally between 60 to 85 %. It seems that the increase of solidification rate when cooling with air does have an effect on pore connectivity, although it is not too strong since C_{open} is still high. The most probable reason of it, it that the duration of the solidification is still relatively high, as shown in figure 2, and therefore defect have enough time to generate. This hypothesis is firmly supported by the low C_{open} values of the foams solidified with water, i.e. at much higher rate. For these samples, C_{open} varies approximately from 15 to 40 %.

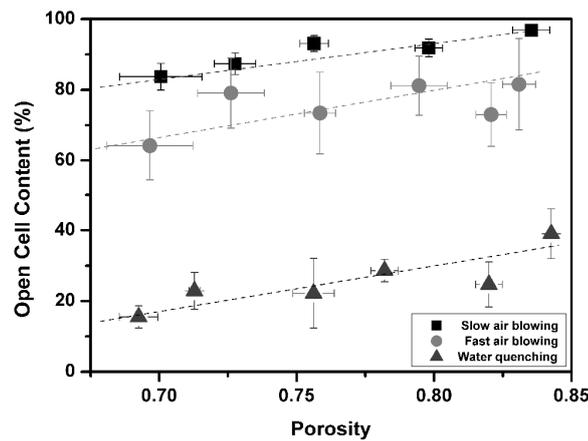


Fig. 3. Open cell content versus foam's porosity

3.2.2. Foam structure

Figure 4 shows the internal aspect of three foams of similar porosity ($p \sim 0.765 \pm 0.005$) one representative of the three different types of cooling employed. The particular open cell content (C_{open} , figure 3) for these three representative samples is 94.6 % for the foam solidified with air at low pressure (figure 4a), 80.4 % for the foam solidified with air at higher pressure (figure 4b) and 14.0 % for the sample solidified by water quenching (figure 4c). The images shown in figure 4 correspond to tomography slices from the central part of each sample ($h \sim 18$ mm from the bottom).

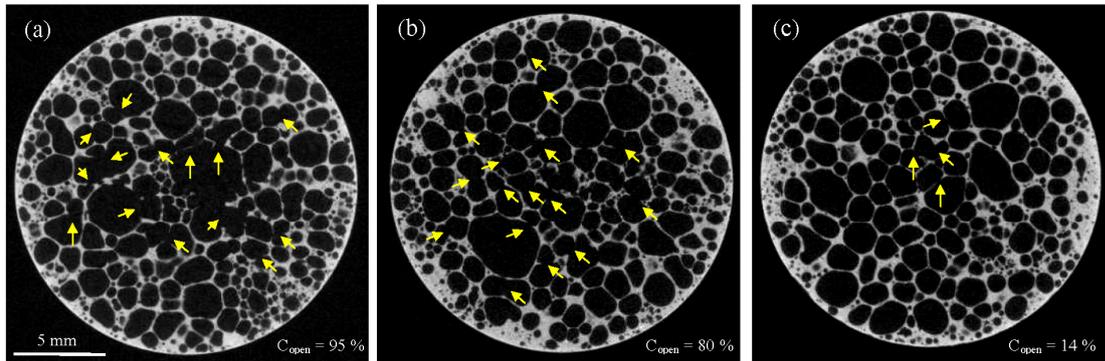


Fig. 4. X-ray tomography slices at the center of three representative foams of the different solidification conditions evaluated ($p \sim 0.765$) (a) Slow air cooling (b) Fast air cooling (c) Water quenching.

First that can be appreciated is that, despite the notable differences in their open cell content, the three foams exhibit a quite similar aspect, at least in terms of internal material distribution.

Along the cross section (horizontal/radial distribution) the foams present a highly cylindrical symmetry. This is something that was expected because of the selected mould geometry and the homogeneity of the foaming conditions, both heating and cooling. Nonetheless, it can be also observed how the material is distributed with a certain gradient in the radial direction, i.e. from the center to the lateral skin. The three foams exhibit higher density, thus smaller pores, near the outer region and lower density, thus bigger pores, at the central region. The explanation for this phenomenon is found in that fact that solidification starts at the outer region and moves constantly, but not instantly to the center (as shown in figure 2). Therefore during the process, the central part of the foam can still expand, because it is still in liquid state, while the skin is already solid, so the pores size there has already been fixed and can not vary. By this way, the material is redistributed in the radial direction with a typical –parabolic– trend [22, 48]. Despite the similar radial trend, both air cooled foams exhibit some bigger or interconnected pores in the inner parts, whereas water quenched foams seems to have pores with a more uniform size. These pores are associated to coalescence prior solidification due to the lower cooling rate.

In relation with the vertical distribution of material within the foams, the three specimens do not show significant differences as it can be observed in figure 5. This result supports the expected idea of a similar foam expansion evolution during the foaming process derived from the analogous heating conditions in all cases, i.e. the reproducibility of the expansion process. In addition, the porosity profiles exhibit an almost constant value in the inner part (foam core) and a slight decrease (higher density) only near the basis of the foam. The densification near the basis is caused by the contact of the foam with the mould, similarly to what happens to the



lateral outer (lateral skin). Nonetheless, the bases, as well as the lateral skin are not completely dense. In fact the relative density at these outer zones is around 0.5 [22, 48], because of the mentioned possible microporosity and/or microcracks generated during cooling. On the other hand, the almost constant density of the core denotes the stability of these foams during the foaming period before solidification, otherwise in figure 5 it would be appreciable higher density at the bottom caused by drainage.

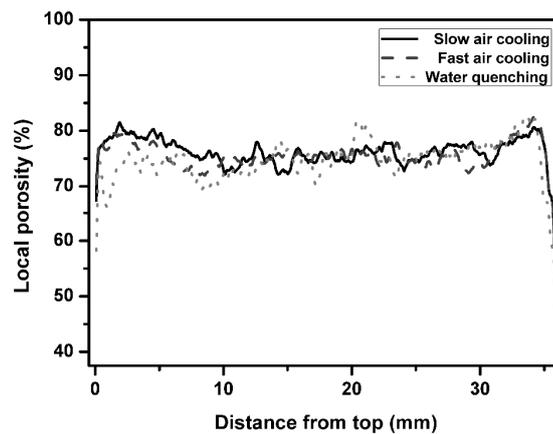


Fig. 5. Vertical porosity distribution, from top to bottom, for the three representative foams shown in figure 4

Despite the similarities in the material distribution inside the foams, the differences in terms of presence of defects are visible. Samples cooled in air exhibit higher amount of missing or broken cell walls (marked with arrows in figure 4) in comparison with the sample cooled with water. In addition, the location of this type of defect seems to be correlated to the zones of lower density, i.e. the center or near the bigger pores. A more complete discussion of this difference in the amount and location of defects is provided in section 3.2.3.

The structure of the foams shown in figure 4 has been also analysed in terms of pore size and pore sphericity in order to evaluate the possible influence of the cooling rate on these two structural parameters. To this end, after the tomographies had been filtered and binarized (3D reconstruction) a watershed algorithm has been applied, by using Morpho+ software, in order to identify and separate the different pores inside the foams. In total more than 6000 pores have been identified in each foam (see table 2), enough amount for a good statistical analysis. Then, for each pore, the size has been estimated as the equivalent diameter of a sphere with the same volume (V_{pore}), whereas the sphericity is defined as the ratio of the external surface of a sphere with the same volume, divided by the ‘real’ pore surface computed in the image analysis (A_{pore}). In other words, pore sphericity (Ψ_{pore}) has been calculated using expression 2.



$$\Psi_{pore} = \frac{\pi^{1/3} (6V_{pore})^{2/3}}{A_{pore}} \quad (2)$$

Figure 6a shows the volume fraction histograms versus pore size and figure 6b displays the histograms of pore sphericity. Both types of distributions have been fitted to normal –Gaussian– functions (not shown) with a goodness, R^2 , higher than 0.85 in all cases. The mean values (Φ_{mean} , Ψ_{mean}) obtained from the fittings are also included in table 2.

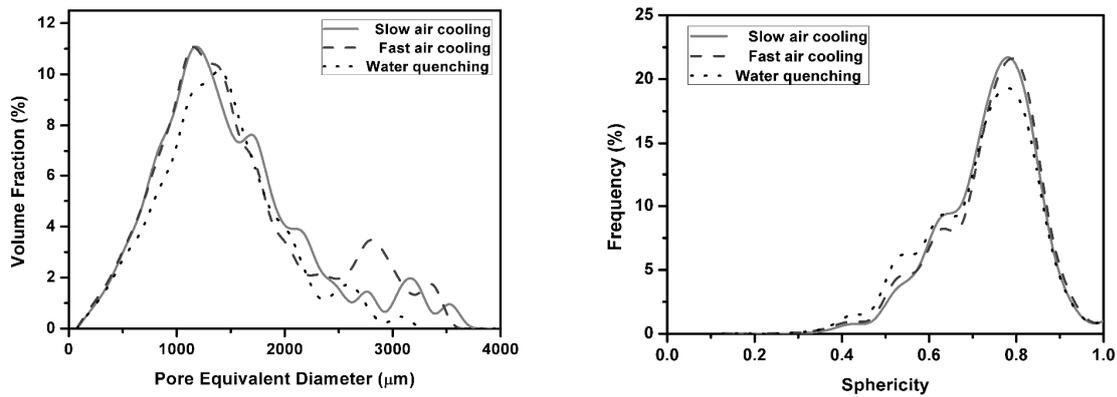


Fig. 6. (a) 3D pore size distributions and (b) sphericity histograms of the representative foams shown in fig. 4.

Cooling type	N° pores identified	Mean pore size (µm)	Mean pore sphericity
Slow air blowing	6661	1299.8 ± 24.9	0.768 ± 0.078
Fast air blowing	6913	1259.1 ± 29.4	0.779 ± 0.069
Water quenching	6184	1328.9 ± 23.9	0.760 ± 0.087

Table 2. Analysis of cell size and sphericity. Mean values obtained after fitting the histograms shown in figure 6 to normal functions ($R^2 > 0.85$ in all cases).

It can be appreciated how the pore size distribution (figure 6a) is very similar for the three foams, and with it the mean values obtained from the fittings. The unique difference, although not too high, is observed on the presence of bigger pores, due to coalescence, on the samples cooled with air. In terms of pore shape, the sphericity distributions (figure 6b) do not shown any difference. Consequently the mean values also the similar.

For the rest of the foams with different porosity, the pore size distribution and pore sphericity has been also analysed. It has been found the expected pore size increase with sample porosity [2] and a scatter of pore sphericity between 0.7 and 0.8, but with no clear tendency. However, neither in those foams of different porosities it has been possible to appreciate a clear influence of the cooling conditions on both pore size and shape distributions.



3.2.3. Pore interconnections

The pore interconnections were identified by comparing the 3D tomographic reconstructions before and after the watershed filter. The difference (subtraction) of such reconstructions is shown in [figure 7a](#) for the foam cooled with pressured air at 1 bar, the specimen with the highest C_{open} , and in [figure 7b](#) for the water quenched foam, the one with the lowest C_{open} . [Table 3](#) includes the information about the number of pores identified in each foam, the amount of interconnections detected and the ratio between both values.

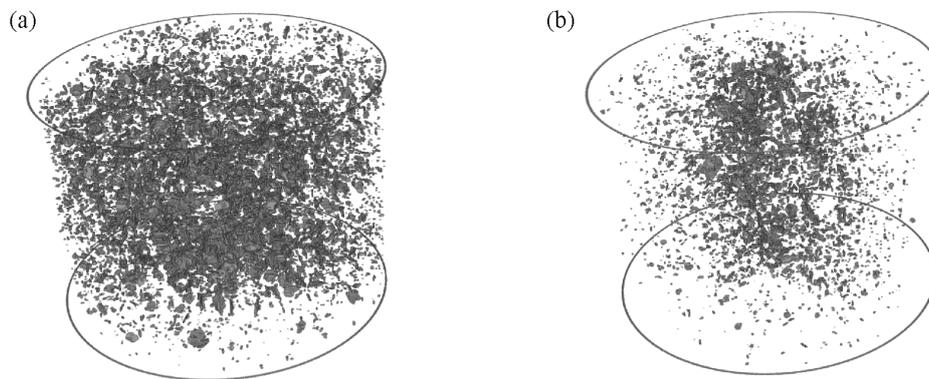


Fig. 7. 3D distribution of interconnections inside two foams. (a) specimen with high open cell content (solidified by using air). (b) specimen with high low open cell content (solidified by water quenching).

It can be appreciated how the air cooled foam presents much higher amount of interconnections in comparison with the foam solidified with water. This is caused by the longer time the air cooled foam spends cooling, so the cracks had more time to be generated before complete solidification. Related to this, it can be appreciated how the interconnections in both cases are principally concentrated in the central region, the region with the slowest cooling rate. In addition, the air cooled foam ([figure 7a](#)) also presents a high fraction of interconnections (~40%) in regions close to the outer skin, whereas only few are observable in that region in the foam cooled in water ([figure 7b](#)) because of its extremely fast solidification.

In terms of the size of the interconnections shown in [figure 7](#), the bigger ones tend to concentrate at the center while the smaller are located closer to the outer skin. This is something in concordance with the duration of the solidification in different points of the structure, giving more time to the inner cracks to grow. [Figure 8](#) shows the histograms of interconnection size (equivalent diameter) for the three foams selected for comparison ([figure 4](#)). The graph includes the correspondent fittings to log-normal distribution functions ($R^2 > 0.94$).

It can be observed how in the three distributions the maximum is located approximately at the same point (~110 μm), probably the average minimum cell wall thickness and so the expected minimum size of the



interconnection. Comparing the three distributions, the reduction of the solidification rate tends to increase the size of the interconnections. The size of the interconnections in the water quenched sample varies principally between 100 and 200 μm , a value near the average cell wall thickness. However in the foams cooled in air, the relative frequency of smaller cracks ($< 200 \mu\text{m}$) decreases at the cost of the appearance of a significant amount of larger interconnections ($> 500 \mu\text{m}$). As a consequence of this, the mean crack size, obtained from the fittings, increases in the air cooled samples (table 3).

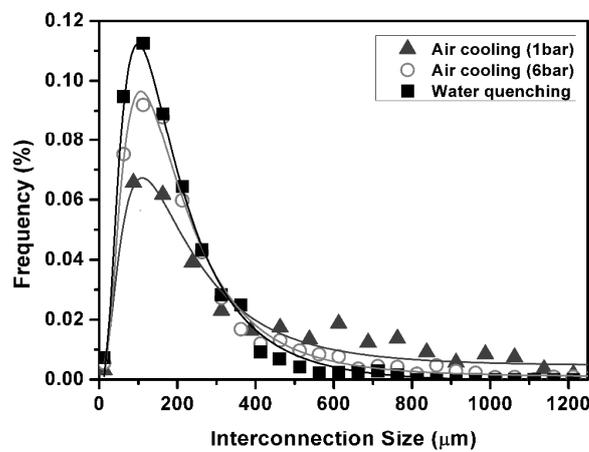


Fig. 8. Interconnections size distribution. Data is fitted to log-normal functions ($R^2 > 0.94$)

Cooling type	Nº pores (N)	Nº interconnections (n_i)	Ratio (n_i/N)	Mean interconnection size (μm)
Slow air blowing	6661	6084	0.913	198 ± 9
Fast air blowing	6913	6608	0.956	177 ± 3
Water quenching	6184	3278	0.530	166 ± 3

Table 3. Analysis of pore connectivity of the foams shown in figure 4

3.3. Mechanical properties

3.3.1. Matrix microhardness

It is known that solidification rate influences the grain refinement of the metal microstructures. Particularly, high cooling rates reduce the grain size. This fact has been also observed in the characterization of aluminium foams [30, 36]. Such phenomenon can be understood based on the larger number of stable nucleation points and the grain growth limitation due to the decrease in solidification time [49]. On the other hand, cooling



rate is also known to influence the morphology of the secondary phases (Si in this case) [50]. In addition it is also associated with shrinkage microporosity, defect associated with the grain growing and the precipitation of dissolved hydrogen during phase transition in intergranular sites [51, 52].

In that way, it is known that the relationship between the mean grain size (d) and matrix strength (σ_y) can be modelled by expression 3, known as *Hall-Petch* relation [53], where σ_0 is the flow stress of the matrix and K is a constant. On the other hand, taking into account the semi-empirical relation between hardness and yield strength (expression 4 [54]), the *Hall-Petch* relation can be also expressed in terms of microhardness, by expression 5. Therefore matrix microhardness increases as grain size decreases.

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \tag{3}$$

$$\sigma \approx H / 0.3 \tag{4}$$

$$H_y = H_0 + K'd^{-1/2} \tag{5}$$

Figure 9 shows the experimental Vickers microhardness profiles (in radial direction) of three foams exposed at the different cooling conditions and with similar porosity ($p \sim 0.75$). Dash trend lines (linear fittings) have been also plotted for a better interpretation of the results. Other specimens with different porosity levels were also examined although no significant influence on the average values was observed and we can consider that this hardness values are correspond to the different cooling conditions with independence of porosity.

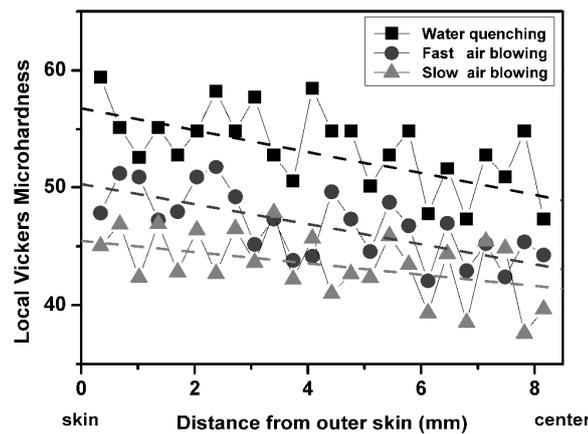


Fig. 9. Microhardness profiles, at middle height, for foams produced under different cooling conditions. Dash lines show the average trend from center to outer skin.

From the data collected and the trend of the curves, it seems that the local hardness depends on the radial position, with higher values near the foam skin although local fluctuations are similar to the measurement error (not shown). This result corresponds with the expected local solidification rate at different radial points, with



lower values near the central zone. The measurement fluctuations, and their magnitude, are associated with the heterogeneity of the cellular structure and/or microstructure, as it has been already discussed in a previous paper [26]. In general terms, it can be concluded samples present a reasonable uniform microstructure, although a small gradient in matrix strength from skin to the center seems to be present.

On the other hand, the comparison of hardness profiles for the three cooling conditions applied shows the most interesting results. The average hardness values along the radial profile have been and results are shown in [Table 4](#), together with the expected yield strength of the matrix (σ_y) according to [expression 4](#). Foams solidified with compressed air at 1 bar (lower cooling rate) exhibit the lowest values, followed by those of foams cooled down with air at 6 bar. Nevertheless the increment when cooling with air at 6 bar is relatively small ($< 5\%$) similar to the measurement fluctuations. On the other hand, the foams cooled down by water quenching exhibit higher values. In particular the average hardness of water-quenched foams increases around 14% when comparing to fast air cooled foams (6bar) and around 19% when comparing with slow air cooled specimens (1bar). These results are consistent with the increase in the solidification rate shown in the table.

Cooling type	Solidification rate (K/s)	Average Vickers Microhardness	Expected matrix strength (MPa)
Water quenching	15 ± 3	52.72 ± 3.78	176 ± 13
Fast air blowing	1.7 ± 0.5	46.36 ± 3.47	154 ± 12
Slow air blowing	0.7 ± 0.2	44.14 ± 3.46	147 ± 11

Table 4. Average Vickers Microhardness values of foams cooled under different conditions and the expected strength of the foam matrix according to the semi-empirical relation σ_y (MPa) \sim HV/0.3 [55].

3.3.2. Stress-strain curves/response

[Figure 10](#) presents the prototypical stress-strain curves for the three representative foams shown in [figure 4](#). Each one corresponds to the average of the two, top and bottom samples, obtained from each foam specimen. It should be mentioned that the difference in the mechanical response of these two parts (top and bottom) for each sample was very small, something in agreement with the high homogeneity in the vertical density profile (see [figure 5](#)).

As it can be observed in [figure 10](#) the three foams exhibits a deformation of aductile nature. The typical stress peak after the elastic region (first local max., marked with an arrow in [figure 10](#)) has been used to define the *collapse strength* value (σ_c).



The smallest value of σ_c (12.41 MPa) corresponds to the sample cooled by blowing with air at low pressure (1bar). Sample cooled faster by using pressured air (6bar) presents a significant higher value, estimated in 14.29 MPa (+14.3%). Nonetheless, the highest compression strength (20.49 MPa) is registered for the foams quenched in water (+43% and +65% when comparing with samples cooled by pressure air at 6 and 1 bar respectively). It is expected that these differences are justified, not only in the framed of microstructural characteristics but also considering the differences observed in the cellular structure.

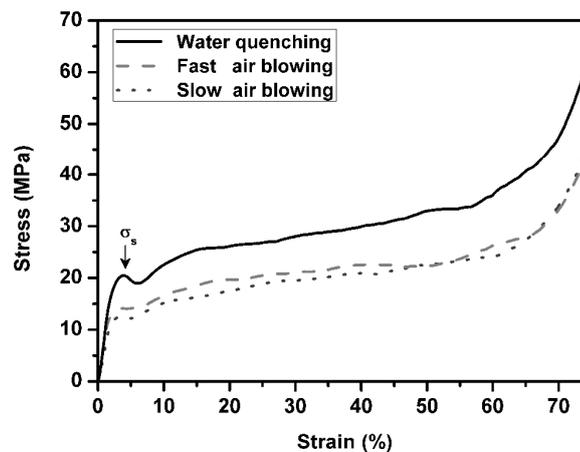


Fig. 10. Compressive stress-strain response of three representative foams of similar structural characteristics ($\rho_r = 0.245 \pm 0.005$; $\Phi \sim 1.30 \pm 0.02$ mm), but produced under different cooling conditions (figure 4).

3.3.3. Compression strength

Considering that main structural parameters of the three foams selected for comparison (density, pore size and pore sphericity) are nearly the same (see figure 5 and figure 6), the differences observed in the mechanical response (figure 10) can only be explained in terms of the dissimilar pore connectivity (figure 3 and figure 7) and/or the variation of matrix strength (figure 9) as already shown.

The variation of the matrix strength has been already calculated from the matrix microhardness enhancement (table 5). In order to evaluate separately the contribution of the pore connectivity to the mechanical response, the collapse strength values (σ_c) obtained for each sample has been normalized by their correspondent expected matrix strength (according to values shown in table 4).

Figure 11 shows the variation of normalized collapse strength (σ_c^*) for all the foams tested as a function of the relative density (ρ_r). This figure also includes the prediction of the theoretical models for open and closed cell-type structures. It can be appreciated that, even after the normalization, the mechanical response (σ_c^*) of the



water quenched foams is the higher than that of the foams cooled with fast air blowing (6bar) and this higher than the response of samples blown with low pressured air. Therefore, it can be confirmed that the reduction with of pore connectivity, via increasing the solidification rate, has a significant (positive) effect on the mechanical response of the foams.

The experimental points from each cooling type have been fitted to a power law function $-\sigma_c^* = A \cdot (\sigma_c)^n$ where A and n are the parameters of the fitting. The fitting curves are also included in figure 11. The values of n obtained from the experimental data fittings are $n_{air_1bar} = 2.32 \pm 0.25$, $n_{air_6bar} = 2.12 \pm 0.18$ (- 8.6%) and $n_{water} = 1.72 \pm 0.12$ (-18.9% and -25.9% respectively). The value of the exponent n is associated with the quality of the cellular structure and usually varies between 1.5 and 3 [6]. In this way, the lower the value of n the better the cellular structure is considered, in terms of higher homogeneity (material distribution) and lower amount of defects which support better the stress applied. In our particular case the reduction of the exponent n can also be connected with the solidification rate which points to the importance of a fast solidification to enhance the cellular structure. As shown before for the three representative samples, this improvement of the cellular structure is not because a variation of the mean pore size of shape, since no significant influence of cooling rate on these parameters has been appreciated. Therefore, the enhancement of the cellular can only be explained in terms of the reduction of the amount of interconnections present in the foams and in consequence their open cell content (figure 3) obtained from the pycnometry measurements.

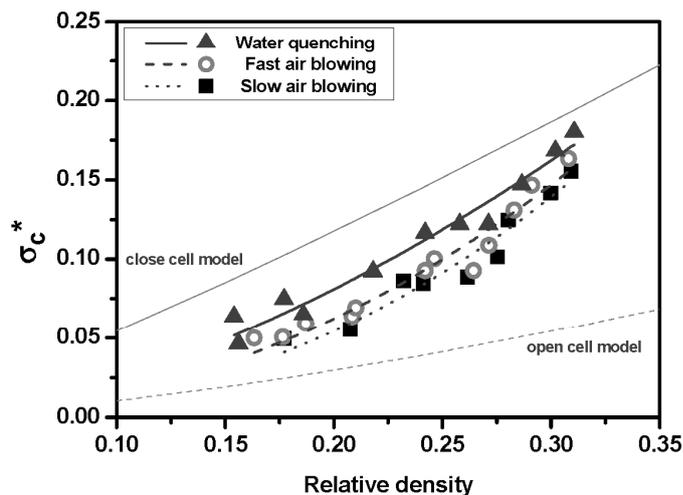


Fig. 11. Normalized compression strength as a function of relative density. Data appears fitted to power law functions of the form given in expression 6.



3.3.4. Modelling of collapse strength including connectivity

Figure 11 included the normalized theoretical models proposed by Gibson and Ashby [2] for predicting the collapse strength versus relative density for ‘ideal’ open cell and close cell foam structures. The analytical functions that describe both curves are given in expression 7 and expression 8 for open and close cell foams respectively, where C_1 , C_2 and C_3 are coefficients related to the cellular structure. The accepted values for the coefficients, obtained from empirical comparison with experimental data or by simulation, are $C_1 = 0.3$ for the open cell model [2] and, $C_2 = 0.33$ and $C_3 = 0.44$ for the close cell model [14], and therefore these have been the values used in this paper for the comparison with the experimental data. In these models, the term with the exponent $n = 3/2$, represents the resistance of the Plateau borders, while the linear term in the expression for closed cell materials represents the contribution of the cell walls to the global strength and, thus, it is only present in expression 8 (closed cell model).

$$\sigma_{C_OCM}^* = C_1 \cdot (\rho_r)^{3/2} \tag{7}$$

$$\sigma_{C_CCM}^* = C_2 \cdot (\rho_r)^{3/2} + C_3 \cdot (\rho_r) \tag{8}$$

From the results in figure 11 it can be clearly appreciated that the collapse strength is in between the two models for all the specimens. According to these results the experimental tend to approximate to the close cell model when relative density increases. This is in concordance with the observed variations of C_{open} with porosity in figure 3. As density increases the cell walls became thicker, so reducing the probability of generation of interconnections (C_{open} decreases). In addition, values for water-quenched foams, those with the lowest C_{open} values, are located in upper position, nearer to the close cell model. On the contrary values for the samples cooled with air at 1 bar, with higher C_{open} values, are located nearer to the open cell model. According to this it seems clear that the open cell content could be related foam collapse strength within an advanced theoretical model.

Figure 12 shows the normalized compression strength values plotted versus the open cell content for groups of samples of similar density, in particular 0.18, 0.24 and 0.31. Trend lines have been included for a better interpretation. It can be appreciated how the collapse strength of foams decreases linearly with the open cell content. In addition, the slope of this decrease seems to be independent of the relative density. Therefore we can propose an improved model (expression 9) by simply including a correction parameter in the linear term associated to the cell walls. In the case of purely open cell materials ($C_{open}=1$) the model yields expression 7. Alternatively, in the case of purely closed cell materials ($C_{open}=0$) the model considers an additional coefficient,



ζ , that may contribute to detrimental mechanical properties. This factor is called tortuosity, yields values in between 0 and 1 (typically 0.8-0.9) and is associated to the cell wall corrugation.

$$\sigma_{FOAM}^* = C_2 \cdot (\rho_r)^{3/2} + C_3(1 - C_{open}) \cdot \zeta \cdot (\rho_r) \quad (9)$$

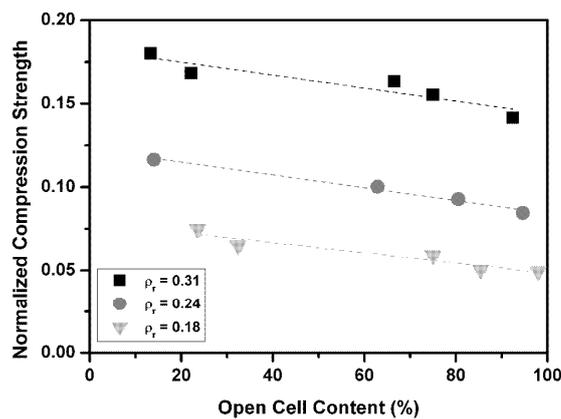


Fig. 12. Compression strength as a function of pore connectivity for samples of similar density.

4. Conclusions

Based on the results shown in this work, some important conclusions can be established:

- Pycnometry and tomography, have revealed a potential applicability and effectiveness on evaluating the pore connectivity on metal foams, via the determination of the global open cell content (pycnometry) and the location and size of the interconnections (tomography).
- It has been observed that the interconnections tend to be located at the central region of the foam and/or the regions with a reduced local density, where the cooling rate is slower.
- In this sense, it has been demonstrated that the increase of the solidification rate during cooling step can be used to reduce the size and relative abundance of the pore interconnections inside the cellular structure. This is macroscopically manifested as a lower open cell content determined by gas pycnometry.
- The solidification rate has a significant effect on the mechanical properties of the foams. It has been demonstrated to influence both the mechanical properties of the matrix and the cellular structure, after having normalized the effect of the matrix improvement.
- Collapse strength of studied foams is located between the theoretical models proposed by Gibson and Ashby for ideal open cell and closed cell models.



- The deviation of collapse strength from ideal models depends linearly on the pore connectivity. This permitted the creation of a unique model for collapse strength in foams including connectivity. The new term considers the pore connectivity, which can easily be measured by pycnometry, and one adaptable parameter called tortuosity -associated to the wall corrugation-.

Acknowledgements

Financial assistance the Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER (MAT2009-14001-C02-01) is gratefully acknowledged. In addition, authors are grateful to the Spanish Ministry of Science and Education which supported this investigation with a FPU-doctoral grant Ref-AP-2007-03318 (Jaime Lázaro) and Juan de la Cierva grant JCI-2011-09775 (Eusebio Solórzano). Authors would also like to thank Alulight Company for having provided the precursor material used in this study.

References

-
- [1] Banhart J. Prog Mater Sci 2001, 46:559.
 - [2] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed. Cambridge University Press; 1997.
 - [3] Olurin OB, Fleck NA, Ashby MF. Mater Sci Eng A 2000; 291:136.
 - [4] Gibson LJ. Annu Rev Mater Sci 2000;30:191.
 - [5] Ramamurty U, Paul A. Acta Mater 2004;52:869.
 - [6] Kennedy AR. J Mater Sci 2004;39:3085.
 - [7] Nosko M, Simancik F, Florek R. Mater Sci Eng A 2010;527:5900.
 - [8] Yu CJ, Eifert HH, Banhart J, Baumeister J. J Mat Res Innovat 1998;2:181.
 - [9] Banhart J, Baumeister J. J Mater Sci 1998;33:1431.
 - [10] Seeliger HW. Adv Eng Mater 2002;4:753.
 - [11] McCormack TM, Miller R, Kelsner G, Gibson LJ. Int J Solids Struct 2001;38:4901.
 - [12] Kesler O, Crews LK, Gibson LJ. Mat Sci Eng A 2002;341:264.
 - [13] Simone AE, Gibson LJ. Acta Mater 1998;46:3929.
 - [14] Simone AE, Gibson LJ. Acta Mater 1998;46:2139.
 - [15] Bart-Smith H, Bastawros AF, Mumm DR, Evans AG, Sypeck DJ, Wadley HNG. Acta Mater 1998;46:3583.
 - [16] Gioux G, McCormack TM, Gibson LJ. Int J Mech Sc.2000;42:1097.
 - [17] Jeon I, Asahina T. Acta Mater 2005;53:3415.
 - [18] Banhart J, Schmoll C, Neuman U. Light-weight aluminium foam structures for ships, in: Faria L (Ed). Conference on Materials in Oceanic Environment. Lisbon; 1998.
 - [19] Lu TJ, Hess A, Ashby MF. J Appl Phys 1999;85:7528.
 - [20] Lu TJ, Chen F, He D. J Acoust Soc Am 2000;108:1697.
 - [21] Wang X, Lu TJ. J Acoust Soc Amer 1999;106:756.



-
- [22] Lazaro J, Solorzano E, Escudero J, de Saja JA, Rodriguez-Perez MA. *Metals* 2012;2:508.
- [23] Lu TJ, Stone HA, Ashby MF. *Acta Mater* 1998;46:3619
- [24] Lu TJ, Chen C. *Acta Mater* 1999;47:1469.
- [25] McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF. *Acta Mater* 1999;47:2323.
- [26] Elmouataouakkil A, Salvo L, Maire E, Peix G. *Adv Eng Mater* 2002;4:803.
- [27] Solorzano E, Rodriguez-Perez MA, de Saja JA. Do We Really Produce Closed Cell Metallic Foams?, in: Hirsch J, Skrotzki B, Gottstein G (Eds.). *Proc of the ICAA-11*; 2008.
- [28] Stanick H, Wichmann M, Weise J, Helfen L, Baumbach T, Banhart J. *Adv Eng Mater* 2002;4:814.
- [29] Mukherjee M. Evolution of metal foams during solidification. PhD Thesis, Tech Univ Berlin; 2009.
- [30] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. *Trans Indian Inst Met* 2007;60:133.
- [31] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. *Acta Mater* 2010;58:6358.
- [32] Mukherjee M, Garcia-Moreno F, Banhart J. *Scrip Mater* 2010;63:235.
- [33] Mukherjee M, Ramamurty U, Garcia-Moreno F, Banhart J. *Acta Mater* 2010;58:5031.
- [34] East J, Maxwell I. Continuous extrusion of metals US patent No.4552520 (1985).
- [35] Solórzano E, Reglero JA, Rodriguez-Perez MA, de Saja JA, Rodriguez-Mendez ML. *J Mater Sci* 2007;42:7227.
- [36] Lehmhus D, Banhart J. *Mater Sci Eng A* 2003;349:98.
- [37] Solórzano E. Aluminium Foams: foaming process, structure and properties. PhD Thesis, Univ Valladolid; 2008.
- [38] ASTM D6226-05: Standard Test Method for Open-Cell Content of Rigid Cellular Plastics by the Air Pycnometer.
- [39] <http://www.skyscan.be/home.htm>
- [40] http://www.octopusreconstruction.com/en/software/octopus_software (10-Apr-2014)
- [41] Brabant L, Vlassenbroeck J, de Witte Y, Cnudde V, Bonne M, Dewanckele J, Van Hoorebeke L. *Microscopy and Microanalysis* 2011;17:252.
- [42] ASTM E384-11e1. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials.
- [43] JIS-H-7902. Method for compressive test of porous metals. Japanese Standards Association.
- [44] Garcia-Moreno F, Raffaele N, Banhart J. *Optimisation of mould filling during PM metal foaming*, in: Stephani G (Ed.). *Cellular metals for structural and functional applications: CELLMET 2008*. Dresden; 2008.
- [45] Helwig HM, Banhart J. Heat distribution during metal foaming, in: Banhart J, Fleck NA, Mortensen A (Eds.). *Cellular Metals: Manufacture, Properties and Applications*. MIT-Verlag, Berlin; 2003.
- [46] Lazaro J, Escudero J, Solorzano E, Rodriguez-Peres MA, de Saja JA. *Adv Eng Mater* 2009;11:825.
- [47] Lazaro J, Solorzano E, Rodriguez-Perez MA. Pore connectivity of aluminium foams. *Acta Mater* (submitted)
- [48] Solorzano E, Rodriguez-Perez MA, Reglero JA, de Saja JA. *J Mater Sci* 2007;42:2557.
- [49] Shabestari SG, Malekan M. *Can Metall Quart* 2005;44:305.
- [50] Khan S, Ourdjini A, Named QS, Alam Najafabadi MA, Elliott R. *J Mater Sci* 1993;28:5957.
- [51] Lee PD, Hunt JD. *Acta Mater* 2001;49:1383.
- [52] Obaldia E, Felicelli SD. *J Mater Proc Technol* 2007;191:265.
- [53] Petch NJ. *J Iron Steel Inst* 1953;25.
- [54] Courtney T H. *Mechanical behavior of materials*, 2nd ed. Boston:McGraw-Hill; 2000.



Capítulo 8

Técnicas alternativas de mejora: Simulación y post-procesado





8.1 Introducción

A lo largo de la memoria se han presentado varias estrategias o posibilidades de mejora de las espumas de aluminio basadas en la modificación, por separado, de alguno de los parámetros del proceso de fabricación. Sin embargo, las investigaciones realizadas durante la Tesis no se han querido limitar al proceso de producción. Por ello, en el presente capítulo se presentan otras dos estrategias de actuación evaluadas durante la Tesis.

Para realizar estos estudios se ha utilizado el conocimiento que se tiene de este tipo de materiales tras su caracterización, de los modelos para la relación entre la estructura celular y las propiedades y además de herramientas de análisis computacional (simulación). Los resultados encontrados se exponen en la siguiente sección a través de dos artículos científicos que ya han sido publicados en revistas internacionales.

8.2 Resumen de trabajos adjuntos realizados

Los trabajos adjuntos presentados en este capítulo tienen como objetivo principal la evaluación del comportamiento térmico de las espumas bajo dos puntos de vista: uno inicial de predicción teórica de la respuesta térmica de la espuma en distintas situaciones (sección 8.2.1) y otro posterior de verificación de dichas predicciones en un caso concreto, vía comparativa con resultados experimentales (sección 8.2.2). Así mismo los trabajos han servido para evaluar la eficacia de las herramientas computacionales y los modelos utilizados. En ambos casos se ha empleado la técnica de simulación basada en el método de los elementos finitos, así como un modelo realista, usando para ello medidas experimentales y relaciones empíricas obtenidas en trabajos previos (ver referencias en artículos adjuntos).

8.2.1 Predicción del comportamiento térmico de las espumas

El primero de los trabajos adjuntos en este capítulo se titula “*Heat Transport in Closed Cell Aluminum Foams: Application Notes*” y fue publicado en 2009 en la revista **Advanced Engineering Materials** (Vol. 21, Issue 10, pp. 825–831). El estudio evalúa las posibilidades que ofrece el conocimiento de las propiedades de la espuma (consecuencia directa de la caracterización y modelización previa) cuando se combina con métodos numéricos de análisis, como es el caso del método de los elementos finitos. En concreto, el trabajo estudia el comportamiento térmico (teórico) de las espumas de aluminio de celda cerrada en tres etapas bien diferenciadas de su ciclo de vida:



- **Producción:** Se han estimado los gradientes de temperatura presentes en el interior la espuma en la etapa final del espumado (durante el enfriamiento y la solidificación). Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, se cree que dichos gradientes térmicos puedan ser una de las causas de la presencia de defectos en la estructura sólida final. Sin embargo estos gradientes son difícilmente medibles experimentalmente sin alterar con ello el propio espumado. En este sentido, las predicciones –teóricas– mostradas en el artículo exhiben cierta concordancia con los resultados generales (experimentales) mostrados en el capítulo 7, lo cual validaría en gran medida el modelo de simulación empleado y justificaría su uso como herramienta de análisis complementaría en futuras investigaciones.
- **Post-procesado:** En este segundo caso se han estudiado, de manera teórica, los perfiles de temperatura $-T(x,y,z,t)-$ en el interior de una espuma de aluminio cuando se la somete a un enfriamiento rápido desde alta temperatura ($\sim 530^{\circ}\text{C}$; por debajo de la temperatura de fusión de la aleación considerada) hasta temperatura ambiente. Se trata por tanto de un proceso similar al que sucede cuando en un tratamiento térmico se sumerge una pieza caliente en agua (proceso también conocido como *quenching*). El conocimiento de estos perfiles de temperatura, y sobretodo de los ritmos de enfriamiento $-\partial_t T-$, es de vital importancia en procesos de mejora de la respuesta mecánica de la espuma como son los tratamientos térmicos, en los que se necesita una cierta velocidad mínima de enfriamiento durante la etapa de *quenching*. El artículo muestra además una comparativa entre las predicciones realizadas y medidas experimentales (perfiles de microdureza) realizadas sobre muestras de espuma de aluminio sometidas al mismo ciclo térmico. Los resultados mostrados se relacionan además con el otro artículo, publicado en la revista **Metals** (Vol. 2, 2012), que se adjunta en la siguiente sección.
- **Aplicación:** Se ha evaluado teóricamente la respuesta térmica de un panel de espuma de aluminio cuando es expuesto en una de sus caras a unas condiciones de contorno similares a las presentes en un incendio (aire a unos 725°C) y en la otra a aire a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Para ello se ha calculado la evolución de la temperatura de ambos lados (el expuesto al fuego y el lado ‘frío’) en función del tiempo para paneles de distinta densidad y espesor. Los resultados muestran que, en ciertos casos, los paneles de espuma podrían actuar como una excelente barrera anti-incendios ya que son capaces de retrasar hasta en más de media hora el que se alcance del estado estacionario. Se ha observado además que en los paneles de espuma, la temperatura se mantendría incluso por debajo del punto de fusión, lo cual les conferiría un plus de resistencia o aislamiento, ya que podrían evitar que las llamas se propagasen al lado opuesto del panel.



DOI: 10.1002/adem.200900140

Heat Transport in Closed Cell Aluminum Foams: Application Notes**

By Jaime Lázaro*, Javier Escudero, Eusebio Solórzano, Miguel A. Rodríguez-Pérez and José A. de Saja

The present work addresses some of the possibilities that offer a proper knowledge of the heat transport properties of closed cell aluminum foams to provide a better understanding of some temperature-related phenomena. The heat transport equations have been solved, using the Finite Element Method, for three different cases, representative of the three stages of material's life: the production process (solidification of the molten foam), the post-production (water quenching as a part of a heat treatment) and the applications (fire barriers). To solve the equations it has been necessary to use the models to predict the thermal properties of metal foams. For the first case, the influence of relative density and melting range of the alloy on the temperature distribution during cooling, under different external conditions, in a molten foam has been studied for five Al based alloy foams. In the second case, the limits, sample size, and relative density, of applicability of a successful heat treatment in aluminum foams have been obtained and the results compared with experimental measurements. Finally, the temperature evolution of an aluminum foam panel exposed to fire conditions on one face has been obtained as a function of thickness and relative density.

The characterization of the physical properties of new materials is the key to better understand them. Nevertheless, the last objective is not the characterization itself but achieving a further knowledge of the laying mechanisms with the objective of predicting the physical response under different conditions.

It is far known the potential of aluminum foams as a new multifunctional material and, as a consequence, in the last 15 years an intensive scientific study of this type of materials has been carried out.^[1,2] More specifically, the thermal conductivity of aluminum foams has been considered^[3,4,5]

in depth achieving a relative good knowledge on this property. Some of the last works published^[6] point to the existence of a unique model for different kind of metal foams that gives good predictions in practically the full density range. The model establishes a simple relation between the relative density (ρ_r) and the thermal conductivity of the solid phase k_s to predict the thermal conductivity of the foams (k) as:

$$k = k_s \rho_r^{1.55} \quad (1)$$

Although the metal foam is a discontinuous material, it has been observed that in the meso-scale the density distribution can be expressed in an accurate way by means of a continuous function versus position.^[7] Assuming the validity of this concept, which correlates local values of density and thermal conductivity, it is possible to analyze the thermal behavior of such discontinuous materials by using a continuous model.

This work tries to show the utility of applying the previous knowledge to predict the temperature distribution and its effects in three different cases, each of them representative of the three stages of the material's life (production, post-production, and applications), as it is summarized in Table 1.

Taking into account the difficulty of obtaining experimental accurate results in most of the mentioned situations, virtual experiments have been performed by using a Finite Element Modeling software (FEM) analyzing the effect of the extensive and intensive variables. Nevertheless, in part of the analyzed situations, these virtual experiments have been verified by experimental temperature acquisitions.

FEM Modeling

Exact solutions for a heat transfer problem can be obtained in the ideal case of using constant values of the thermal parameters and simple geometries. However, when the problem becomes nonlinear (i.e. parameters with dependence on temperature) or a complex structure is studied numerical methods are required.

There are many numerical methods to solve the problem but one of the most widely used nowadays, due to its simplicity and good results, is the Finite Element Method (FEM). It is based on transforming a system with infinite degrees of freedom into a problem with a finite number of them. It is carried out by a division of the domain, where the physical equations have to be solved, into a finite number of subdomains known as "finite elements". Therefore, the domain is represented by a set of points called "nodes"

[*] J. Lázaro, J. Escudero, Dr. E. Solórzano, Prof. M. A. Rodríguez-Pérez, Prof. J. A. de Saja
Cellular Materials Group (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid
47011 Valladolid, Spain
E-mail: jlazaro@fmc.uva.es

[**] Acknowledgements, Financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Education (MAT-2006-11614-C03-01), the Junta of Castile and Leon (VA047A07 and Excellence GroupGR39) and FEDER program is gratefully acknowledged.



Table 1. Summary of the motivations and the objectives of this investigation

Case	Interest	Objectives
Foam Solidification	<ul style="list-style-type: none"> – Microstructure: cooling dependence – Cellular structure: Cracks during solidification [8]. 	<ul style="list-style-type: none"> – To estimate the temperature inhomogeneities during cooling and solidification as a function of density, alloy composition and cooling conditions.
Water quenching	<ul style="list-style-type: none"> – Thermal conductivity of foams is much lower than solids. – Thermal treatments require high cooling rates. 	<ul style="list-style-type: none"> – To determine the limits (density and sample size) for a successful thermal treatments in aluminum foams. – To relate the cooling rate in each point inside the foam with the local mechanical properties (microhardness).
Fire barrier	<ul style="list-style-type: none"> – Good behaviour of foam panels under fire conditions. – Thermal insulation capability of aluminium foams. 	<ul style="list-style-type: none"> – To predict the temperature evolution of a foam panel exposed to fire conditions. – To obtain the temperature difference from both sides of the panel as a function of the thickness and relative density.

(the vertices of each subdomain) and the equations are solved, in a discrete way, over them. Finally, the solution to a given point is obtained by interpolation of the solutions obtained for the neighboring nodes.

Geometries Selected and Boundary Conditions

For cylindrical samples and assuming axial symmetry the study of the 3D real structures can be reduced to a 2D section as it has been done for the first two cases (Fig. 1).

In the study about solidification (Fig. 1a) of a cylindrical sample, of the same height and diameter ($H = D = 50$ mm), is simulated to be cooled down from inside a stainless steel mould of 2.5 mm (similar to real laboratory conditions) from 1100 K to ambient temperatures assuming different cooling conditions.

For the water quenching study (Fig. 1b) a bigger cylindrical foam ($H = D = 70$ mm) at 800 K is suddenly introduced in water at 300 K (water quenching).

In the last case, which analyses the fire response of the foam (Fig. 1c), a foam panel of thickness “d” and initial temperature $T_0 = 300$ K, is exposed to fire conditions (i.e. the air in contact with one of the faces is at fire temperature, $T_F \sim 1000$ K). The heat is conducted perpendicularly across the wall, so it can be consider as a 1D problem.

Mathematical Model

Heat transport in closed cell aluminum foams is dominated by solid conduction at conventional temperatures. Contribution of convection and radiation is low even at very high temperatures.^[9] Therefore, the effect of these last mechanisms is not considered within the effective thermal conductivity (scaled with density as shown in Eq. 1). Thus, the process is governed by:

$$\nabla(k\nabla T) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2}$$

Where k , ρ , and C_p denote the thermal conductivity, the density, and the specific heat of the foam respectively and T the temperature inside the sample. These three magnitudes are intrinsic to the material and do not depend on the external conditions.

The normal heat transfer from the sample’s surface (denoted by \vec{n} in Eq. 3) to the environment, at temperature T_{ext} , is due to combination of different mechanisms, which are assumed to be represented by a heat transfer coefficient h .^[10] This coefficient depends on the external fluid conditions, as it shown in the following expression:

$$\vec{n}(k\nabla T) = h(T_{ext} - T) \tag{3}$$

Therefore these four parameters (k , ρ , C_p , and h) present in the equations determinate the temperature evolution in the material, so they were analyzed and modeled properly in order to obtain realistic results. In next section we will discriminate between the materials properties, named intrinsic properties, and those that are not associated with the material but related to the cooling conditions (extrinsic).

Modeling of Thermal Properties

Intrinsic Properties (ρ , k , C_p)

As it is known, aluminum foams present density gradients^[6] and therefore depending on the position inside the foam its properties will present different values. Nevertheless for representing a certain property, it is not necessary to use a complex and discontinuous models. In previous works

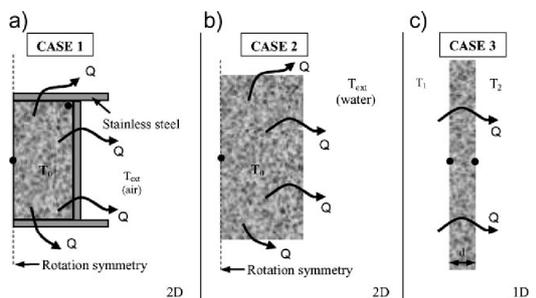


Fig. 1. Three cases studied. (a) solidification, (b) water quenching, (c) fire barriers (• denotes the areas of the sample studied in each case).



density distributions (local values of the relative density, ρ_r), have been calculated for metal foams of different porosities and sizes by means of helical tomography and later image analysis.^[6,7] Due to the mesoscale continuity found in these analyses we can fit these results to an appropriate analytical function. This procedure allows representing a clearly discontinuous material by a continuous density function, $\rho(x,y,z)$, with accuracy and also reducing the computational costs.

As it has been mentioned in the introduction, an empirical model (Eq. 1), which relates local/bulk values of thermal conductivity with local/bulk density, has been proved in previous investigations.^[6] Then the thermal conductivity inside the foam can also be expressed by a continuous function $k(x,y,z)$. On the other hand, the specific heat of a foam can be considered the same as the specific heat of the solid metal as it has been demonstrated in ref. [7]

In the particular case of a cylindrical shape (cases 1 and 2 presented in this work) it was found that a function $\rho(r, z)$, with cylindrical symmetry, can describe the density distribution in an accurate way. Though the scale relation (Eq. 1) the thermal conductivity was also modeled, in these two cases, as a continuous function with cylindrical symmetry. In the last case studied (foam panel as fire barrier) constant average values were considered for the three magnitudes (ρ, k, C_p).

The variation with temperature of the thermal properties of aluminum alloys (k, C_p) does not exceed a value of 10% within the liquid phase and is less than 20% between room temperature and melting temperature, whereas the variation between solid and liquid phase can exceed 50% in some cases. Therefore, the dependence on temperature was only considered in the phase transition, which only took place in case 1. For the other two cases, where no phase transition was present, the value of the properties were assumed to be constant and equal to the value of solid phase at room temperature.

Regarding the density, ρ , again only during the phase change a significant density variation is found (applicable only in case 1). Thus, density change during the solid to liquid transition has been modeled using accurate experimental data obtained by Magnusson and Arnberg for various aluminum alloys.^[11] As there is no data in the bibliography about the value of the thermal conductivity during the phase transition,

it has been estimated considering the mixture's rule based on the solid and liquid volume fractions along the phase transition zone in the Al-Si phase diagram.

Finally, to take into account the solidification latent heat (only case 1) a pulse function ranging from solidus to liquidus temperature, and whose integration gives the heat of fusion of the alloy, is considered in the specific heat expression $C_{PL}(T)$ (Eq. 4). Therefore, for a given value of the latent heat—actually not significantly different for the studied alloys, the wider is the melting range the lower is the peak value of the pulse—and vice versa. Then, different heat release rates will be found for similar cooling velocities if solidification interval is different.

$$\int_{T_s}^{T_L} C_{PL}(T) = L_f \tag{4}$$

Extrinsic Properties (h)

For the first case, four realistic values of this parameter have been introduced in the simulations: 15, 30, 60, and 120 W m⁻² K⁻¹. These values are representative of different cooling conditions, from natural convection (15 W m⁻² K⁻¹) to high forced convection blowing the samples with air (120 W m⁻² K⁻¹).^[12]

In case 2, due to the high variation of heat transfer coefficient value under water cooling conditions (10²–10⁴ W m⁻² K⁻¹), and in order to apply realistic conditions in the simulations performed, some real experiments were carried out. In these experiments, the temperature in the center of the samples was measured during the water quenching and then the Inverse Heat Conduction Problem (IHCP)^[13] was solved, obtaining an average value for h of 1200 W m⁻² K⁻¹.

For the last case, it was assumed this parameter to vary from 10 to 90 W m⁻² K⁻¹ in the range of 300–1000 K, as done by other authors.^[14]

Table 2 summarizes the conditions applied and the way in each property has been modeled for the three analyzed cases examples.

Case 1: Temperature Evolution During Cooling after the Foaming Process

Foams can be considered, at a first approach, as insulators compared to the solid materials from which they are made.

Table 2. Modeling of the thermal properties of the foam in each case

	Density	Thermal conductivity	Specific heat	Heat transfer coefficient
Solidification during foaming	A → $\rho(r, z)$ B → $\rho(r, z, T)$	A → $k(r, z)$ B → $k(r, z, T)$	A → $C_p = \text{constant}$ B → $C_p = C_{PL}(T)$ $\int_{T_s}^{T_L} C_{PL}(T) = L_f$	$h = 15, 30, 60, 120 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Water quenching	$\rho(r, z)$	$k(r, z)$	$C_p = \text{constant}$	$h = 1200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (exp. + IHCP)
Fire barrier	$\rho = \text{constant}$	$k = \text{constant}$	$C_p = \text{constant}$	$h \in [30, 90] \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

(A) Evolution during liquid and solid phase; (B) during phase transition.

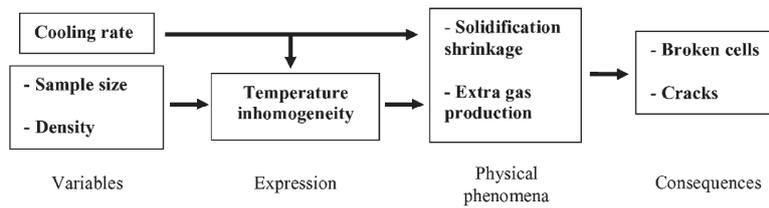


Fig. 2. Diagram showing some of the variables involucrate in the final structure of the foam.

Therefore, very significant temperature gradients are expected if cooling is relatively fast. Foam size and density as well as cooling rates are probably the most important factors that may affect the temperature distribution. In addition the melting range (ΔT_{L-S}) could be another factor that may affect since the way that latent heat is released during the phase transition is different for the studied alloys (but its absolute value does not change significantly for the alloys studied in this work, $L_f = 330 \text{ KJ Kg}^{-1}$).

Using the method previously described the solidification front was predicted and therefore the time needed to fully solidify the foam accurately estimated. Nevertheless, the interest is not the temperature itself but the effect of *temperature inhomogeneities* and *cooling velocities* on foam structure and microstructure. It is known that temperature *inhomogeneities* and cooling velocities may affect the final cellular structure in the solid state (i.e. causing cell wall ruptures and hairline cracks).^[8] It is expected that these cracks are formed near the solidification temperature, when viscosity is high enough to make them stable and foam can hardly re-arrange its structure. The mechanisms that produce these ruptures are still unclear but they seem to be triggered, on one hand, by the *solidification shrinkage* (a high volume reduction up to 9% during solidification typical of most aluminum alloys) and, on the other hand, by the *extra gas production* during solidification since it has been reported an appreciable foam expansion sensible to cooling rates and alloys melting range.^[15] It can be imagined that the combination of solid volume reduction and foam expansion during solidification may cause important damage to the foam structure and

therefore a knowledge of foam temperature and cooling velocities may provide important information. Figure 2 shows a schematic diagram summarizing those variables and mechanisms influencing on these not well-known cellular defects.

The obtained results are focused on the temperature inhomogeneities by comparing external and

internal temperatures as shown in Figure 3. The effect of the melting range (ΔT_{L-S}) has been studied using five Al-based alloys (Al, AlSi3, AlSi6, AlSi9, and AlSi12) with values ΔT_{L-S} equal to 0, 69, 55, 31 and 9 K respectively.^[11] An average density of $\rho_f = 0.17$ was chosen although other densities have been studied.

Figure 3a shows the temperature evolution in the center and the surface of the AlSi9 foam in a cooling process produced by free convection in air at room temperature ($h = 30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$). Under the specified foaming conditions, the foam surface solidifies first and a high temperature difference from the external to the internal parts is detected. In Figure 3b, the temperature difference versus time is showed. At short times the whole sample is in the liquid state and the difference in temperature grows up and tends to a constant value. Then $\sim 100 \text{ s}$ after the cooling started (in this particular case) the solidification starts at the surface while the center is still in liquid state. Due to this, there is a decrease on the difference of temperature, from center to surface, until the solidification front reaches the centre of the sample. When the surface has solidified, it continues cooling in solid state while the centre temperature stay on a nearly constant value during solidification and therefore the temperature difference increases again. Its maximum value, denoted as ΔT_{max} in Figure 3b, is reached during the end of solidification of the centre where the effect of latent heat is more significant because the surrounding of this point acts as a thermal barrier and therefore its temperature varies slower than on the surface. In this particular case a maximum temperature difference of 100 K is obtained for the points observed.

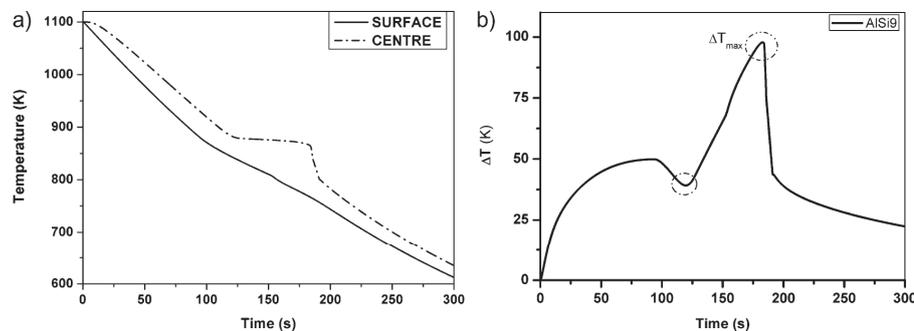


Fig. 3. AlSi9 foam. $H = D = 50 \text{ mm}$, $h = 30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (a) Temperature evolution of the centre and surface. (b) Difference in temperature (centre-surface).

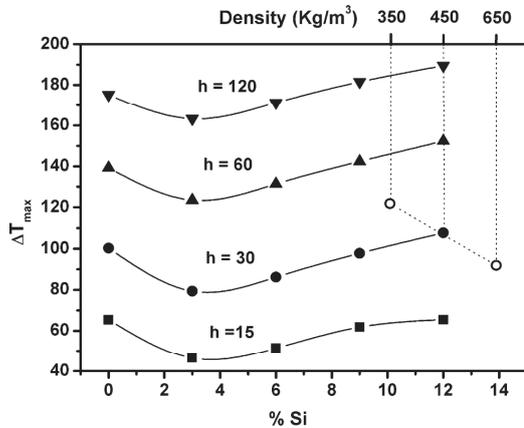


Fig. 4. ΔT_{max} as a function of silicon content and cooling conditions.

The value of the maximum difference in temperature for each alloy under different cooling conditions (represented by four values of the heat transfer coefficient, expressed in $W\ m^{-2}\ K^{-1}$) is presented in Figure 4.

A clear dependence on ΔT_{L-S} is observed in Figure 4. The phase diagram for AlSi alloys shows a maximum temperature difference between liquidus and solidus for a 2% silicon concentration. This value is in concordance with the lowest value found for ΔT_{max} , which corresponds to AlSi3. Then, we can infer that the higher is ΔT_{L-S} the lower is ΔT_{max} , mainly due to a more gradual releasing of latent heat.

It is well known that a fast cooling reduces the solidification time which prevents from coalescence and drainage.^[16] However, ΔT_{max} increases (Fig. 4) and then other phenomenon such as cell wall rupture, due to the combination of extra gas release and solidification shrinkage could take place. This effect is more than significant and, in some cases, cell wall rupture gives as a result higher than 95% pore connectivity in PM foams.^[17]

It is important to mention that metallic microstructure is expected to be finer for higher cooling rates. Then later

mechanical properties will be a compromise between material matrix microstructure and cellular structure.

The effect of different relative densities ($0.13\ (350\ kg\ m^{-3})$, $0.17\ (450\ kg\ m^{-3})$, and $0.24\ (650\ kg\ m^{-3})$) has been tested for AlSi12 alloy. Figure 4 shows that ΔT_{max} increases for lower densities, probably because of the lower value of the thermal conductivity.

Case 2: Applicability of Heat Thermal Treatments to Metal Foams

Some aluminum alloys can be hardened by means of heat treatments. T6 Heat Treatment is one of the most effective thermal treatments to improve the mechanical properties of aluminum pieces (increasing the strength as much as 30%).

It consists in three stages. In the first one, the alloy is heated to a high temperature ($800\text{--}820\ K$), below the melting point, for 2 h. Then the sample is cooled rapidly by water quenching. In the last stage – aging – the sample is heated to $\sim 450\ K$ for 9 h and then exposed to air cooling.

It is known that there is a need of extremely high cooling velocities during the quenching to achieve the T6 state ($>33\ K\ s^{-1}$ within the $675\text{--}565\ K$ range for the 6061 Alloy).^[18] As foams present a low thermal conductivity compared to the solid, it is expected the existence of a limit to achieve high cooling rates in the whole piece. Sample size, shape, and density are expected to be the most influencing factors.

In order to reproduce the exact cooling of the samples under study, real water quenching on 6061 aluminum alloy foam samples were carried out. They were subjected to heat treatment and the temperature at its center was measured throughout the process. Then, solving the IHCP,^[13] realistic values of the heat transfer coefficient were obtained. An average value of $h = 1200\ W\ m^{-2}\ K^{-1}$ was found for the selected sample size (70 mm), when it is quenched from $800\ K$.^[7] This value was used to calculate the cooling rate, from 675 to $565\ K$, in different positions as shown in Figure 5. The results for the simulated cooling rates together with the experimental microhardness values are shown in Figure 5.

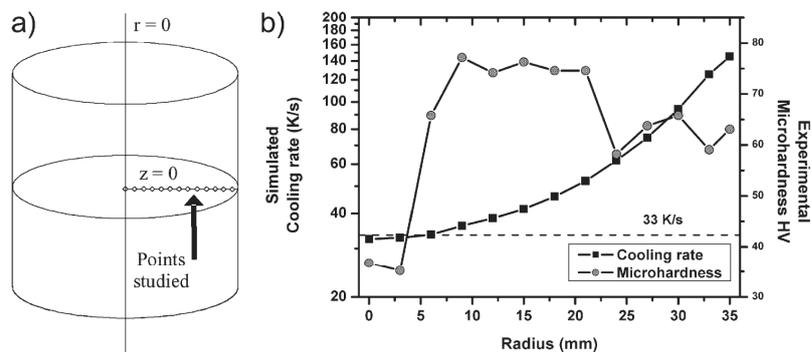


Fig. 5. (a) Analyzed positions in the sample (b) Simulated cooling rates and real microhardness results for the sample treated.



It can be observed that critical cooling rate (33 K s^{-1} within the 675–565 K range) is not achieved for distances from the center less than about 5 mm. This finding is consistent with microhardness measurements conducted on thermal treated samples. A sharp variation of this property was detected at the same distance (5 mm) from the center of the sample^[7] However, the real effect in macromechanical behavior should not be very significant because the treatment was successful in more than 95% of the sample volume.

Case 3: The use of Metal Foams as Fire Barriers

The exceptional behavior of closed cell aluminum foams as fire barriers is known. While a solid aluminum panel melts, when it is exposed to fire conditions the metal foam panel can maintain the solid state for a longer time. It is suggested that the formation of oxide layers could be responsible for the structural fire resistance.^[9]

The lower thermal diffusivity of metal foams could also slow down the warming (to the unexposed surface) and in some cases could prevent the sample to reach the melting temperature at least in most parts of the structure. This effect was analyzed in this case, simulating the temperature evolution of different foam panels when one of their faces is exposed to fire conditions.

The difference of temperature from the exposed to the unexposed surface (ΔT_{12} , Fig. 1–c) has been obtained for various values of the panel's thickness (ranging from 1 to 10 cm) and also for different relative densities (0.1, 0.15, 0.2, and 0.25). Figure 6 shows the evolution with time of the temperature drop between both faces of an AlSi10 foam panel, different densities and panel thicknesses are included.

For shorter times, the temperature difference increases rapidly due to exposure to fire conditions on one side. This increase is more pronounced with increasing the panel thickness.

As it was expected, the time to reach the stationary state, and its value, increases with the thickness of the panel. It varies from 5 min, for $d = 2 \text{ cm}$, to $\sim 40 \text{ min}$. for the thickest wall considered (8 cm).

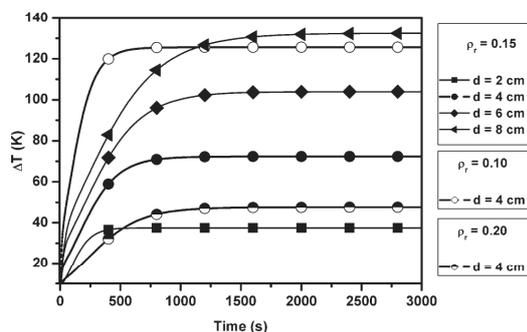


Fig. 6. Evolution of the temperature difference between the faces of the panel for some of the analyzed cases.

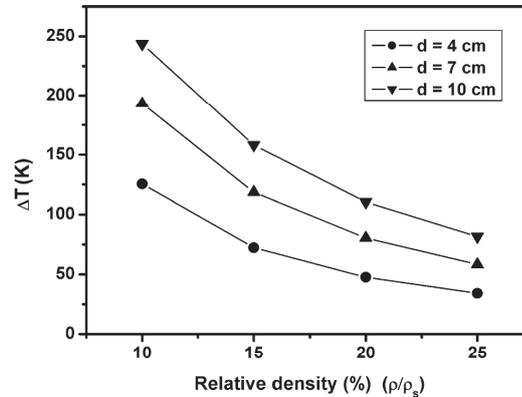


Fig. 7. Temperature difference from hot to cold face of the foam panel.

It can also be observed the evolution for the case of $d = 4 \text{ cm}$ when the density of the panel is changed ($\rho_r = 0.1, 0.2$). In this case the stationary value is reached first for low densities but the drop of temperature is greater for this material, highlighting the insulating behavior of lower density materials.

The stationary values are shown in Figure 7 for various thicknesses and relative densities.

Temperature drop clearly increases with the thickness, but even for the most extreme case analyzed ($d = 10 \text{ cm}$ and $\rho_r = 0.1$) the maximum temperature reached, on the surface exposed to fire, was 820 K, below the solidus temperature of the alloy (846 K).

The effect of relative density is detected on a decrease of ΔT as ρ_r increases because of the higher values of the thermal conductivity which tends to reduce the thermal in-homogeneities inside the wall.

Conclusions

The benefit of using a continuous analytical model to predict the thermal response of aluminum foams, in three representative cases of the stages of the material's life, has been demonstrated. The precision of the approach used has been proved by comparison with experimental results.

For the different cases under study we can highlight that:

There is a significant influence of the melting range of the alloy on the temperature distribution during the fabrication process. We can state that the higher the melting range is, the lower is the temperature difference within the sample regions and vice versa.

A limitation in sample size and relative density has been found when applying a heat treatment to aluminum foams. Large and/or low density samples would not improved their macromechanical properties because the treatment only affects the external parts.

Finally, the behavior of aluminum foams as fire barriers has been analyzed. It could take up to 40 min, in the most favorable case, to reach the stationary state, and even at this



moment the maximum temperature inside the foam (surface exposed to fire) is below the solidus temperature of the alloy.

Received: May 15, 2009
Final Version: June 4, 2009

-
- [1] J. Gibson, *Cellular solids*, Cambridge U. Press, **1999**.
- [2] M. Ashby, *Metal Foams: A Design Guide Butterworth-Heinemann* **2000**.
- [3] E. Solórzano, J. A. Reglero, M. A. Rodríguez Pérez, D. Lehmhus, M. Wichmann, J. A. de Saja, *J. Heat Mass Tran.* **2008**, *51*, 6259.
- [4] E. Solórzano, M. Hirschmann, M. A. Rodríguez-Perez, J. A. de Saja, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3960.
- [5] E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Perez, J. A. de Saja, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 596.
- [6] E. Solórzano, M. A. Rodríguez Pérez, J. A. Reglero, J. A. de Saja, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2557.
- [7] E. Solórzano, J. Escudero, J. Lázaro, M. A. Rodríguez-Perez, J. A. De Saja, *Proc. 5th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams Montreal* **2007**, 75.
- [8] E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Perez, F. Gracia-Moreno, J. Banhart, N. Babcsán, *Proc. 5th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams* **2007**.
- [9] T. J. Lu, C. Chen, *Acta Mater.* **1999**, *47*, 1469.
- [10] J. P. Holman, *Heat Transfer, SI Metric edn*, McGraw-Hill, New York **1989**.
- [11] T. Magnusson, L. Arnberg, *Metall. Mater. Trans. A* **2001**, *32*, 2605.
- [12] W. P. Ma, S. C. Tzeng, *Energ. Convers Manage.* **2007**, *48*, 1021.
- [13] H. T. Chen, X. Y. Wu, *Int. J. Numer. Methods Eng.* **2008**, *73*, 107.
- [14] T. Z. Harmathy, *Fire Safety Design and Concrete*, Longman, Harlow, U.K **1993**.
- [15] M. Mukherjee, F. Garcia-Moreno, J. Banhart, 3rd. *International Conference on Solidification Science and Processing Jaipur* **2006**.
- [16] S. J. Cox, G. Bradley, D. Weaire, *Euro. J. Phys: Appl. Physics* **2001**, *14*, 87.
- [17] A. Elmouataouakkil, L. Salvo, E. Maire, G. Peix, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, *4*(10), 803.
- [18] D. Lehmhus, J. Banhart, *Mater. Sci. Eng.* **2003**, *98*, 110.
-



8.2.2 Límites de aplicabilidad de tratamientos térmicos en espumas

En el capítulo anterior se ha visto como existen principalmente dos estrategias de mejora de las propiedades mecánicas de las espumas de aluminio. Por un lado, se puede intentar lograr obtener una estructura celular más homogénea (por ejemplo reduciendo el drenaje o el tamaño de celda) y con menos defectos en las paredes celulares (menos interconexiones). La otra estrategia consistiría en modificar la matriz metálica. Obviamente, partiendo de la espuma sólida, como es el caso de los estudios presentados en este capítulo, la única opción posible pasa por la modificación de la matriz metálica.

Con relación a esta posibilidad, son varios los estudios previos (ver referencias del artículo adjunto) que ya han demostrado que se puede mejorar la respuesta mecánica de las espumas de aluminio, aunque obviamente, tan solo en el caso de que la matriz sea de una aleación tratable térmicamente y el tratamiento se realice adecuadamente.

Sin embargo, estos trabajos previos se han centrado principalmente en la evaluación de las mejoras desde un punto de vista macroscópico (a través de diagramas de esfuerzo–deformación), por lo que apenas aportan información acerca de los cambios locales en la microestructura. De igual modo, tampoco se encuentran estudios que evalúen la influencia del tamaño y/o la densidad de la espuma sobre la efectividad de los tratamientos; ni siquiera acerca del posible efecto de la típica distribución inhomogénea del material dentro de este tipo de muestras. En ese sentido, teniendo en cuenta la baja conductividad térmica del material espumado (en comparación con el sólido), y dados los requerimientos de los tratamientos térmicos más efectivos (normalmente alcanzar unas altas velocidades de enfriamiento), es de esperar que las espumas presenten unos límites de aplicabilidad muy distintos a los ya conocidos para los materiales sólidos de la misma aleación.

Para abordar esta cuestión, se ha decidido evaluar la efectividad de un conocido tratamiento térmico de endurecimiento sobre un grupo de espumas de distintos tamaños y densidades. El estudio se ha llevado a cabo combinando resultados teóricos (obtenidos mediante simulación) y experimentales (realizando registros de temperatura in-situ durante los tratamientos térmicos reales). Además en el estudio se estiman los cambios producidos por el tratamiento a nivel local, a través de medidas de microdureza (Vickers) sobre la matriz metálica.

Los resultados de esta investigación fueron publicados en 2012 en la revista **Metals** (Vol. 2, Issue 4, pp. 508–528) bajo el título “*Applicability of Solid Solution Heat Treatments to Aluminum Foams*”. Entre las principales aportaciones de la publicación cabe destacar la elaboración de un mapa de predicción de velocidades críticas de enfriamiento (en el centro de la pieza) en función del tamaño y la densidad de la espuma. Para ello se ha hecho uso de la



metodología y el modelizado (FEM) desarrollados para el segundo de los casos estudiados en el artículo de la sección previa (“*Heat Transport in Closed Cell Aluminum Foams: Application Notes*”). Este tipo de mapas permiten conocer, dado un tamaño de muestra fijo, la densidad mínima que debe tener la espuma fabricada para que el tratamiento térmico empleado llegue a ser efectivo en la totalidad de la pieza y que no queden zonas en el interior que no sufran la mejora en la microestructura (zonas que posteriormente actuarían como puntos ‘débiles’ ante un eventual esfuerzo mecánico externo).

A la vista de la concordancia encontrada entre las predicciones teóricas y los datos experimentales, se podría concluir que el modelizado y la metodología de análisis FEM utilizados conforman una estrategia alternativa de análisis válida y bastante precisa. Por tanto, podría utilizarse como herramienta complementaria en futuras investigaciones para evaluar y/o predecir el comportamiento térmico de, en principio, cualquier tipo de espuma metálica independientemente de su geometría externa y su estructura interna (densidad).



Metals **2012**, *2*, 508-528; doi:10.3390/met2040508

OPEN ACCESS

metals

ISSN 2075-4701

www.mdpi.com/journal/metals/

Article

Applicability of Solid Solution Heat Treatments to Aluminum Foams

Jaime Lázaro *, Eusebio Solórzano, Javier Escudero, Jose Antonio de Saja and Miguel Ángel Rodríguez-Pérez

CellMat Laboratory, Faculty of Science, University of Valladolid, Paseo de Belén 7, Valladolid 47011, Spain; E-Mails: esolo@fmc.uva.es (E.S.); jabo@fmc.uva.es (J.E.); sajasaez@fmc.uva.es (J.A.S.); marrod@fmc.uva.es (M.A.R.-P.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: jlazaro@fmc.uva.es; Tel.: +34-98342-3572; Fax: +34-98342-3192.

Received: 27 November 2012; in revised form: 8 December 2012 / Accepted: 11 December 2012 / Published: 14 December 2012

Abstract: Present research work evaluates the influence of both density and size on the treatability of Aluminum-based (6000 series) foam-parts subjected to a typical solid solution heat treatment (water quenching). The results are compared with those obtained for the bulk alloy, evaluating the fulfilment of cooling requirements. Density of the foams was modeled by tomography analysis and the thermal properties calculated, based on validated density-scaled models. With this basis, cooling velocity maps during water quenching were predicted by finite element modeling (FEM) in which boundary conditions were obtained by solving the inverse heat conduction problem. Simulations under such conditions have been validated experimentally. Obtained results address incomplete matrix hardening for foam-parts bigger than 70 mm in diameter with a density below 650 kg/m³. An excellent agreement has been found in between the predicted cooling maps and final measured microhardness profiles.

Keywords: aluminum foam; heat treatment; tomography analysis; finite elements modeling; hardening



1. Introduction

Aluminum foams are materials with potential technological relevance since they offer a unique combination of properties. They are lightweight materials with excellent dampening and crash-absorption response, good fire and chemical resistance, high electromagnetic shielding and interesting density-tailored thermal, electrical and mechanical properties [1]. Nevertheless, they also present several drawbacks such as the high processing costs and the poor control of the final structure derived from a foaming process not completely reproducible [2].

Among the existing production methods, the powder metallurgical (PM) route has focused significant attention from scientists and engineers. The remarkable difference compared to the other routes is the possibility of obtaining a foam-part with the required final shape, suppressing secondary steps. Moreover, the external dense skin gives this material a solid appearance and acceptable outward quality [3,4]. On the other hand, similar to other routes, the cellular structure of these foams is not as perfect and reproducible as desired. Defects such as cracks in cell walls, missing cell edges, coarsened pores, irregular cell morphology and a non-homogeneous density distribution are frequently found in most foams produced [5,6]. As a consequence, the derived mechanical properties are not as high as those predicted by the theoretical models established in previous investigations [7,8].

Different strategies to remedy the current situation have been suggested. The use of foams as cores in metallic sandwiches [9,10] and the use of net-shape stainless steel reinforcements can increase the mechanical response in bending/tension [11], as well as in compression [12]. However, the inconveniences of these approaches are the weight payload and the extra manufacturing costs. Alternatively, the modification of the aluminum microstructure by means of “smart” alloying may produce benefits both in the cellular structure and microstructure [13].

Lastly, the modification of the foam matrix microstructure by means of a heat treatment has also been considered in different studies with good results [14–16]. Most of these studies focused their attention on AlMgSi type alloys (6000 series), since these are widely used in automobile, aircraft and food industries due to their medium strength, good corrosion resistance, reasonable weldability and moderate cost [17]. Other authors have evaluated heat treatment in 7000 and 2000 series, containing respectively Zn and Cu as the main alloying elements [14,15]. Solid Solution Heat Treatment (SSHT) was selected in most of these cases. SSHT consists of three different steps: solid solution at high temperature, quenching and ageing. Among these steps, the cooling rate reached during quenching is the most important parameter since there is a minimum value needed to obtain a successful treatment.

The optimum parameters for thermal treatments are well established in solid alloys but, according to previous results [16], the heterogeneity of foams, together with their reduced thermal conductivity, may cause undesired cooling rate gradients within the cross section of the sample (from the rather dense skin to the low density center). Therefore, it is not obvious that, for a similar sample size, the cooling requirements that are satisfactory for the dense solid are also successful for the foamed material. The mentioned previous studies [14–16] on this subject were not focused on the discussion of the applicability—in terms of size or density limitations—of the known treatments on foams but on their effectiveness on the basis of compression, tension or fatigue tests. Thereby only global effect, measured as a change of the macroscopic properties, could be estimated, while the real changes



produced in the local microstructure and the effect of the heterogeneous structure of foams have not been analyzed in detail yet.

Bearing the previous ideas in mind, this paper aims to investigate the influence of bulk density, density distribution and sample size of a 6000-series collection of foams on the applicability of a solid solution heat treatment, and particularly the water quenching step. Among the novelties presented in this work we can mention the use of X-ray tomography to study the density distribution, the high-speed registration of the temperature during the water quenching process in different points, the inclusion of experimentally validated finite elements modeling (FEM)—to predict the cooling behavior in the whole foam and to extend the results to other densities, sample size, *etc.*, and the utilization of Vickers microhardness testing to check the local effectiveness of the treatment comparing the results with those obtained from simulation.

The methodology and results presented in the paper are useful resources for the design of a successful SSHT on real Al-foamed parts in which size and density distribution are the key variables.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of Aluminum Foams

A hardenable alloy of 6000 series, with a composition similar to AA6061 was selected for this study. Specific composition of the AA6061 includes small amounts of secondary alloying elements such as Cr and Cu. Cr is believed to influence ductility but usually not strength, most significantly in alloys containing excess silicon [18], so limited effects may be expected from its absence. On the other hand, the presence of Cu normally takes a prominent role, leading to an increase in the strength for the T6 or T7 states, but at the cost of higher quench sensitivity requirements around 100 K/s for AA6061 [17]. These effects together with the consideration of low corrosion resistance have led to the selection of an alloy without any Cr or Cu content. According to this, extruded precursor material, prepared by the Conform method (Alulight Company, Ranshofen, Austria) and with the composition Al-1Mg-0.6Si (+0.4% wt of TiH₂), has been used to produce the aluminum foams. The required cooling rate for this alloy is lower than 100 K/s as will be discussed in the next section.

The PM route allows producing foams with rather complex geometry, large size and in a wide range of densities. Nevertheless, in our study a simple cylindrical geometry, with diameter/height ratio of 1, was selected as the most suitable. With this geometry, and assuming axial symmetry, the density can be described by only two coordinates $\rho(r,z)$, z representing the height and r the radius. The selection of a cylinder of aspect ratio 1 promotes a more homogeneous temperature distribution in the heating and cooling stages, both during foaming as well as during the thermal treatment process. The methodology presented in this paper could be easily extended to other alloys and/or geometries.

Foam specimens were produced from pieces of extruded profiles. The foaming process was carried out in cylindrical stainless steels molds in a pre-heated furnace at 750 °C for roughly 8–13 min. The precursor mass was selected according to the volume and the desired final density of the corresponding foam. The expansion behavior of this particular precursor material had been studied previously [19]. Table 1 summarizes the list of foams produced. An average density of approximately 650 kg/m³ was chosen for studying the size effect. The influence of density was evaluated on the smallest samples



(40 mm) over a wide density range (from 420 kg/m³ to 1200 kg/m³). In addition, a group of solid cylinders, of the same alloy and sizes as the foams, were also included in this study. The advantage of working with solid samples is that the thermal properties (density, conductivity, specific heat) are constant inside the sample. Therefore they were used to optimize/verify the FEM model.

Table 1. Densities and sizes of the samples used in this investigation.

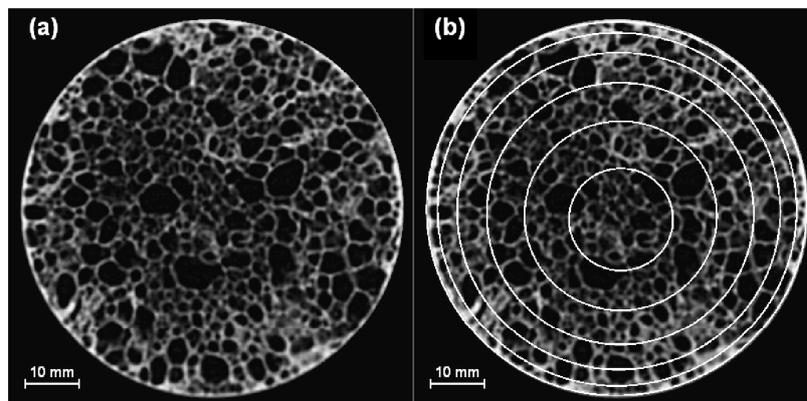
Diameter/Height (mm/mm)	Foams Density (kg·m ⁻³)				Solid Cylinders
	420	660	900	1200	
40/40					Yes
50/50					Yes
60/60					Yes
70/70					Yes

2.2. Mesoscale Density Analysis

Influence of density distribution on the heat transfer mechanism and the predicted temperature field is expected to be high. Characteristic density gradients in aluminum foam could be characterized by helical X-ray computed tomography previously [20]. Therefore this methodology has also been used in this study to characterize the internal structure of the foams prior to performing the heat treatments and subsequent cutting.

A medical helical scanner, model Siemens Somaton, with 4 detectors and controlled with the software VA40C, was employed for that purpose. The acquisition parameters used were 120 kV and 100 mA. Tomography images, with a resolution of 512 by 512 pixels and 8 bits, were reconstructed every 2 mm. This corresponds to a very low resolution in comparison with the resolution achieved with actual microtomography devices [21] (cell walls can not be completely resolved by helical CT). Nevertheless, this resolution is optimum to calculate the mesoscale density and determine the density profiles [22].

Figure 1. (a) Tomographic slice with (b) an exemplification of the SSDD method (reduced number of analyzed bands) applied in the 70/70 mm foam ($\rho = 650 \text{ kg/m}^3$).





The analysis of the slices obtained from tomography was carried out using dedicated software programmed under Image J [23]. The program automatically analyzes, in each slice, a series of 12 concentric bands with incremental width from the external skin to the center of the cylinder following the external shape of the sample (see example of incremental bands in Figure 1). This methodology allows to smoothly detect the density transition since density gradients are greater close to the skin. This kind of analysis has been called Symmetrical to Skin Density Distribution (SSDD). A similar methodology was employed elsewhere [24].

In this methodology the density of each concentric band is calculated from the average grey-scale intensity (I) through the equation 1, derived from Beer-Lambert Equation [25]. In this particular case two calibration points are necessary. One is the background intensity ($I_{background}$), *i.e.*, the gray-scale of the black background in the slices. The other calibration point is obtained from the average value of the intensities collected in all the concentric bands, \bar{I} , which corresponds to the macroscopic relative density of the foam, $\overline{\rho_{rel}}$.

$$\rho_{rel}(r, z) = \frac{-\ln(I(r, z) / I_{background})}{-\ln(\bar{I} / I_{background})} \cdot \overline{\rho_{rel}} \quad (1)$$

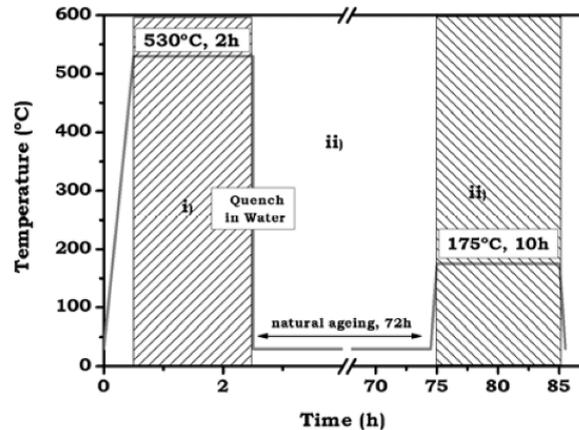
This method yields a cylindrical symmetry, which means that only two coordinates are enough to describe the density distribution inside the foams. Therefore the densities obtained in the analyzed concentric bands can be fitted, with reasonably good precision, to an analytical polynomial function $\rho(r, z)$ as described in Equation 2. This equation type implies the existence of a parabolic dependence on the radius in the perpendicular plane to z axis which, actually, is a good approximation as it has been already shown [22]. The coefficients $A(z)$, $B(z)$ and $C(z)$ were parameterized as a fourth order polynomial functions (best functional fittings found). This dependence enables the possibility of asymmetry in the z axis, as expected from these materials affected from gravity-induced drainage [26].

$$\rho(r, z) = A(z) \cdot r^2 + B(z) \cdot r + C(z) \quad (2)$$

2.3. Heat Treatment and Temperature Measurement

The solid solution hardening heat treatment used in this investigation consists of three different steps that are represented schematically in Figure 2. They can be summarized as follows:

- i. The specimen is introduced into a pre-heated furnace at 530 °C for 2 h, allowing the solid solution to be formed.
- ii. Sample is extracted from the furnace and rapidly quenched in cold water (~25 °C). Thus, the previous state is stabilized at room temperature, obtaining a supersaturated solid solution. The sample is then kept for 72 h at room temperature in order to promote natural ageing.
- iii. Lastly the sample is introduced into a pre-heated furnace at 175 °C for 10 h (artificial ageing) leading to the formation of precipitates in fine dispersion.


Figure 2. Temperature program followed during the heat treatment.


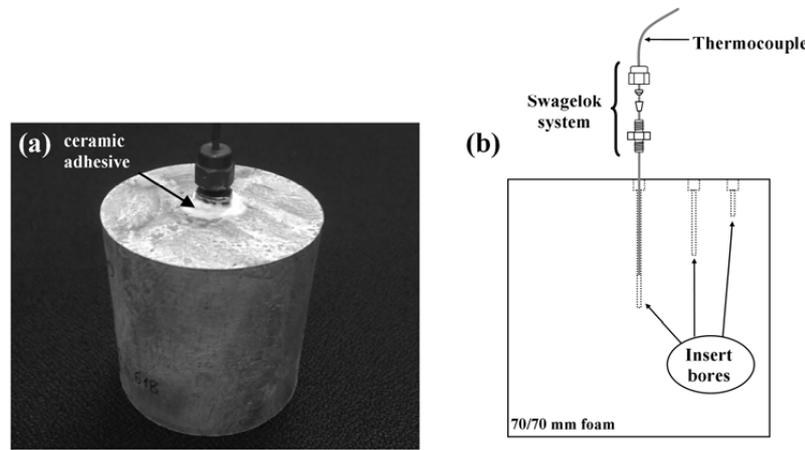
The aim of this treatment is to produce a uniform distribution of precipitates, which later could act as obstacles for the propagation of dislocations. Because foams present lower thermal conductivity than the bulk material, the quenching is expected to be the most critical step in this process. If the cooling is too slow, especially in the range between 400 and 290 °C, the probability of undesired grain boundary precipitate formation is high, leading to detrimental effects on hardness. That is the main reason for using water, or mixtures of water/glycerol, as quench medium. According to literature [17], the average cooling rate in the mentioned temperature range should exceed 33 K/s for an alloy with similar composition as the one selected in this study.

The quenching step was applied both to solid and foamed cylinders, while only two of the foams (50 and 70 mm) were selected to complete the whole thermal treatment. The registration and analysis of the temperature evolution during quenching was experimentally challenging, especially in the particular case of foams. A special procedure was designed to register the temperature at the geometrical center of the sample. A 2 mm bore diameter was drilled perpendicular to the upper base to reach the center of the foam. The hole allows the insertion of a stainless steel shielded K-type thermocouple of the same diameter, as shown in Figure 3. The selection of this position was not arbitrary since the central region is expected to suffer the lowest cooling rate. The analysis of the experimental data for this area will directly show whether the cooling rate was satisfied in the whole sample or not. The essential part of the system, aimed to avoid water entrance through the drilled hole, consisted in a Swagelok high pressure male-male passing connector of the same diameter that the thermocouple (1.5 mm). One part of the connector is screwed to the cylinder and the junction sealed with temperature resistant cement. The thermocouple with the nut, bi-cone and ferule is passed through the connector and fixed. Figure 3a, shows the full assembly.

Temperature acquisition was performed with a high speed data logger registering the temperature variation at 100 Hz. Three repeated quenches and temperature acquisition were applied on each sample to collect sufficient data to ensure the reproducibility. However a single quench was done on the samples selected to complete the whole treatment, to avoid any unexpected effect on the treatment efficiency. In the particular case of the 70/70 mm foams, the temperature drop was registered in more than one point. Two other holes were made closer to the skin (see Figure 3b) to insert two more thermocouples using the assembly already explained. This ‘extra’ data was used to further validate the FEM methodology and the simulated cooling maps.



Figure 3. (a) Photography of the assembly mounted in a 50/50 mm foam. (b) Schematic draw of the 3-thermocouples assembly used in the 70/70 mm foam.



2.4. Heat Transfer Modeling

The quenching process modeling requires solving the heat transfer problem through a three dimensional finite region (cylinder). Heat transport inside closed cell aluminum foams for such quick processes is considered to be dominated mainly by solid conduction. The contribution of convection and radiation mechanisms is normally low, in comparison to conduction, even at very high temperatures [27]. Thus, the temperature distribution inside the sample, and its evolution with time, can be expressed by Equation 3, where k , ρ and C_p denote, respectively, the thermal conductivity, the density and the specific heat of the material.

$$\nabla(k\nabla T) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

On the other hand, the heat exchange at the surface of the sample (represented by its normal vector \vec{n}) with the external medium, at a certain temperature T_{ext} , takes place via a combination of different mechanisms that, in practice, are normally represented by an overall heat transfer coefficient, h , as expressed in Equation 4. Values for this parameter are typically in the range of 10–100 W/m² K for air and between 500–10000 W/m² K when using water as external medium [28]. Therefore, values of the four parameters (k , ρ , C_p and h) are need for the modeling calculations.

$$\vec{n}(k\nabla T) = h(T_{ext} - T) \quad (4)$$

For some simple situations (constant parameters, simple geometries, *etc.*) exact analytical solutions for the heat transfer equations can be obtained. Nevertheless, considering the fact that foams are not homogenous mediums, the solving method selected was a computational one. The particular approach selected to solve the temperature field and its evolution during the quenching process was the use of Finite Element Method (FEM). This technique has been already used in different problems involving thermal transfer in cellular materials [29–32] with accurate results. In this investigation FEM software COMSOL Multiphysics linked to MATLAB 6.5 was used to implement the model. As mentioned before, an axial symmetry can be assumed for the particular part shape selected. Therefore the problem can be reduced to a two dimensional one by solving the Equations in cylindrical coordinates (r and z).



The dependence of physical magnitudes— k , ρ , C_p —with the position— r , z —needs to be introduced in the model. In this sense, the density distribution inside the foam is described by the analytical polynomial function, $\rho(r,z)$, obtained by the SSDD method. Thermal conductivity was scaled to density according to a relationship found in previous investigations [33,34]. Equation 5 shows this expression where k_{solid} is the thermal conductivity of the bulk alloy and n is an empirical value between 1 and 1.6. In this work a value for the exponent $n = 1.26$ has been selected in accordance with previous results of our group [22].

$$k_{foam} = k_{solid} \left(\frac{\rho_{foam}}{\rho_{solid}} \right)^n \quad (5)$$

The specific heat of the foam, C_p , was assumed to be identical with that of the bulk alloy since, according to the phases rule, the low mass amount of gas inside the foams (less than 1%) does not alter this value significantly.

Variation of the thermal properties of the bulk alloy in the analyzed temperature range (530–25 °C) was not considered assuming the difficulty of finding in the literature a complete data set in the whole temperature range but also considering that the computational times could increase. Furthermore, the idea of this work was trying to reproduce the temperature evolution inside the foam with a rather simple model. This approximation reduces considerably the computational costs without losing accuracy in the results. Alternative FEM calculations using constant values for foam density, thermal conductivity and specific heat and independent from coordinates r and z were also done to check and validate the model. Values used in the simulation were $k_{solid} = 180 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and $C_p = 896 \text{ J/kg}$ [35].

Finally, it was also necessary to assign values for the overall heat transfer coefficient, h , which reflects the surface heat exchange capacity, represented by a constant value in the sample boundaries without any local dependence. Unfortunately this coefficient depends on a great number of parameters, such as the surface morphology of the samples or the properties and conditions of the external fluid. Therefore an exact value cannot be obtained theoretically and semi-empirical indirect methods are needed. An inverse method, namely the Inverse Heat Conduction Problem (IHCP) [36,37], was used to obtain values for this parameter. This method is used to find, by solving the equations iteratively, a convergence value of this unknown parameter. Differences minimization by—least squares—is used to find the convergence value by comparing the simulated cooling curve to the one obtained experimentally in the central part of the sample (temperature variation registered by the thermocouples at the center of the foams). A minimum of 15 iterative FEM simulations were required to obtain convergence values of less than 1% in the least squares residuum.

One of the advantages of using FEM modeling to simulate the temperature drop during quenching is the possibility of obtaining the temperature distribution in the whole sample domain and not only in the center. Therefore, the average quenching rate in the temperature range of interest (400 to 290 °C, critical cooling range) could be calculated for every point inside the sample and the results used to create the so-called critical cooling velocity map (Figure 12).

2.5. Microhardness Tests

Vickers microhardness was measured in different points inside the treated foams in order to evaluate the accomplishment of the thermal treatment. The results were compared with the ones



obtained for a non-treated sample of the same size and density. To that end slices representing the central part ($z = 0$) were cut from each foam and infiltrated in epoxy resin (Specifix 20, *Struers*, Ballerup, Denmark) in a vacuum system (Epovac, *Struers*, Ballerup, Denmark) promoting the complete filling of the cut pores with the resin. The embedded samples were finally polished.

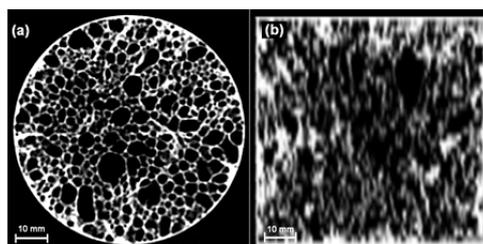
A microhardness tester, Carl Zeiss mod. MHO IB, West Germany, was used. The polished surface was divided in different regions drawing lines, which helped to distinguish each area when looking through the microscope. Vickers microhardness was then measured by testing on each zone with a load of 50 g and a loading time of 15 s (HV 0.05/15). All marks were performed following the testing standards [38], assuring enough distance (at least three times the mark size) from the center of the indentations to another's one or to the edge of the cell wall. To compensate for the typical scatter associated with this kind of measurement at least 10 indentations were performed on each region in order to obtain the complete microhardness profile.

3. Results and Discussion

3.1. Cellular Structure and Density Distribution

Visualization of tomography images for one of the studied samples is provided in Figure 4 (Figure 4a: XY-plane slice; Figure 4b: ZX-plane slice) in which it can be observed that resolution is different for the different planes, *i.e.*, voxel size is anisotropic. From both images, it can be appreciated how density is preferably distributed in the surrounding skins. In the XY-plane the density seems to be distributed with a cylindrical symmetry, which justifies the use on incremental width bands in the SSDD method. ZX-plane allows observing that top and bottom part of the foam cylinder also present a higher density. On the other hand, some undesirable defects can also be observed in these images. Some bigger pores appear in some parts of the foams as a consequence of coalescence. Nevertheless local defects are expected to contribute minimally to the calculated radial density distribution.

Figure 4. Tomographic slices of the 70/70 (690 kg/m^3) foam: (a) XY-plane and (b) ZX-plane.

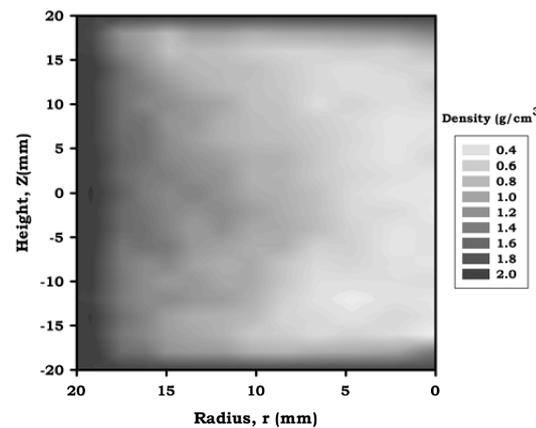


Results for the SSDD image analysis method applied to the tomographic slices are plotted as a gray-scale density map in Figure 5 for the 40/40 mm foam of 660 kg/m^3 . This density map presents a radial symmetry in congruence with the calculation conditions (only the half-diameter is represented). Similar information to the one deduced from the tomography images can be obtained from this three-dimensional density representation, although in this case it is direct quantitative information. It can be confirmed that the highest density is found in the outer parts of the foams skin. It reaches a



value near 2 g/cm^3 , below the bulk alloy density, which suggests the presence of significant microporosity in the skin. A strong density gradient can be found in the transition from the skin to the center, with density becoming nearly constant in the central part of the foam.

Figure 5. Density maps obtained by the SSDD method for the 40/40 mm sample with bulk densities 660 kg/m^3 .



As it is explained in the experimental section, the foam density data was fitted to a continuous parabolic function (see Equation 2) by using *Mathematica* software. The best results were obtained when $A(z)$, $B(z)$ and $C(z)$ were expressed as fourth-degree polynomials. The R-square parameter was in all cases better than 0.9. This two-coordinate dependant function represents finely both global and local density within the sample. Nonetheless a more precise idea of the effectiveness of these mathematical functions was obtained by simply integrating the density function over the whole sample volume and later dividing by the external volume in each case obtaining the bulk computed density. Table 2 compares the experimental and the computed data. An error below 8% was obtained for all the analyzed materials.

Table 2. Comparison for bulk and integrated density from the functional fittings.

Diameter/Height (mm/mm)	Experimental density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Computed density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Percentage difference (%)
40/40	420	450	+7.1
40/40	660	690	+4.5
40/40	900	840	-6.7
40/40	1200	1120	-6.7
50/50	670	720	+7.5
60/60	650	700	+7.7
70/70	690	670	-2.9



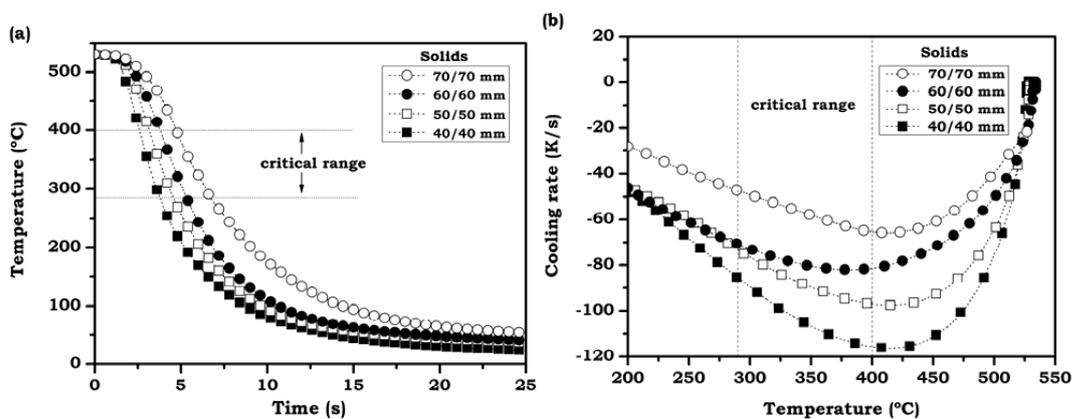
3.2. Temperature Evolution During the Quenching Process

3.2.1. Solid Cylinders

Experimental values for the temperature evolution registered during quenching in the central point of the solid cylinders are presented in Figure 6a. In all of them a quasi-exponential decay behavior can be observed. As expected, the center of the 70/70 mm sample needs a longer time to cool down in comparison with the 40/40 mm one. In addition, it seems clear that the method employed to seal the holes and avoid water ingression in the sample worked well. The presence of water in the surroundings of the thermocouple would have caused a sudden temperature drop as has been reported by Lehnhus *et al.* [16].

On the other hand, the time evolution for the cooling velocities of the different samples is showed in Figure 6b. In this Figure, the numerical derivative of the experimental data, *i.e.*, instantaneous cooling rate (dT/dt) has been plotted as a function of temperature. This type of representation is more adequate to appreciate the changes during cooling and the differences between samples and for this reason has been also used to present the experimental results for the foamed cylinders (Figure 7). In addition, the so-called “critical temperature range”, from 400 to 290 °C, is marked in both graphs.

Figure 6. Quenching curves for the solid samples: (a) Registered temperature variation; (b) Instantaneous cooling rate versus temperature.



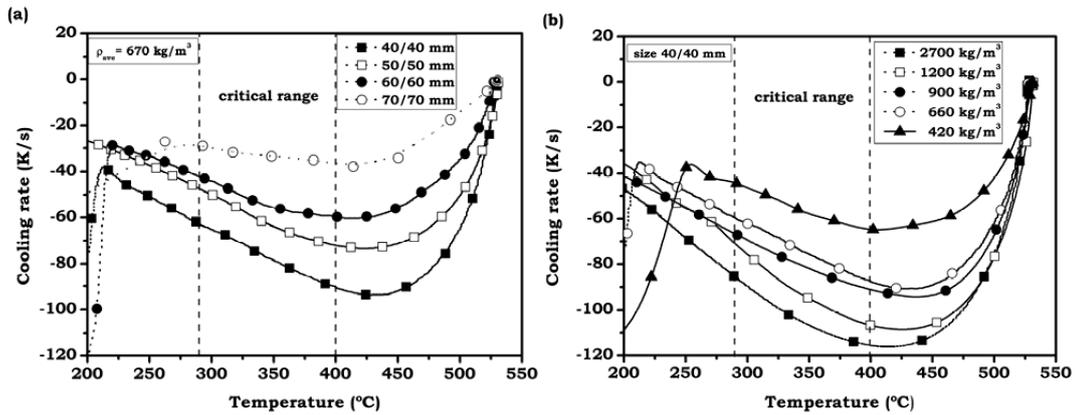
3.2.2. Foamed Cylinders

The results corresponding to foams of a similar density (approx. 650 kg/m³) and different sizes are displayed in Figure 7a. The comparison of these curves with the ones obtained for solids (Figure 6b) demonstrates that the cooling rate is much lower in the case of foamed aluminum. This effect is mostly associated to the lower thermal conductivity of foams. Clearer evidence on the effect of density on the thermal conductivity of this type of materials is shown in Figure 7b, where the cooling rates for the samples of same size (40/40 mm) and different densities have been plotted. As expected, an increase of density in samples produces a faster cooling.



On the other hand, and contrarily to the results for solid samples, it can be appreciated that some of the curves present a sudden cooling rate modification at temperatures below 290 °C which can be associated to water penetration. This will be discussed in more detail in section 3.2.4.

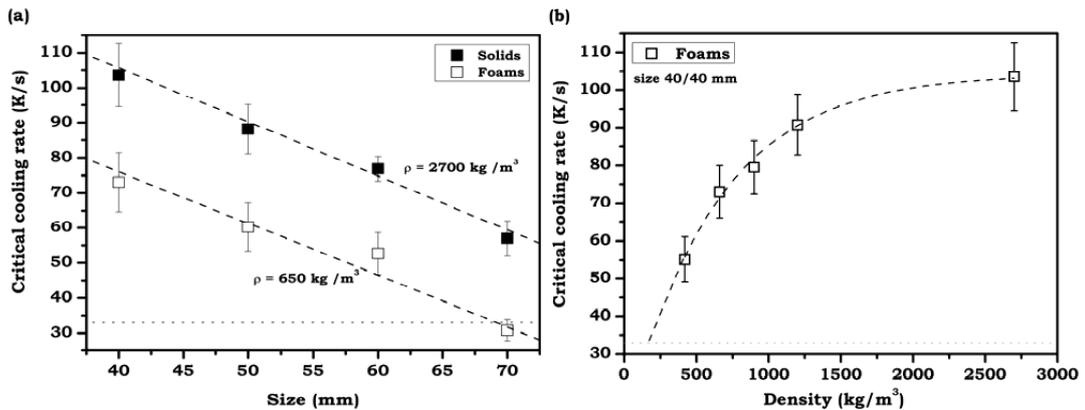
Figure 7. Quenching curves obtained for foam samples: (a) Effect of sample size ($\rho = 650 \text{ kg/m}^3$). (b) Effect of density (size 40/40 mm).



3.2.3. Average Cooling Velocities in the Critical Range

From the experimental data shown in Figures 6 and 7 it is also possible to calculate the average cooling velocity in the temperate range of interest at the geometrical center. The results obtained for the foams of medium density (approx. 650 kg/m^3) are presented in Figure 8a, together with the values for the solid cylinders of the same sizes. It can be appreciated that the mentioned cooling rate of 33 K/s (see section 2.3) is achieved for all the solid and foamed specimens with the exception of the biggest foam (70/70 mm).

Figure 8. Average cooling rate during the critical range: (a) Effect of size on solid samples and foams ($\rho = 650 \text{ kg/m}^3$). (b) Effect of density on 40/40 mm samples.





The linear trend plotted in the graph shows that this cooling rate, at the center, can only be reached for foams smaller than 68/68 mm. In a similar way the solid cylinders meet a size limit around 86/86 mm. This means in practice a reduction of about 20% in the specimen dimensions (approximately 175 vol.%) when comparing solids and foams of a certain density (650 kg/m^3).

On the other hand, the values of critical cooling velocities for samples of a fixed size (40 mm) and different density (Figure 8b) fit quite well to an exponential curve. Extrapolation of the curve suggests a value of 190 kg/m^3 as the minimum density satisfying the hardening condition in the 40/40 mm sample. This density is below the minimum achievable density in foams produced via the PM route.

If we had considered foams based on other alloys such as the AA6061, with a critical cooling rate of 100 K/s , these limits would have changed significantly. Thus, medium density foams (650 kg/m^3) would have met the maximum size limit at 25/25 mm while hardening conditions would have been satisfied only at densities over 1900 kg/m^3 for a size of 40/40 mm.

3.2.4. Water Ingression Inside the Foams

Based on the experimental evidence gathered during the quenching process (sudden cooling velocity increase in Figure 7) it was assumed that the sealing system did not work perfectly in foamed cylinders. However, the repeatability of the measured curves (including the temperature drops at a similar instant), the fact that some samples did not show signs of water entrance, and the realization of complementary experiments in which foams were only partially immersed -keeping the sealing system out of the water, but also still showed a temperature drop-, pointed to the fact that sealing systems worked well and there exists a different mechanism enabling water ingression into the porous structure.

The time spent from the quenching start till the moment water touches the thermocouple suggests the idea of a gradual water ingression into the foam. This way, the process first involves a penetration through the -known- skin defects [19], followed by a progressive infiltration (see Figure 11a) into the inner parts through the cell cracks, quite abundant in this particular type of foams [5]. Collaterally, this phenomenon is empowered by the suction effect produced by the sudden temperature reduction of the air inside the cells (gas contraction reaching a pressure below the atmospheric one) that forces the outer water, when the sample is completely immersed [16] to penetrate into the cellular structure.

Under these circumstances we can assume that this phenomenon is intrinsically associated to the foam structure, which in other words means that water infiltration is an active process occurring during water quenching in any aluminum foam. The finite element methodological treatment of such process would involve a much more complex treatment with non-fixed boundaries and unknown temporal evolution of such boundaries. Nevertheless, the effect of water ingression seems to be well reflected by the introduction of an effective value of the heat transfer coefficient, h , during the cooling process, derived from the assumptions done in the modeling and imposed by the methodology employed. The successive quenchings exhibit a high repeatability, which confirms the validity of the methodology adopted. The only limit of the methodology is the impossibility of predicting the temperature drop which occurred at the moment water gets in contact with the thermocouple and the temperature evolution at instants immediately before.

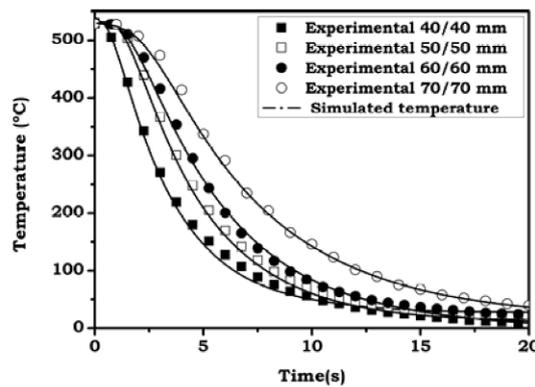


3.3. FEM Simulation

3.3.1. Solid Cylinders Verification

FEM simulation in solid cylinders was accomplished with the objective of demonstrating the validity of the model assumptions explained in section 2.4. Particularly, the assumption for the temperature dependence of the thermal parameters seems to be valid according to the results shown in Figure 9. In this figure it is possible to observe a good agreement between the experimental and the simulated cooling curves. Agreement in the critical temperature range is particularly good.

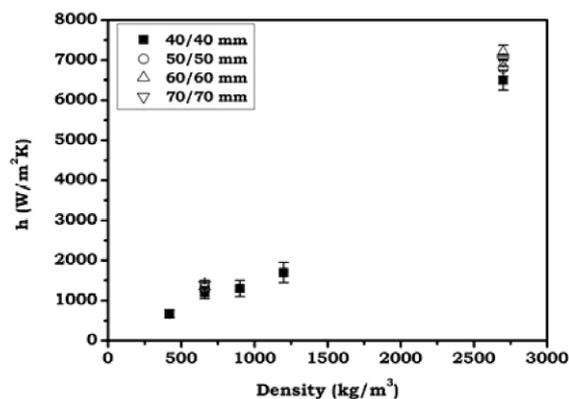
Figure 9. Predicted cooling curves and experimental ones obtained for solid cylinders of different dimensions.



3.3.2. Heat Transfer Coefficients

The overall heat transfer coefficient (h) of each process/material was obtained after applying the Inverse Heat Conduction Problem (IHCP) method [36,37] (see experimental section) over the registered experimental data at the central point of the samples. The calculated convergence values are displayed in Figure 10. Although the quenchings were done always under the same conditions (immersion in calm water at the same temperature) value obtained for the coefficient was clearly not the same for 3 repeated tests. Error bars account for the standard deviation of the three calculated values by the IHCP method in the three different tests.

Figure 10. Predicted heat transfer coefficient obtained using the IHCP method over the experimental data.





For specimens of similar density (solids and foams of density 650 kg/m^3) the slight variation of the calculated h with size can be associated to the little variations in the cooling process (manual procedure) and variations in the surface of the samples (rugosity and defects). No clear trend with the size of the specimen was found, as had been expected from the theoretical point of view since the heat transfer coefficient is normalized to the sample surface.

On the other hand the unexpected high variation of the calculated coefficient h with the density of the sample could be understood in terms of two different aspects. One is the obvious lower thermal conductivity (and thermal diffusivity) of foams, which can explain, in part, this effect. This way the heat flux inside the specimen is slowed down and, as a consequence, the heat flux through the surface to the external medium is also reduced.

A collateral effect that contributes to explaining the observed decrease of h is derived from the water ingression into the foam during quenching. As already mentioned, water permeation takes place through the known cracks in the cell walls. Considering that the amount of such defects increases with reduced density (thinner cell walls) a faster cooling would be expected, as a first approach, in the lighter specimens. However this is not the observed tendency. The reason is that the small size of the cracks impedes the movement of water, thus reducing water convection and heat exchange due to water mass replacement. Furthermore, inside the foam cavities some vapour might be generated, further reducing the contact and the heat exchange. This means, in practice, that the boundary conditions are completely different in solids and foams. Furthermore, this effect is empowered by the altered thermal properties of foamed aluminum.

3.3.3. Temperature Distribution and Temporal Evolution

From the calculated heat transfer coefficient and using the FEM model that considers the real foam density distribution and the density scaling of the thermal constants, it is possible to reproduce the cooling rates not only at the center but at other different points inside the samples as was done experimentally on sample 70/70 mm, with three thermocouples at different positions (see Figure 3). The experimental results (Figure 11a) show the effects of distance to skin and density distribution. The point closer to the skin, where density is higher, experienced a stronger temperature variation. Moreover, the water reaches this point earlier, thus contributing to higher local cooling rates. The two other points suffer a smoother temperature evolution and water ingression is later appreciated.

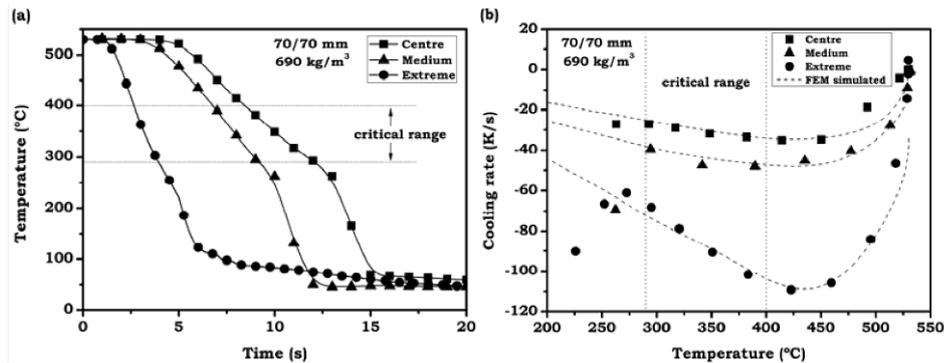
Figure 11b shows a comparison between the simulated and the experimental results for the three studied points inside the 70/70 mm foam. It underlines that the temperature gradient in between the two central points (with a similar value of density) is rather small.

Good agreement between the simulated and the experimental results is found. The FEM model developed was able to satisfactorily reproduce the experimental data in points out of the center by using the exact density distribution model. This result validates the use of this model to reproduce the thermal distribution of aluminum foams. The model compliance is particularly good in the critical temperature range whereas seems to present some problems in reproducing temperature profiles at initial stages and below the critical temperature range. Mismatch at high temperatures could be associated to the approximation of having constant thermal properties during the whole process, while the deviation at lower temperatures after the critical temperature range might be associated to water



intake, not directly reflected in the model, causing deviations not only in the moment the water reaches the test point but also a certain time before.

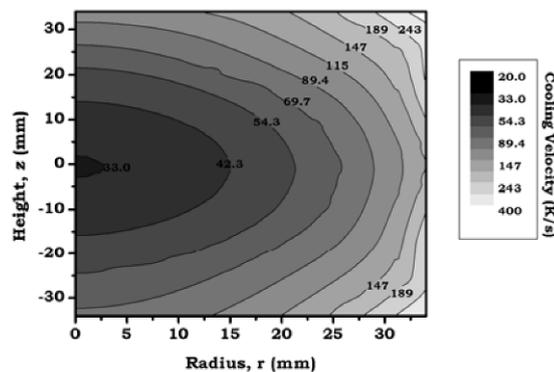
Figure 11. (a) Experimental cooling profiles at three different points inside the 70/70 mm foam. (b) Experimental data (points) and simulated cooling curves (dash lines) versus temperature.



On the other hand, the importance of knowing previously the density distribution inside the foam was found to be critical to reproduce the results with high accuracy in the whole temperature range. Several compared simulations assuming a constant bulk density profile, and using the previous h obtained by IHCP, reveal a low deviation for the temperature at the center (less than 5% in average) but a much higher mismatch in the temperature profiles of the other two points nearer the skin.

Thus, simulation results can reproduce not only the temperature variation in the 3 particular points where the thermocouples were placed, but in the whole sample. In that way, once the FEM method was validated, the results obtained for the rest of the points inside the foam were used to calculate the cooling velocity map within the range from 400 to 290 °C as it can be visualized in Figure 12. In that plot it can be observed that extremely high cooling rates are expected to be found in the outer parts near the skin while moderate cooling rates are reached in the central points, i.e. the sample presents huge temperature gradients during the cooling process, especially in the external parts. The darker area in the left represents the foam region, which did not satisfy the limit of 33 K/s. The hardening process in this region is expected to be less effective because the treatment fail to meet the requirements. Next section provides further data based on the calculations obtained and plotted in this map.

Figure 12. Cooling velocities map for the 70/70 mm foam sample.

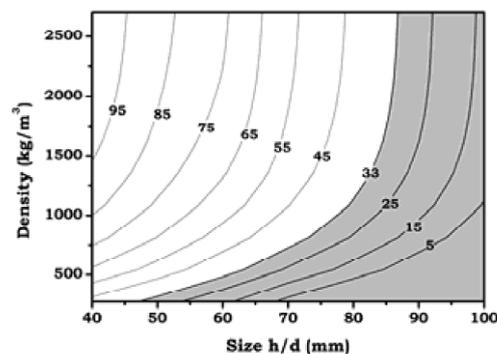




3.3.4. Treatability

Finally, it has been possible to extend the predictions, using the simplest simulation model, to any foam density and size. To this end, the map shown in Figure 13 has been created. In this “treatment map” the expected minimum cooling velocity (central point) calculated in the critical temperature range has been plotted for aluminum foams with densities in a very wide range and for sizes up to 100/100 mm. It can be observed that treatment for samples bigger than 70/70 mm suffer from severe deficiencies since cooling velocity in the center drops dramatically. Nevertheless, this does not high volume percentage of untreated material. Utility of such kind of predictions (untreated volume percentage) would be valuable but necessarily needs the information on density gradient and, thus, it can only be obtained after complementary characterization. For that reason the predictions for larger and smaller samples have not been included.

Figure 13. Predicted cooling velocity (in the critical temperature range), at central point, for cylinders of different size and density.



3.4. Microhardness Measurements

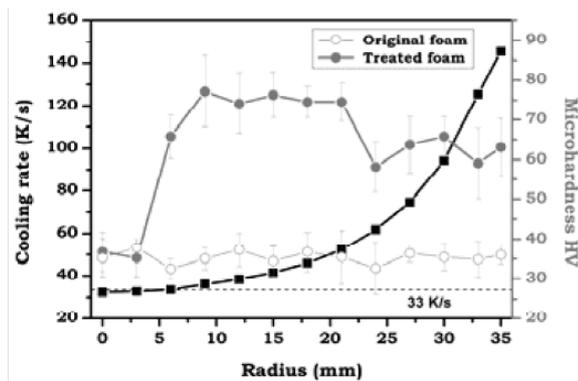
The comparison between the microhardness profiles for the treated and the untreated samples showed interesting results. In case of the 50/50 mm sample the microhardness value was approximately double the initial one obtained for untreated samples within the whole sample region. Nevertheless the results for the bigger foam (70/70 mm) revealed that treatment was not satisfactorily complete in the whole sample. Figure 14 shows the microhardness profiles for both the treated and the untreated foams (70/70 mm) with the same density and geometry. The simulated quenching rate (calculated in the range 400 to 290 °C), in the region $z = 0$, has also been represented to better visualize of the relationship between both types of data. Results indicate the treatment has been satisfactorily accomplished in most of the sample up to nearly 5 mm from the center. In that central region the microhardness values are similar to the ones corresponding to the untreated sample. The highest values of microhardness are found in the middle radius, between 9 mm and 24 mm. In this part the cooling rate (within the 400–290 °C range) is between 35 and 65 K/s. The outer parts of the sample, which have suffered the highest quenching rates, present a small decrease on the microhardness values, although they are still significantly higher than the ones for the untreated foam.

Thus, the correlation of microhardness with quenching rates from simulation is clear. In the regions in which the cooling velocity was below 33 K/s (dash line in Figure 14), the heat treatment was not effective. This result confirms the existence of a critical cooling rate for the selected hardening



treatment and its value of 33 K/s for the alloy considered in this investigation, in concordance with the data available in the literature. It can also be appreciated how important and critical it is to surpass this minimum value in order to perform a successful hardening treatment. In just 3 mm (from $r = 3$ to $r = 6$ mm), where the cooling rate changes less than 1 K/s (from 32.7 to 33.6 K/s), the microhardness varies from 35 to 65 HV (+86%).

Figure 14. Simulated cooling rates in the critical range (■) at $z = 0$, as a function of the radius. Microhardness profiles in the central section ($z = 0$) of the, treated (●) and untreated (○) 70/70 mm foams.



According to the results the optimum cooling rates seem to be in the range of 35–65 K/s while slightly lower HV values measured in the outer part of the sample could be probably associated to an excessive cooling rate which could have resulted in non-optimum precipitation of the alloying elements in the supersaturated regions during the ageing step and, as a consequence, a lower hardness increase. Literature suggests some tactics aimed at cancelling out the origin of such cooling tensions [39] such as increasing the temperature of the quenching medium up to 70–100 °C although this solution would create lower cooling rates in the central parts. Hence, this could only be a good method to reduce the tensions in samples of high density or small size, but for larger (or lighter) foams there is a compromise between the fraction of sample to be treated and the effectiveness of the treatment.

Finally, it is important to comment that the untreated region in the 70/70 mm sample represents less than 1% of the total volume of the foam. For that reason no significant effects on macroscopic mechanical properties are expected. However, a lower macro-mechanical response could be expected in the case of bigger foams with higher inner untreated regions, since those areas would act as weak points producing the early failure of the cellular structure and altering the global mechanical response.

4. Conclusions

The results obtained in the present investigation reveal some interesting conclusions that can be summarized as follows:

- The developed simulation model has been able to reproduce the experimental temperature evolution inside the foams during the quenching process. To this end, the model must consider the real density distribution -for example by using the SSDD methodology-, otherwise the temperature evolution could only be reproduced for the inner regions.



- The observed water infiltration during the quenching reveals the presence of defects –perforated cell walls– in the cellular structure that can clearly influence the process and should be considered in future modeling. This effect was not directly considered in the present FEM model but was overcome thanks to the IHCP iterative methodology used.
- The lower cooling rates exhibit by Al foams in comparison to solids can be explained in terms of: (i) The increased thermal resistance due to the lower density, the possible inhomogeneities in the inner structure and the small defects like cell wall cracks; (ii) The completely different boundary conditions in the case of foams due to the skin rugosity and internal defects (water infiltration through cracks in cell walls), that change the interface between the sample and the external medium. As a consequence of this, the calculated effective values for h , using the proposed model, have shown to be 3.5 to 6 times lower for aluminum foams ($\sim 1500 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$) in comparison to solid samples ($\sim 7000 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$).
- Both predictions and experimental data confirm the existence of certain limits for a complete treatment of foamed aluminum. In one of the studied cases (70/70 mm foam) it was possible to correlate the simulation predictions with the experimental microhardness profile, confirming the limit of 33 K/s in the critical temperature range for the selected alloy. Based on this, an extended prediction has been proposed for foams of different density and size.

Acknowledgments

Financial assistance from the Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER (MAT2009-14001-C02-01) is gratefully acknowledged. In addition, authors are grateful to the Spanish Ministry of Science and Education which supported this investigation with a FPU-doctoral grant Ref-AP-2007-03318 (Jaime Lázaro) and Juan de la Cierva grant JCI-2011-09775 (Eusebio Solórzano). Authors would also like to thank Alulight Company for having provided the precursor material used in this study.

References

1. Banhart, J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 559–632.
2. Nosko, M.; Simancik, F.; Florek, R. Reproducibility of aluminum foam properties: Effect of precursor distribution on the structural anisotropy and the collapse stress and its dispersion. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, *527*, 5900–5908.
3. Yu, C.J.; Eifert, H.H.; Banhart, J.; Baumeister, J. Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications. *Mat. Res. Innov.* **1998**, *2*, 181–188.
4. Baumgärtner, F.; Duarte, I.; Banhart, J. Industrialization of powder compact foaming process. *Adv. Eng. Mater.* **2000**, *2*, 168–174.
5. McCullough, K.Y.G.; Fleck, N.A.; Ashby, M.F. Uniaxial stress-strain behaviour of aluminium alloy foams. *Acta Mater.* **1999**, *47*, 2323–2330.



6. Mukherjee, M.; Garcia-Moreno, F.; Banhart, J. Defect generation during solidification of aluminium foams. *Scr. Mater.* **2010**, *63*, 235–238.
7. Simone, A.E.; Gibson, L.J. The effects of cell face curvature and corrugations on the stiffness and strength of metallic foams. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 3929–3935.
8. Olurin, O.B.; Fleck, N.A.; Ashby, M.F. Deformation and fracture of aluminium foams. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *291*, 136–146.
9. Seeliger, H.W. Manufacture of aluminum foam sandwich (AFS) components. *Adv. Eng. Mater.* **2002**, *4*, 753–758.
10. Banhart, J.; Seeliger, H.W. Aluminium foam sandwich panels: Manufacture, metallurgy and applications. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 793–802.
11. Simancik, F.; Lucan, L.; Jerz, J. Reinforced Aluminium Foams. In *Cellular Metals and Metal Foaming Technology*; Banhart, J., Ashby, M.F., Fleck, N.A., Eds.; MIT-Verlag: Bremen, Germany, 2001; pp. 365–368.
12. Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Reglero, J.A.; de Saja, J.A. Mechanical behaviour of internal reinforced aluminium foams. *Adv. Eng. Mater.* **2007**, *9*, 955–958.
13. Helwig, H.M.; Garcia-Moreno, F.; Banhart, J. A study of Mg and Cu additions on the foaming behaviour of Al–Si alloys. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 5227–5236.
14. Lehmus, D.; Banhart, J.; Rodriguez-Perez, M.A. Adaptation of aluminium foam properties by means of precipitation hardening. *Mater. Sci. Tech.* **2002**, *18*, 474–479.
15. Lehmus, D.; Marschner, C.; Banhart, J.; Bomas, H. Influence of heat treatment on compression fatigue of aluminium foams. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 3447–3451.
16. Lehmus, D.; Banhart, J. Properties of heat-treated aluminium foams. *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *349*, 98–110.
17. Davis, J.R. *Aluminium and Aluminum Alloys*; ASM International: Materials Park, OH, USA, 1993.
18. Dorward, R.C.; Bouvier, C. A rationalization of factors affecting strength, ductility and toughness of AA6061-type Al–Mg–Si–(Cu) alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *254*, 33–44.
19. Solorzano, E.; Reglero, J.A.; Rodriguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A.; Rodriguez-Mendez, M.L. Improvement of the foaming process for 4045 and 6061 aluminium foams by using the Taguchi methodology. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7227–7238.
20. Kriszt, B.; Martin, U.; Mosler, U.; Maire, E.; Degischer, H.P.; Jottar, A. Characterization of Cellular Metals. In *Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications*; Degischer, H.P., Kriszt, B., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2002; pp. 127–178.
21. Ohgaki, T.; Toda, H.; Kobayashi, M.; Uesugi, K.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Makii, K.; Agura, Y. *In situ* high-resolution X-ray CT observation of compressive and damage behaviour of aluminium foams by local tomography technique. *Philos. Mag.* **2006**, *86*, 4417–4438.
22. Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Reglero, J.A.; de Saja, J.A. Density gradients in aluminium foams: Characterisation by computed tomography and measurements of the effective thermal conductivity. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2557–2564.
23. Abramoff, M.D.; Magelhaes, P.J.; Ram, S.J. Image processing with image. *J. Bioph. Int.* **2004**, *11*, 36–42.



24. Solorzano, E.; Escudero, J.; Lazaro, J.; Rodriguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A. Critical Cooling Velocity Maps for Thermal Hardening Treatments in aluminium Foams. In *Porous Metal and Metallic Foams*; Lefebvre, L.P., Banhart, J., Dunand, D.C., Eds.; DEStech Publications: Lancaster, PA, USA, 2008; pp. 505–508.
25. Garcia-Moreno, F.; Fromme, M.; Banhart, J. Real-time X-ray radioscopy on metallic foams using a compact micro-focus source. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 416–420.
26. Gergely, V.; Clyne, T.W. Drainage in standing liquid metal foams: Modelling and experimental observations. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 3047–3058.
27. Lu, T.J.; Chen, C. Thermal transport and fire retardance properties of cellular aluminium alloys. *Acta Mater.* **1999**, *47*, 1469–1485.
28. Holman, J.P. *Heat Transfer*; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1989.
29. Fiedler, T.; Solorzano, E.; Öchsner, A. Numerical and experimental analysis of the thermal conductivity of metallic hollow sphere structures. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1204–1207.
30. Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Lazaro, J.; de Saja, J.A. Influence of solid phase conductivity and cellular structure on the heat transfer mechanisms of cellular materials: Diverse case Studies. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 818–824.
31. Lazaro, J.; Escudero, J.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A. Heat transport in closed cell aluminium foams: Application notes. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 825–831.
32. Hugo, J.M.; Topin, F. Metal Foams Design for Heat Exchangers: Structure and Effectives Transport. In *Heat and Mass Transfer in Porous Media*; Delgado, J.M.P.Q., Ed.; Springer: Berlin, Germany, 2012; pp. 219–244.
33. Solorzano, E.; Reglero, J.A.; Rodriguez-Perez, M.A.; Lehnhus, D.; Wichmann, M.; de Saja, J.A. An experimental study on the termal conductivity of aluminium foams by using the transient plane source method. *Int. J. Heat Mass Tran.* **2008**, *51*, 6259–6267.
34. Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A. Thermal conductivity of cellular metals measured by the transient plane source method. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 596–602.
35. Cverna, F. *Thermal Properties of Metals*; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2002; pp. 221–482.
36. Chen, H.T.; Wu, X.Y. Investigation of heat transfer coefficients in two-dimensional inverse heat conduction problems using the hybrid inverse scheme. *Int. J. Num. Method Eng.* **2008**, *73*, 107–122.
37. Grysa, K. Inverse Heat Conduction Problems. In *Heat Conduction: Basic Research*; Vikhrenko, V.S., Ed.; InTech: Rikeja, Croatia, 2011; pp. 3–36.
38. ASTM E384-11e1 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. Available onlin: <http://www.astm.org/Standards/E384.htm> (accessed on 13 December 2012).
39. Hufnagel, W. *Manual del Aluminio*; Reverté: Barcelona, Spain, 1992; p.520.

© 2012 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).



Capítulo 9
Conclusiones
y
Trabajo futuro





9.1 Conclusiones

En base a los resultados expuestos a lo largo de la memoria de Tesis, podría afirmarse que los objetivos planteados al inicio de la investigación se han cumplido satisfactoriamente, tanto en los aspectos más esenciales como en aquellos más particulares. A continuación se enumeran los principales resultados o conclusiones que pueden extraerse de cada etapa de la investigación.

9.1.1 Técnicas experimentales

- Por primera vez para el laboratorio CellMat, se ha dispuesto de todo el equipamiento necesario (materias primas y herramientas) para la producción de precursores de espuma de aluminio por la ruta pulvimetalúrgica. Este hecho ha permitido variar a voluntad los parámetros de compactado y analizar su influencia particular sobre el proceso de espumado.
- Se ha tenido contacto directo con el conocimiento y el equipamiento necesarios para realizar el proceso FORMGRIP, basado en la incorporación del agente espumante al metal en estado líquido, lo cual ha sentado las bases de futuras investigaciones en la ruta del fundido que puedan llevarse a cabo en el laboratorio CellMat.
- Se ha probado con éxito un método para solventar el problema de las fugas de material del molde cuando se fabrican espumas de aluminio. El sistema evaluado está basado en el uso de sellos de grafito reforzado, resistentes a altas temperaturas, y permite lograr un mayor control sobre la reproducibilidad de la densidad final de las espumas.
- Se ha implementado con éxito un sistema para registrar la temperatura en el interior de las espumas durante su enfriamiento, ya sea durante su fabricación (solidificación) o durante un tratamiento térmico. Dicho sistema evita además que el medio exterior (p.ej. agua o aire a presión) penetre en la espuma a través del agujero realizado para introducir los termopares. Los datos experimentales obtenidos han permitido ajustar y validar los modelos de simulación empleados.
- La difracción de rayos X ha resultado de gran utilidad para la caracterización del estado inicial de los precursores y en la discusión de su influencia sobre la expansión.
- La picnometría de gases ha demostrado ser una técnica rápida, no destructiva y más simple que las habituales (microscopía y/o tomografía) para la evaluación del grado de conectividad entre poros en las espumas.



9.1.2 Materias primas de los precursores

9.1.2.1 Ruta pulvimetalúrgica

Las características de mayor relevancia evaluadas, y que no suelen ser suministradas por el fabricante, han sido la distribución de tamaños de partícula, su morfología y el contenido de oxígeno en su superficie. En ese sentido:

- Los tamaños de partícula y la morfología de los polvos empleados (incluido el agente espumante) pueden considerarse adecuados de cara a lograr una buena densificación y cohesión interna de los materiales precursores de espuma de aluminio.
- El contenido de oxígeno (óxidos) presente en los polvos es ligeramente inferior al reportado en otros trabajos. No obstante se encuentra próximo al valor o rango de valores óptimo reportado en la literatura para conseguir una buena cohesión durante el compactado y un buen comportamiento durante el espumado.
- El agente espumante empleado (TiH_2) presenta una temperatura de inicio de la liberación de gas por debajo de la de fusión (T_{solidus}) de las aleaciones de aluminio consideradas en la Tesis.

9.1.2.2 Ruta FORMGRIP

- El material composite comercial empleado (Duralcan F3S20S) presenta una razonable homogeneidad, aunque a nivel microscópico se aprecia que las partículas de SiC tienden a formar aglomerados en los bordes de grano (de un tamaño mucho mayor al de las partículas de SiC).
- El refinador de grano empleado (AlB_3 no comercial) ha sido preparado adecuadamente y las partículas causantes del efecto refinador (AlB_2) se encuentran distribuidas de manera homogénea. No obstante, a nivel microscópico también se ha visto que pueden tender a formar aglomerados.
- El tratamiento térmico realizado sobre el agente espumante (TiH_2) parece haber sido el adecuado de acuerdo con lo sugerido por la bibliografía. Éste no ha modificado ni el tamaño ni la morfología de las partículas de TiH_2 , pero si su descomposición térmica, logrando retrasarla por encima de la de fusión (T_{solidus}) de la aleación de aluminio considerada y sin una significativa pérdida de poder espumante.



9.1.3 Materiales precursores

9.1.3.1 Ruta pulvimetalúrgica (PM)

- Los precursores PM exhiben una notable anisotropía microestructural, la cual esta asociada a la direccionalidad y magnitud de las fuerzas aplicadas durante el compactado.
- La extrusión directa de polvo permite obtener precursores con mayor densificación y cohesión entre las partículas frente a la compresión uniaxial en caliente, pero a la vez produce piezas mucho más orientadas y anisotrópicas internamente.
- La técnica de difracción de rayos X ha resultado ser la técnica más útil a la hora de caracterizar y cuantificar del grado de anisotropía en la microestructura de los precursores, sugiriendo que dicha anisotropía se encuentra no solo en la orientación espacial de las partículas sino fundamentalmente en la orientación cristalina de su unión metálica.
- Se ha demostrado que al tratar térmicamente el material precursor, a una temperatura cercana a la de *solidus* de la aleación base, se mejora y se homogeneiza la unión entre las partículas que constituyen el precursor y además se introduce de forma controlada una cierta porosidad inicial en los precursores sólidos.

9.1.3.2 Ruta FORMGRIP

- El método FORMGRIP presenta, aún a día de hoy, serías dificultades para producir precursores de unas características reproducibles. Resulta complicado controlar eficientemente todos los parámetros del proceso de fabricación (la temperatura del fundido, la dispersión del agente espumante, el enfriamiento, el control de la porosidad inicial en el precursor, etc.), haciéndose necesaria la búsqueda de soluciones o mejoras prácticas.
- El uso de refinador de grano (AlB3) antes de la adición del agente espumante al fundido ha resultado ser una estrategia eficiente y prometedora para mejorar la calidad de los precursores FORMGRIP. En ese sentido, se ha conseguido lograr una reducción de la porosidad inicial de los precursores, además de una mejor distribución de las partículas estabilizadoras (SiC) y del agente espumante (TiH₂) en la matriz metálica al reducir el tamaño de grano.



9.1.4 Proceso de espumado

9.1.4.1 Ruta pulvimetalúrgica

- Se ha encontrado que la conocida expansión semisólida, asociada principalmente al desacople entre las temperaturas de descomposición del TiH_2 y la de fusión del aluminio, se desarrolla de manera anisotrópica, siendo esta expansión preferente en aquellas direcciones en las que se ha aplicado mayor deformación durante el compactado. Este comportamiento característico tiene su origen y viene determinado por el crecimiento de los cracks elongados generados durante la etapa sólida.
- Se ha encontrado que existe una correspondencia directa entre dicho comportamiento anisotrópico durante la expansión semisólida y la textura cristalográfica del material precursor. Este resultado se debe a la relación que guardan ambos fenómenos (expansión y textura) con la resistencia y la orientación de la unión metálica entre las partículas que conforman el precursor de la espuma.
- Se ha logrado la reducción de la expansión semisólida, y sobretodo de su carácter anisotrópico, mediante la aplicación de tratamientos térmicos a los precursores como paso previo a su espumado. En ese sentido, la porosidad inicial generada durante el tratamiento ha resultado de utilidad a la hora de evitar la formación de los cracks elongados causantes de la expansión anisotrópica del material en estado semisólido.

9.1.4.2 Ruta FORMGRIP

- Los precursores FORMGRIP muestran una expansión inicial, en semisólido, de reducida magnitud e isótropa, en contraposición a la observada para los precursores PM. La causa es fundamentalmente el uso de TiH_2 tratado térmicamente y las características iniciales del precursor FORMGRIP (porosidad inicial no elongada y microestructura isótropa).
- La adición del refinador de grano en la preparación del material precursor FORMGRIP produce que la expansión de éste se de de manera más lenta pero a la vez mucho más estable, en términos de un menor drenaje y menos colapso, que la del precursor FORMGRIP original.
- Esta alta estabilidad, derivada de la mejora de la microestructura inicial del precursor, se manifiesta incluso bajo condiciones de espumado a alta temperatura. Este resultado podría ser de utilidad en el control de la fabricación de espumas en molde de geometría compleja, donde los gradientes de temperatura podrían afectar más negativamente a la integridad de la espuma.



9.1.5 Estructura celular y propiedades

9.1.5.1 Estructura celular

- En el caso de los precursores PM, el crecimiento de los poros a partir de los cracks elongados generados en estado sólido produce inevitablemente una notable anisotropía celular en las espumas, incluso a altos factores de expansión. No obstante dicha anisotropía celular puede desaparecer si se reduce o se suprime la anisotropía en la expansión semisólida.
- En el caso de los precursores FORMGRIP la estructura celular no presenta dicha anisotropía en la morfología de los poros, debido a su crecimiento isótropo una vez el metal ha fundido. No obstante sí que muestra mayores zonas con defectos, debido al mayor drenaje y colapso como consecuencia de la distribución poco homogénea de las partículas estabilizadoras (SiC). En ese sentido, el uso de precursores con refinador de grano ha demostrado ser de gran utilidad para solventar ambos problemas.
- Se ha encontrado que las espumas fabricadas por la ruta pulvimetalúrgica poseen un elevado grado de conectividad entre poros (o interconexiones). Este hecho contrasta con la clasificación típica de estos materiales como estructuras de celda cerrada debido a su apariencia macroscópica y resalta con ello la importancia de la caracterización de la estructura a un nivel microscópico de forma más detallada que la que hasta ahora se ha considerado en las investigaciones sobre espumas metálicas.
- El grado de conectividad entre poros a nivel global viene influenciado directamente, aunque en distinta medida, por los diversos parámetros del proceso de fabricación. La dependencia con el grado de expansión (porosidad) exhibe un comportamiento característico, debido por un lado al efecto de la expansión semisólida (a baja porosidad) y por otro al adelgazamiento de la pared celular (a alta porosidad). Es por ello que las espumas fabricadas a partir de precursores con alta expansión semisólida han presentado los valores más altos de conectividad en todo el rango de porosidad analizado. Por otro lado, la composición de la aleación base ha resultado tener un importante efecto sobre la generación de las interconexiones, a través del encogimiento intrínseco durante el enfriamiento (β) y de la anchura del intervalo de solidificación ($\Delta T_{LS} = T_{liquidus} - T_{solidus}$). En ese sentido a menores β y ΔT_{LS} , menor ha sido el grado de conectividad registrado en las espumas.
- Se ha encontrado que las interconexiones tienen a localizarse en las zonas centrales y/o las regiones de menor velocidad de solidificación. En ese sentido, se ha demostrado que el aumento de la velocidad de enfriamiento de la espuma tras la expansión puede reducir considerablemente la generación y la localización de este tipo de defectos de las espumas.



9.1.5.2 Propiedades

- El aumento de la velocidad de solidificación de la espuma tiende a producir un endurecimiento de la matriz metálica como consecuencia de la reducción del tamaño de grano. También se ha visto que la respuesta mecánica (curva esfuerzo-deformación) se ve notablemente mejorada al aumentar el ritmo de enfriamiento de la espuma, incluso teniendo en cuenta el endurecimiento de la matriz.
- El esfuerzo de colapso (σ_c) de las espumas de aluminio no cumple con las expectativas para materiales de celda cerrada. De hecho los valores experimentales de σ_c se sitúan entre los predichos por los modelos establecidos por Gibson y Asbhy para estructuras ideales de celda abierta y de celda cerrada.
- Se ha encontrado además que dicha desviación de σ_c respecto a los modelos teóricos depende directamente del grado de conectividad entre celdas presente en la espuma, parámetro medido mediante la técnica de picnometría.
- Se ha propuesto la inclusión de un término extra en el modelo teórico para el esfuerzo de colapso de espumas de celda cerrada que permita tener en cuenta y corregir la influencia de las interconexiones a través de la medida del contenido de celda abierta.

9.1.6 Simulación y post-procesado

- Se ha demostrado que el uso de técnicas o herramientas computacionales, como es el método de los elementos finitos (FEM), puede resultar de gran utilidad para evaluar el comportamiento de las espumas de aluminio en muy diversas situaciones. No obstante, para su implementación, el modelo ha requerido de un adecuado conocimiento de la relación estructura-propiedades de las espumas.
- Entre otras cosas, los resultados obtenidos mediante simulación FEM han permitido conocer la evolución temporal del perfil de temperatura en el interior de una estructura celular a partir del registro de su evolución en un solo punto, algo que es inviable experimentalmente.
- Por último, se han encontrado los límites de aplicabilidad, en tamaño y densidad, de un conocido tratamiento térmico de una aleación de aluminio en espumas de la misma composición. De esta manera se dispone ahora de una herramienta o técnica complementaria muy útil para evaluar la mejora de la respuesta mecánica de las piezas ensayadas.



9.2 Aplicabilidad de los resultados

A continuación se exponen de manera resumida algunas de las recomendaciones más importantes, extraídas de esta Tesis, que sería conviene tener en cuenta a fin de obtener una espuma de aluminio con estructura celular mejorada.

- Las materias primas de las que se disponga han de presentar una calidad mínima. En el caso de la ruta pulvimetalúrgica ha de tenerse un buen control sobre las distribuciones de tamaño de partícula, asegurando que cubran todos los valores posibles y permitan alcanzar una suficiente densificación. Se recomienda además un contenido de óxidos entre el 0.3 y 0.6 % para garantizar tanto el compactado como la estabilidad durante el espumado. En el caso de la ruta FORMGRIP es recomendable usar material composite suficientemente homogéneo (en ese sentido el material comercial de Duralcan lo cumple). También es aconsejable disponer de aditivos que permitan modificar las características del fundido a voluntad (p.ej. refinadores de grano).
- En la fabricación de cualquier tipo de espuma se recomienda la selección de aleaciones con un reducido coeficiente de encogimiento en la solidificación, a fin de evitar la formación de las interconexiones en la estructura sólida final. No obstante, en la selección de aleaciones bajo este criterio han de tenerse en cuenta también otras características de la pieza final, como son la densidad, las propiedades mecánicas, etc.
- El agente espumante empleado debería tener siempre una temperatura de inicio de la descomposición por encima de la de fusión de la aleación base empleada a fin de evitar problemas en las primeras etapas del crecimiento. Aunque el TiH_2 ha sido el agente espumante más común para aleaciones de aluminio, se recomienda considerar el uso de otros posibles agentes o el uso del TiH_2 pero realizando el tratamiento térmico adecuado en cada caso para modificar su descomposición y ajustarla a las características de la aleación.
- Se ha de trabajar con material precursor lo más homogéneo posible y con unas características reproducibles, tanto a nivel macroscópico (densificación o porosidad inicial), como a nivel microscópico (distribución de componentes, orientación de los mismos, posible anisotropía en la microestructura, etc.). En la ruta pulvimetalúrgica se recomienda el uso de técnicas de compactado isotrópico, como pueden ser la de técnica de thixocasting o el prensado isostático. En todo caso, se aconseja también el post-procesado de los precursores mediante un tratamiento térmico que permita asegurar una homogeneización y refuerzo de la cohesión entre las partículas.
- En el caso de precursores FORMGRIP el uso de refinadores de grano u otros aditivos se postula como la mejor estrategia aplicable para lograr obtener un material homogéneo.



Su uso permite un mayor control de la porosidad inicial del precursor y es probable que incluso pudiera usarse para reducir el elevado porcentaje de partículas estabilizadoras que se emplean actualmente para garantizar un mínimo de estabilidad durante el espumado, y con ello los costes del procesado (tanto del precursor como de la espuma una vez fabricada).

- El proceso de espumado en molde ha de llevarse a cabo aplicando un calentamiento homogéneo y a un ritmo adecuado que permita el control del crecimiento de la espuma. Este ritmo se aconseja que sea lo suficientemente rápido para que el tiempo de permanencia en el horno sea mínimo y con ello la posible generación de defectos. Dichas condiciones serán propias de cada aleación o composición, configuración del horno, sistema de espumado y además de la densidad o grado de expansión que se quiera alcanzar. En ese sentido, el empleo de técnicas de simulación podría ser una herramienta muy potente a la hora de elegir los parámetros de trabajo adecuados en cada caso, evitando tener que realizar excesivos ensayos de prueba-error hasta lograr el resultado deseado.
- En el caso de realizar el espumado en el interior de moldes cerrados con geometría concreta, es recomendable emplear un sistema de sellado adecuado (como por ejemplo el usado durante la Tesis) que evite las pérdidas de material cuando la espuma rellene por completo su interior. De esta manera se puede asegurar la reproducibilidad tanto en el llenado del molde como en la densidad final de la pieza.
- La solidificación de la espuma una vez que ésta ha rellenado el molde ha de procurar realizarse lo más rápidamente posible, a fin de reducir la cantidad de defectos en la estructura final y asegurar una mejora en las características de la matriz metálica (endurecimiento por refinamiento y reducción de microporosidades). Para lograr altos ritmos de enfriamiento se recomienda, siempre que sea posible, el uso de moldes de espesor reducido y/o de un medio externo con alto poder de disipación de calor (como es el caso del agua, aunque existen muchas otras posibilidades).
- Finalmente, en el caso de que a la espuma se le vaya a dar un uso estructural, se recomienda la aplicación de algún tratamiento térmico de endurecimiento de la matriz metálica. Obviamente ha de tenerse en cuenta si la aleación base es tratable y si la pieza a tratar cumple con los requerimientos necesarios (en cuanto a tamaño y densidad) para asegurar el éxito del tratamiento en toda la muestra, o al menos en la región de interés. De esta forma se conseguiría aumentar la respuesta mecánica de las espumas sin necesidad de recurrir a refuerzos externos (o internos) que aumentasen considerablemente su peso y el costo del procesado.



9.3 Trabajo futuro

En base a lo expuesto en las secciones anteriores, se han definido una serie de posibles líneas futuras de investigación encaminadas a extender el presente trabajo y a continuar con la mejora de la estructura celular y las propiedades de las espumas:

- Ampliar el estudio de la textura presente en los precursores PM y evaluar con más detalle su relación con el comportamiento durante la expansión inicial. Para ello se podrían usar técnicas como la EBSD o la DRX de doble ángulo. La metodología se implementará sobre precursores PM con distinto grado de anisotropía (y/o textura), lo cuales se conseguirá usando distintas técnicas de compactado o mediante post-procesado por tratamiento térmico (recocido) y/o mecánico (laminado).
- Considerar otras aleaciones de aluminio, otros metales y otros agentes espumantes (incluyendo el TiH_2 tratado térmicamente) con el fin de evaluar mejor el efecto de las fuentes secundarias de gas sobre la expansión inicial.
- Extender la caracterización de las interconexiones entre poros al estudio y modelizado de otro tipo de propiedades de los materiales celulares. En ese sentido sería interesante evaluar su efecto sobre las propiedades térmicas (conductividad), las propiedades acústicas (absorción y/o transmisión), e incluso sobre las propiedades eléctricas.
- Mejorar el proceso de fabricación de precursores por la metodología FORMGRIP. El principal objetivo será controlar la porosidad inicial de los precursores y la distribución de las partículas estabilizantes (SiC) y del agente espumante (TiH_2). Como punto de partida se emplearán aleaciones o composites de menor punto de fusión y el TiH_2 tratado térmicamente cuyo *onset* este por encima del que actualmente se emplea.
- Extender el uso de la simulación por elementos finitos y la metodología desarrollada durante la Tesis. Por un lado se usará para predecir el comportamiento de las espumas en situaciones que involucren la respuesta mecánica y por otro para la evaluación de tratamientos térmicos en otros tipos de materiales celulares metálicos de distinta composición, con reducido o nulo contenido de celda abierta (evitando así los problemas asociados a la entrada de agua), con geometrías más complejas, etc.
- Considerar otras rutas de fabricación de espumas, o el desarrollo de nuevas rutas, basadas en el espumado directo del fundido, evitando así los problemas de la expansión semisólida y continuando con las últimas investigaciones realizadas en paralelo a la Tesis (tabla 1.1). El trabajo se centrará por un lado en el uso de partículas estabilizantes de tamaño nanométrico, explorando así las posibilidades de la patente desarrollada



recientemente (tabla 1.3) y por otro lado en el uso de otras aleaciones y/o agentes espumantes, como pueden ser los carbonatos (más baratos), y la posibilidad de implementación de estos procesos a una escala industrial.



Anexos





Anexo I Certificados de participación en congresos



4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids
www.dsl2008-barcelona.com; contact@dsl2008-barcelona.com

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

DSL0163

This letter is to certify that *Mr. J. Lázaro* attended the "4th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2008)", which has been held at Hotel Melià Barcelona, Spain from 9-11 July 2008. During this Meeting, Mr. J. Lázaro contributed with the work entitled:

Heat Transport in Closed Cell Aluminium Foams: Application Notes

DSL2008 Chairman
Prof. Dr. -Ing. Andreas Öchsner

Department of Applied Mechanics / Faculty of Mechanical Engineering
Technical University of Malaysia / 81310 UTM Skudai, Johor - Malaysia
Phone: +607-55-34766 / Telefax: +607-5566159
Tel. (ext): 34766 / Room: C24-333
Andreas.oechsner@utm.my

DSL2008 General Chairman
4th International Conference on Diffusion in Solids and
Liquids DSL-2008, <http://dsl2008-barcelona.com>

ACE-X General Chairman
2nd International Conference on Advanced Computation Engineering
Mechanics and Experimenting ACE-X 2008, <http://ace-x2008.com>



MetFoam 2009



We are pleased to confirm that

JAIME LÁZARO NEBREDÁ

has attended the **METFOAM 2009** Conference that was held in
Bratislava on September 1-4, 2009.

Dr. Ing. František Simančík

Chairman of MetFoam 2009



MetFoam 2011
7th International Conference
on Porous Metals and Metallic Foams
September 18-21, 2011 / Bexco, Busan, Korea

To: Jaime Lazaro
Condensed Matter Physics Department
University of Valladolid

Certificate of Participation

Dear Jaime Lazaro,

Thank you for your registration for the *7th International conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2011)*, held at BEXCO, in Busan, Korea on September 18-21. Hereby we confirm that you have attended the Conference.

Bo-Young Hur
Chair, Organizing Committee of MetFoam 2011
Department of Nano and Advanced materials, Gyeongsang National University

Secretariat of the MetFoam 2011 :
Sejong Convention Services Co., Ltd.
Address: Room 505, Taeyang Bldg., 44-2, Yeouido-dong, Yeongdeungpo-gu, Seoul, Korea
Fax: +82-2-783-3475 E-mail: secretariat@metfoam2011.org



De: [Metfoam 2013](#)
A: jlazaro@fmc.usa.es
Cc: arabiei@ncsu.edu
Asunto: Confirmation of Metfoam Conference participation
Fecha: martes, 16 de julio de 2013 21:55:53



**8th International Conference on
Porous Metals and Metallic Foams**

June 23-26, 2013
Raleigh Convention Center, Raleigh, NC

Dear Jaime Lazaro:

I am writing to acknowledge, confirm, and thank you for your participation in the 8th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (Metfoam), held June 23-26, 2013 in Raleigh, North Carolina, USA. Your participation helped make this conference a success. I look forward to seeing you at future Metfoam conferences.

Thank you.

Sincerely,

Afsaneh Rabiei

Afsaneh Rabiei, PhD
General Chair of Metfoam 2013



Anexo II Certificados de estancias en centros extranjeros

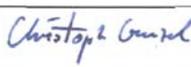
PROGRAMA NACIONAL DE FORMACIÓN DE PROFESORADO UNIVERSITARIO

3. Documentos para solicitar estancias breves y traslados temporales de la beca

3.1. Estancias breves en España y en el extranjero

IMPRESO 3.2.5.- CERTIFICADO DEL CENTRO RECEPTOR TRAS LA ESTANCIA BREVE CERTIFICATE OF STAY IN A FOREIGN INSTITUTION

JAIME LÁZARO NEBRED
NIF: 71101099A
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid
REF: AP2007-03318

1. Becario/ Applicant:
Nombre y apellidos/ Name: JAIME LÁZARO NEBRED
D.N.I./ National identity Card: 71101099A
Centro de aplicación de la beca/ Home Institución: DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA (UNIVERSIDAD DE VALLADOLID)
2. Centro en el que se ha realizado la estancia/ Host institution:
Nombre/ Name: HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALEN UND ENERGIE
Dirección/ Address: GLIENICKER STRASSE, 100
Localidad/ Country: D-14109 BERLIN (ALEMANIA)
3. Investigador responsable en el centro de la estancia/ Responsible person in the Host
Institución/ Institution: SF3- MATERIALS SCIENCE DEPARTMENT-
Nombre/ Name: CHRISTOPH GENZEL
Cargo/ Post: DEPUTY DIRECTOR
CERTIFICO: que el becario arriba mencionado ha realizado una estancia en este centro en las siguientes fechas: desde 01 / 08 / 2009 hasta 31 / 10 / 2009
THIS IS TO CERTIFY: that the above mentioned person has performed a stay in this Institution in the following dates: From: 01 / 08 / 2009 To: 31 / 10 / 2009
Lugar y fecha: BERLIN, 30 / 10 / 2009 City and date:
Firma y Sello/ Signature & Stamp 

MICINN/SEU/DGU. Programa nacional de becas de FPU. Cuaderno del becario. Beneficios correspondientes del programa. Certificado del centro receptor tras el traslado temporal o la estancia breve.

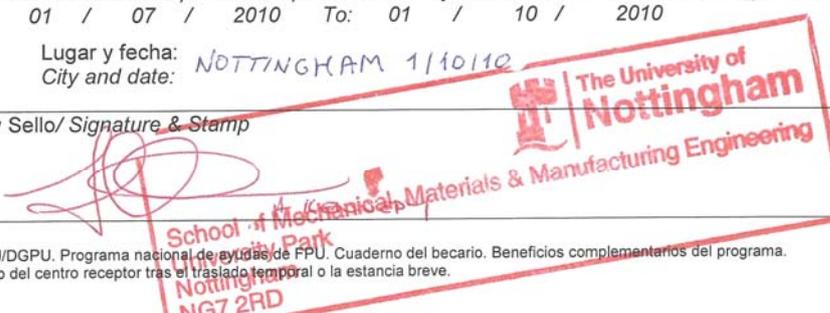


PROGRAMA NACIONAL DE FORMACIÓN DE
PROFESORADO UNIVERSITARIO

Documentos para solicitar estancias breves y
traslados temporales

Estancias breves en España y en el extranjero

CERTIFICADO DEL CENTRO RECEPTOR TRAS LA ESTANCIA BREVE
CERTIFICATE OF STAY IN A FOREIGN INSTITUTION

1. Becario/ Applicant:
Nombre y apellidos/ Name: JAIME LAZARO NEBREDA
D.N.I./ National identity Card: 7110099A
Centro de aplicación de la beca/ Home Institución: UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
2. Centro en el que se ha realizado la estancia/ Host institution:
Nombre/ Name: UNIVERSITY OF NOTTINGHAM
Dirección/ Adress: DEPARTMENT OF MECHANICAL MATERIALS AND MANUFACTURING ENGINEERING, UNIVERSITY PARK, NOTTINGHAM, NG7 2RD, UK
Localidad/ Country: NOTTINGHAM, UK
3. Investigador responsable en el centro de la estancia/ Responsible person in the Host
Institución/ Institution: DEPARTMENT OF MECHANICAL MATERIALS AND MANUFACTURING ENGINEERING
Nombre/ Name: ANDREW KENNEDY
Cargo/ Post: ASSOCIATE PROFESSOR
CERTIFICO: que el becario arriba mencionado ha realizado una estancia en este centro en las siguientes fechas: desde 01 / 07 / 2010 hasta 01 / 10 / 2010
THIS IS TO CERTIFY: that the above mentioned person has performed a stay in this Institution in the following dates: From: 01 / 07 / 2010 To: 01 / 10 / 2010
Lugar y fecha: City and date: NOTTINGHAM 1/10/10
Firma y Sello/ Signature & Stamp

<small>EDU/SGU/DGPU. Programa nacional de ayudas de FPU. Cuaderno del becario. Beneficios complementarios del programa. Certificado del centro receptor tras el traslado temporal o la estancia breve.</small>



Anexo III Certificados de colaboración en tareas docentes



DPTO. FÍSICA MATERIA CONDENSADA,
Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena s/n, 47011 Valladolid - España
Tlf: 34 983 423572 - 423196
Fax: 34 983 423192
e-mail: sajasaez@fmc.uva.es

JOSE ANTONIO DE SAJA SAEZ, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

CERTIFICA:

Que según consta en los archivos del citado Departamento, el doctorando Jaime Lázaro Nebreda, becario FPU (REF: AP2007-03318) del departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, ha impartido en el ámbito del Departamento, la Docencia Oficial que a continuación se relaciona:

DOCENCIA DE PREGRADO

- **Curso 2007-2008**
 - Asignatura: Física del Estado Sólido
5º Curso de la licenciatura en Física. Troncal cuatrimestral (1C); 6 créditos
Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 20 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas

- **Curso 2008-2009**
 - Asignatura: Física del Estado Sólido
5º Curso de la licenciatura en Física. Troncal cuatrimestral (1C); 6 créditos
Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 20 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas
 - Física de Materiales
2º Curso de la licenciatura en Física. Optativa (1C). 6 créditos
Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 15 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas

- **Curso 2009-2010**
 - Asignatura: Física del Estado Sólido
5º Curso de la licenciatura en Física. Troncal cuatrimestral (1C); 6 créditos



Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 20 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas

- Física de Materiales
2º Curso de la licenciatura en Física. Optativa. 6 créditos
Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 15 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas
- **Curso 2010-2011**
 - Asignatura: Física del Estado Sólido
5º Curso de la licenciatura en Física. Troncal cuatrimestral; 6 créditos
Tipo docencia: Clases de teoría y problemas
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 1 crédito
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 20 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas
 - Asignatura: Ampliación de Física del Estado Sólido
5º Curso de la licenciatura en Física. Optativa cuatrimestral; 6 créditos
Tipo docencia: Clases teóricas y prácticas de laboratorio:
"Prácticas de introducción a la investigación"
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 2,5 créditos.
Numero de grupos y alumnos: 2 grupos; 1 alumnos/grupo
Número Total de horas: 50 horas
 - Caracterización de propiedades mecánicas
Master en Instrumentación en Física. Optativa. 2 créditos ECTS
Tipo docencia: Practicas de laboratorio
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 4 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas
 - Calorimetría y termogravimetría
Master en Instrumentación en Física. Optativa. 2 créditos ECTS
Tipo docencia: Practicas de laboratorio
Numero horas/créditos impartidos por grupo: 10 horas
Numero de grupos y alumnos: 1 grupos; 4 alumnos/grupo
Número Total de horas: 10 horas

En Valladolid a 1 de Julio de 2011

DEPARTAMENTO
Física de la Materia Condensada
Cristalografía - Mineralogía
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Dr.: José Antonio de Saja Sáez
Director del Departamento



**PROGRAMA NACIONAL DE FORMACIÓN DE
PROFESORADO UNIVERSITARIO**

2. Documentos durante la vigencia de la ayuda

2.2 COMUNICACIÓN DE COLABORACIÓN EN TAREAS DOCENTES

D./D^a María de los Ángeles García de las Heras, en calidad de responsable del Servicio de Investigación de la Universidad de Valladolid, informa que el personal investigador en formación del Programa Nacional de Formación de Profesorado, cuyos datos se indican a continuación, ha sido autorizado a colaborar en las tareas docentes del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, a propuesta del mismo, por un máximo de 60 horas anuales:

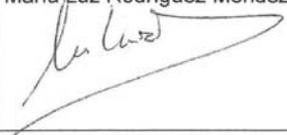
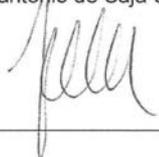
Beneficiario de la ayuda: Jaime Lázaro Nebreda
Referencia: AP2007-03318
Materia o contenido en que prestará su colaboración:

Asignatura	Plan de estudios	Nº Créditos
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO	Licenciatura en Física (1C)	1
AMPLIACIÓN DE FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO	Licenciatura en Física (2C)	5

Periodo en que lo desarrollará: curso académico 2010-2011
Número de horas anuales: 60
Breve descripción de la actividad docente a realizar:
Docencia de las prácticas de estas asignaturas y colaborar en las clases de teoría y/o problemas
Curso académico 2010-2011

En Valladolid a 17 de FEBRERO de 2011

Firmado.

VºBº del Director de la tesis María Luz Rodríguez Mendez 	VºBº del Director del Departamento: Jose antonio de Saja Sáez 	VºBº del Vicerrector de Investigación (o del cargo que corresponda en otros casos)
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

EDU/SGE/DGPU –Programa nacional de becas y ayudas FPU. Cuaderno del becario. Documentos durante la vigencia de la ayuda.



MINISTERIO
DE EDUCACION

SECRETARIA GENERAL
DE UNIVERSIDADES

**CERTIFICACION DE REALIZACION DE TAREAS DOCENTES REALIZADAS
CURSO ACADEMICO 2010-2011**

IDENTIFICACIÓN

D/D^a **Jaime LAZARO NEBREA**
NIF: **71101099A**
Referencia: **AP2007-03318**

HECHOS

Mediante escrito de 25 febrero de 2011, se comunica la realización de tareas docentes en un departamento universitario de la Universidad de Valladolid.

DOCUMENTACIÓN QUE ACOMPAÑA

-Impreso 2.2 del cuaderno de impresos, debidamente cumplimentado y firmado por el responsable del Servicio de Investigación de la Universidad de Valladolid, con los vistos buenos del director de la tesis, del departamento y del vicerrectorado de investigación.

ACUERDO

De conformidad con el Artículo 9.1.J de la Orden EDU/61/2011, de 20 de enero, por la que se convocan las ayudas para becas y contratos de Formación de Profesorado Universitario del Programa Nacional de Formación de Recursos Humanos de Investigación, en el marco del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008-2011, se reconocen las tareas docentes desarrolladas durante 60 horas por D. /Dña. Jaime LAZARO NEBREA en el departamento de Física de la Materia Condesada, cristalografía y Mineralogía en la Universidad de Valladolid.

Madrid 1 de septiembre de 2011

LA JEFA DE SERVICIO DE FORMACION Y PERFECCIONAMIENTO


Mercedes Díez Rubio

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID



**PROGRAMA NACIONAL DE FORMACIÓN DE
PROFESORADO UNIVERSITARIO**

2. Documentos durante la vigencia de la ayuda

2.2 COMUNICACIÓN DE COLABORACIÓN EN TAREAS DOCENTES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
REGISTRO AUXILIAR CASA DEL
ESTUDIANTE

Nº. 201200006471

28-02-12 11:17:49

D./D^a María de los Ángeles García de las Heras, en calidad de responsable del Servicio de Investigación de la Universidad de Valladolid, informa que el personal investigador en formación del Programa Nacional de Formación de Profesorado, cuyos datos se indican a continuación, ha sido autorizado a colaborar en las tareas docentes del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, a propuesta del mismo, por un máximo de 60 horas anuales:

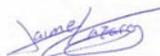
Beneficiario de la ayuda: Jaime Lázaro Nebreda
Referencia: AP2007-03318
Materia o contenido en que prestará su colaboración:

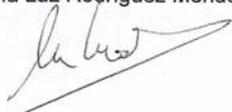
ASIGNATURA	CÓDIGO	PLAN	CURSO	Nº horas
AMPLIACIÓN DE FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO	44056	277	5 (2C)	20
FÍSICA DE MATERIALES	45757	469	2 (1C)	30
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO	44054	277	5 (1C)	10

Período en que lo desarrollará: curso académico 2011-2012
Número de horas anuales: 60
Breve descripción de la actividad docente a realizar:
Docencia de las prácticas de estas asignaturas y colaborar en las clases de teoría y/o problemas

Curso académico 2011-2012

En Valladolid a 22 de FEBRERO de 2011

Firmado. 

VºBº del Director de la tesis María Luz Rodríguez Méndez 	VºBº del Director del Departamento: Juan Ignacio Jiménez López 	VºBº del Vicerrector de Investigación (o del cargo que corresponda en otros casos)
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------



Universidad de Valladolid

Cursos de Extensión Universitaria y Formación Continua



D. JAIME LÁZARO NEBREDA

con D.N.I. número 71101099A, ha participado como Ponente en el Curso "MATERIALES CELULÁRES METÁLICOS", celebrado en Valladolid, del 21 al 30 de noviembre de 2011, con una duración de 12 horas, por el que se expide a su favor el presente

HACE CONSTAR

Valladolid, a treinta de noviembre de dos mil once

Fdo.: D. Nombre Apellido Apellido
Director del Curso

MIGUEL APPELL RODRÍGUEZ PÉREZ
EUGENIO SALGADO QUIJANO

