(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
11 de diciembre de 2014 (11.12.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/195545 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B22F 3/11 (2006.01) *C22C 1/08* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070432

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de mayo de 2014 (27.05.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201330839 6 de junio de 2013 (06.06.2013) ES

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE VALLADOLID** [ES/ES]; Plaza del Colegio Santa Cruz, 8, E-47002 Valladolid (ES).

(72) Inventores: **RODRIGUEZ PEREZ, Miguel Angel**; Plaza del Colegio Santa Cruz, 8, E-47002 Valladolid (ES). **SOLORZANO QUIJANO, Eusebio**; Plaza del Colegio Santa Cruz, 8, E-47002 Valladolid (ES). **LAZARO NEBREDA, Jaime**; Plaza del Colegio Santa Cruz, 8, E-47002 Valladolid (ES).

(74) Mandatarios: **CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel** et al.; C/Goya no. 11, E-28001 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciónes según la Regla 4.17:

— *sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))*

[Continúa en la página siguiente]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING A METAL FOAM

(54) **Título** : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA ESPUMA METÁLICA

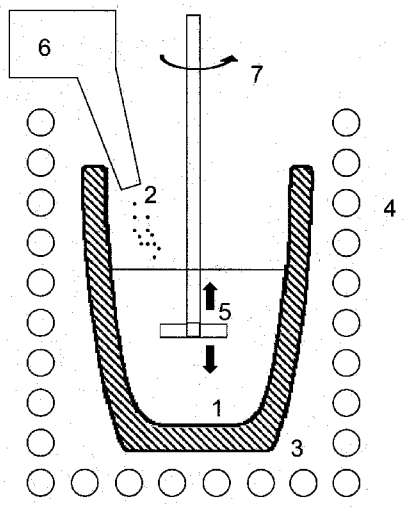


Fig. 1

(57) **Abstract**: The invention relates to a novel method of producing aluminum foams by incorporating silicon oxide (SiO_2) nanoparticles, said nanoparticles causing a sufficient increase in viscosity to stabilise the bubbles in the metal while said metal remains in a molten state. The method according to the invention is suitable for use in the production of panels, sandwich panels and low-density parts. The parts produced can be used for structural purposes, for the reduction of vibrations, for thermal purposes or for acoustic purposes.

(57) **Resumen**: La presente invención describe un nuevo método de fabricación de espumas de aluminio por la incorporación de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2), que producen un aumento de viscosidad suficiente para la estabilizar las burbujas en el metal mientras éste permanece en estado fundido. El método de la invención es útil para la fabricación de paneles, paneles sándwich y piezas de densidad reducida. Las piezas fabricadas pueden ser utilizadas en aplicaciones estructurales, reducción de vibraciones, aplicaciones térmicas o aplicaciones acústicas.

WO 2014/195545 A1

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA ESPUMA METÁLICA

Campo de la invención

La presente invención refiere a un método de obtención de metales celulares. Los materiales fabricados por el procedimiento de la invención tienen aplicaciones estructurales, térmicas, acústicas y de reducción de vibraciones, y son de interés para cualquier área de ingeniería, en particular en los sectores aeronáutico, automovilístico y gran transporte.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos de fabricación de espumas metálicas son procesos económicamente más viables a escala industrial que cualquier otro proceso de fabricación de materiales metálicos celulares. Esto es debido a ofrecer tasas de producción más elevadas a menor coste.

Entre todos los metales, el aluminio y el magnesio son los de mayor potencial para ser producidos bajo la forma de espuma metálica por su baja densidad intrínseca, su bajo punto de fusión, precio de mercado moderado y su alto interés tecnológico y de sus aleaciones.

Los primeros procesos de producción de espumas metálicas estaban basados en los diferentes puntos de fusión y ebullición de los metales. Calentándolos a una temperatura y presión determinadas se conseguía llevar a ebullición uno de los metales mientras la el otro permanece sólo fundido. La gran desventaja que presenta este método era la utilización de mercurio para generar la fase gaseosa, dada su toxicidad.

El uso posterior de métodos físicos para la producción de espumas metálicas por inyección directa de gas en el metal fundido hizo necesaria la presencia de partículas estabilizadoras. El proceso de estabilización implica conseguir una viscosidad suficiente para que el gas generado sea retenido en el caldo en estado fundido. Sin embargo, además de conseguir estabilizar el estado fundido se necesita ser capaz de generar un gas finamente dispersado para dar lugar a burbujas “individuales” y, posteriormente, solidificar la espuma en un tiempo breve para conservar la estructura celular en el mejor estado posible.

Para conseguirlo, el espumado directo con gas o con un agente espumante y la ruta pulvimetalúrgica han sido los procesos más utilizados en la técnica.

Las solicitudes US 4,973,358 y US 5,112,697 de Alcan describen un espumado directo con gas en continuo. Un inyector libera el gas en un compuesto de matriz metálica en estado fundido. En estas patentes la viscosidad del metal fundido es lo suficientemente alta como para conservar las burbujas, ya que el material incluye porcentajes de hasta el 20% de partículas cerámicas, generalmente carburo de silicio (SiC). Sin embargo, los materiales generados por este procedimiento presentan una gran variación de propiedades a lo largo del espesor formando un gradiente acentuado, además de una notable anisotropía celular con tamaños de celda de hasta 20mm y una densidad que suele ser inferior a 0,4 g/cm^3.

La solicitud US 4,713,277 de Shinko Wire describe un método de espumado directo con agente espumante. Para lograr una viscosidad suficiente para generar la espuma estable, la patente adiciona calcio sobre aluminio puro fundido en una etapa previa al espumado. El aluminio y el calcio forman compuestos intermetálicos que aumentan la viscosidad. La generación de la estructura celular se consigue después añadiendo hidruro de titanio. Esta mezcla se expande lentamente hasta alcanzar un volumen cercano a 1m^3, para enfriarse después. La estructura celular de la espuma de aluminio producida por este método presenta un tamaño de poro y densidad homogénea, en el rango de 0,18-0,4 g/cm^3. Sin embargo el método está limitado al uso de una única aleación de aluminio con bajas o nulas concentraciones de aleantes, y presenta el inconveniente de la necesidad de rebanar el bloque obtenido en planchas siendo necesarias varias operaciones intermedias hasta conseguir piezas terminadas.

Las solicitudes DE 4018360 y US 5,151,246 desarrollan procedimientos de espumado de precursores fabricados mediante la ruta Pulvimetalúrgica (PM). La US 5,393,485 y la patente EP 0559097 B1 describen procesos similares que permiten la fabricación por la extrusión directa de polvos en paralelo a otros procedimientos para la fabricación, también por métodos pulvimetalúrgicos, de planchas sándwich con núcleo de espuma de aluminio y láminas sólidas en las caras exteriores. En todos los procedimientos PM es posible la generación de una espuma estable gracias a los óxidos presentes en la superficie de cada una de las partículas de polvo de metal, mientras que el gas es generado en la descomposición térmica de los hidruros, típicamente hidruro de titanio. La ventaja que ofrecen estos métodos es la capacidad de producir piezas en moldes de una geometría deseada y por tanto mejor

industrialización. Sin embargo, el coste de procesado y materias primas es su principal inconveniente, además de las numerosas etapas necesarias para la obtención de la espuma final, el escaso control del proceso de horneado y la generación de gas por debajo del punto de fusión de la aleación. Este último factor tiene una notable influencia en la estructura celular obtenida.

Las solicitudes US 7,073,558 y US 7,261,141 describen métodos basados en la disolución de hidrógeno en el metal fundido bajo atmósferas controladas de alta presión. El proceso de disolución es seguido por una rápida precipitación del gas en forma de finas burbujas y solidificación, ambos inducidos por enfriamiento. El material obtenido presenta los inconvenientes de una estructura celular anisotrópica y en general de una baja reducción de densidad. Además, la complejidad tecnológica del proceso conlleva un alto coste de producción marginando los usos de estos materiales a aplicaciones muy específicas donde el precio no es un inconveniente. Otra de las limitaciones fundamentales es su uso restringido a aleaciones eutécticas o metales puros, por la necesidad de producir una rápida transición del estado líquido al sólido. Sólo un rápido enfriamiento ("quenching térmico") es capaz de preservar la estructura celular, de lo contrario las burbujas de gas desaparecerían puesto que no existe ningún agente estabilizador.

La patente US 7452402 B2 describe rutas de colada para la producción de espumas de aluminio utilizando carbonatos de calcio, magnesio, dolomitas y sus variantes alotrópicas. Los productos de descomposición del carbonato generan un aumento de viscosidad, o estabilización, por la generación de óxidos a la vez que generan gas. Se consiguen espumas de densidad en el rango de 0,6-0,8 g/cm^3. El proceso permite la obtención de grandes cantidades de material en forma de planchas a través de un proceso en continuo con bajos costes asociados. Sin embargo, el material presenta un carácter frágil dada la gran cantidad de óxidos presentes en la matriz. Además, la calidad estética de la espuma no es comparable a la de los materiales producidos por la ruta PM.

Todos los procesos descritos en la técnica consiguen una reducción en peso frente al metal de partida de entre 2 y 14 veces. Sin embargo muchos presentan deficiencias en la calidad final y estructura de los materiales obtenidos, descontando que los costes de producción en la mayoría de los casos hacen inviable su industrialización.

La patente DE 102010024669 B3 introduce el concepto de estabilización reactiva en la que se forman subproductos de las reacciones que estabilizan el fundido. Esta patente utiliza partículas micrométricas de dióxido de silicio (SiO_2) en elevadas concentraciones, entre 2,5 y 7,5% en peso, que se mezclan con la aleación de aluminio en estado fundido, rica en magnesio. El magnesio y el dióxido de silicio son los elementos básicos para la reacción de estabilización que da lugar a la formación de espinelas. Además de la presencia de magnesio en la aleación de partida también son necesarias entre 1 y 5 horas para que se produzcan las reacciones in-situ que conducen a la estabilización de la espuma. Por el contrario, la adición de nanopartículas en el procedimiento de la presente invención disminuye drásticamente el tiempo de estabilización y evita la necesidad de magnesio en la aleación, además de que sólo requiere una cantidad mínima de sílice gracias al aumento de la eficiencia de las partículas asociada a su disminución de tamaño.

Los inventores consideran que la publicación más cercana de la técnica es la DE 102007044565 B4, que describe un método para generar matrices metálicas con nanopartículas y resuelve el problema fundamental de conseguir una dispersión óptima para ese tamaño de partículas. Para ello emplea una punta de ultrasonidos sumergida en el metal fundido. El metal contiene un precursor que consiste en unos polvos metálicos compactados y nanopartículas de carburo de silicio (SiC), previamente obtenido por pulvimetalurgia. Sin embargo, la implementación de los ultrasonidos en contacto con el aluminio fundido a altas temperaturas hace que el proceso sea muy complejo técnicamente e implica un gran número de pasos intermedios, influyendo ambos condicionantes de forma definitiva en el alto coste del material. La patente utiliza nanopartículas de distinta composición que la presente invención, cuyo procedimiento no se puede considerar tampoco que quede sugerido por el descrito en la publicación. Contrariamente a la complejidad de utilizar ultrasonidos, la invención consigue sorprendentemente dispersar las nanopartículas de sílice por agitación mecánica. Esta simplificación del procedimiento no podía deducirse tampoco por el comportamiento de las partículas de dióxido de silicio con tamaño micrométrico, y resulta una innovación respecto de la técnica que permite diseñar un proceso viable económicamente con un resultado óptimo en cuanto a las características fisico-químicas del material obtenido.

El problema que se plantea entonces en la técnica es conseguir un procedimiento para la obtención de una espuma metálica homogénea aplicable a cualquier metal de partida, que sea eficiente y de bajo coste. La solución que propone la presente

invención es la incorporación de nanopartículas de dióxido de silicio para estabilizar el metal fundido, que se revela como la etapa crítica.

Descripción de la invención

La presente invención es un procedimiento de obtención de una espuma metálica que comprende: añadir nanopartículas de dióxido de silicio, preferiblemente de sílice pirogénica, en un metal fundido o aleación fundida en proporción de entre 0,01% y 1% en peso respecto del peso total de dicho metal o aleación; la dispersión de dichas nanopartículas por agitación mecánica para obtener una mezcla homogénea estabilizada; generar una fase gaseosa en dicha mezcla estabilizada para obtener una estructura celular; y solidificación de la estructura celular obtenida en la mezcla estabilizada, típicamente por enfriamiento.

En la presente solicitud se define "espuma metálica" como un material cuya fase sólida es un metal o aleación y cuya estructura celular se ha formado como consecuencia de un gas generado en su interior, que ha sido segregado por métodos físicos o químicos cuando la aleación metálica se encuentra en estado fundido dando lugar a una estructura estocástica y única al solidificar. Se obtiene un material metálico celular, que es típicamente un material que combina al menos dos fases, la metálica en estado sólido y una sustancia en estado gaseoso. Esta fase gaseosa conforma su estructura celular.

En una realización preferible del procedimiento de la invención las nanopartículas se añaden al metal fundido o aleación fundida en una proporción de entre 0,03% y 0,2% en peso, más preferiblemente entre 0,03% y 0,1%, la más preferible de 0,1%.

En la presente solicitud se define "nanopartículas" como aquella partícula en que al menos en una de sus dimensiones tiene un tamaño inferior a 1 micra. En una realización preferible de la invención, las nanopartículas de dióxido de silicio presentan un tamaño inferior a 500 nm en dicha dimensión, más preferiblemente inferior a 200 nm.

En la presente solicitud se define "sílice", o dióxido de silicio (SiO_2) como una familia de materiales que comprende aquellos compuestos que presentan un contenido de sílice superior a una composición estequiométrica del 50% de SiO_2, y cualquiera de las variedades cristalinas y/o amorfas, micro y nanométricas de este material.

En particular, son preferibles las nanopartículas de sílice pirogénica, o “fumed silica”. Estas nanopartículas son partículas de sílice amorfo con forma de estructura tridimensional ramificada. Se caracterizan por su baja densidad aparente y alto área superficial. La estructura tridimensional ramificada da lugar a un aumento de la viscosidad, por lo que son utilizadas como espesante y partículas de refuerzo.

En una realización preferible de la invención el metal fundido utilizado es aluminio, y en una realización preferible más dicha aleación fundida es una aleación de aluminio. El procedimiento es efectivo con aluminio primario o secundario o con reciclados de aluminio. Las aleaciones de aluminio pueden contener los aleantes típicamente utilizados en la técnica, como silicio, magnesio, manganeso, cobre, zinc etc. El procedimiento es aplicable a cualquier aleación de la técnica y en particular a otros metales y aleaciones de bajo punto de fusión tales como Mg, Zn, Pb, Sn, etc., o bien aleaciones en base hierro o titanio.

En la presente solicitud se define “dispersión” como el mezclado de las nanopartículas de SiO_2 de forma que quedan distribuidas de una forma homogénea en el seno del material fundido.

En la presente invención la dispersión de las nanopartículas se consigue por mezclado por agitación mecánica (Fig 1), preferiblemente durante un tiempo de entre 30 segundos y 20 minutos, más preferiblemente entre 30 segundos y 5 minutos, lo más preferible entre 30 segundos y 2 minutos.

Los distintos métodos de agitación mecánica comprenden el uso de elementos externos que se introducen en el metal fundido generando con su movimiento, típicamente una combinación de rotación y traslación, la agitación necesaria para que se produzca la dispersión de las nanopartículas. También dicha dispersión se puede lograr mediante la generación de un movimiento en la fase líquida a través de procedimientos en los que la fricción con elementos externos y/o las paredes del recipiente generan la agitación necesaria.

En la presente invención se pueden utilizar mezcladores convencionales con cabezales en formas variadas, aunque los utilizados para mezclar sólidos en líquidos son los más adecuados. La mezcla se conseguiría con velocidades inferiores a 10000 rpm y típicamente inferiores a 3000 rpm. En función de la aleación, la nanopartícula de sílice utilizada y tipo de cabezal mezclador el proceso de mezcla/dispersión puede

llevarse a cabo con velocidades inferiores a 3000 rpm y tiempos inferiores a los 2 minutos.

En la presente invención se pueden utilizar sistemas de mezclado compatibles con procesos en continuo (Fig 2). Por ejemplo, en lugar de en un sistema de mezclado estático, el proceso de mezcla del metal y las partículas de sílice nanométrica se puede realizar en un primer mezclador del que el material se incorporaría a un segundo, tercer o cuarto equipo de mezclado en los que se podría incorporar más sílice, aumentar el tiempo de mezclado o, en una fase final, añadir el agente espumante.

El proceso de mezclado o dispersión provoca un incremento en la viscosidad del metal fundido. En términos generales este incremento puede llegar a ser de 5 a 30 veces la viscosidad del metal o aleación fundida original. Este aspecto es fundamental para conseguir un metal o aleación fundida suficientemente estable para dar lugar a una espuma de baja densidad y estructura celular homogénea.

Se define “estabilización” como el proceso por el cual se modifican las características reológicas de la matriz metálica en estado fundido, de forma que sea capaz de retener una cantidad significativa de la fase gaseosa generada durante el proceso de espumado. Este fenómeno es fundamental para poder generar espumas de baja densidad y limitar los fenómenos de deterioro de la estructura, como la coalescencia o el drenaje, generando estructuras celulares homogéneas. El incremento de la viscosidad y la reducción de la tensión superficial del metal conducen a mejorar la estabilidad de la espuma metálica en estado fundido. El efecto se consigue tanto por la acción directa de las partículas nanométricas sobre el fundido como por la generación de subproductos reactivos secundarios inducidos por la adicción de dichas nanopartículas. La gran eficiencia de las partículas nanométricas de la presente invención permite un contenido más bajo de dichas partículas y tiempos más reducidos para la estabilización de la espuma en comparación con otros procedimientos de la técnica.

Una vez que se ha alcanzado una viscosidad suficiente tal que la movilidad de las burbujas hacia la superficie se haya limitado, se procede a la espumación del metal en estado fundido.

En la presente solicitud se define “fase gaseosa” como la zona del metal o aleación fundida de la invención que se encuentra ocupada por el gas que se ha generado.

El agente químico espumante o hinchante será un elemento o compuesto sólido que se descompone a elevada temperatura y es capaz de generar la fase gaseosa durante un proceso de espumado. De forma que en una realización de la invención la generación de la fase gaseosa es por un método químico. Los agentes utilizados son preferiblemente hidruros metálicos como MgH_2, TiH_2, ZrH_2, HfH_2, etc., carbonatos como carbonato cálcico, carbonato de magnesio, dolomitas, etc., o mezclas de los mismos. Mediante espumantes químicos se pueden alcanzar espumas de densidad hasta 0,20 g/cm^3 cuando la aleación de partida es en base aluminio.

Un agente espumante físico puede ser un gas que se inyecta o se difunde en el metal fundido, o un líquido que se evapora generando la fase gaseosa por incremento de temperatura o por reducción de la presión, dando lugar a poros y a la expansión del metal. Así, en otra realización más de la invención la generación de la fase gaseosa comprende la introducción de un gas por un método físico. Se pueden utilizar distintos gases, como aire, nitrógeno, argón, etc. Las burbujas generadas ascienden hacía la superficie del metal líquido y forman una espuma líquida de baja densidad, mientras el metal, más denso, drena. La espuma resultante puede ser extraída y enfriada bien en un proceso en lotes por inyección a baja presión, rellenado de moldes huecos, etc., o bien en un proceso en continuo. Los procesos en continuo permiten fabricar planchas de espesor variable hasta los 100mm, mientras que los procesos por lotes permiten la fabricación de piezas con formas tridimensionales complejas. Los rangos de densidades de la espuma obtenida con agentes físicos abarcan entre 0,25g/cm^3 y 0,70g/cm^3.

La invención contempla la posibilidad de añadir las nanopartículas y el espumante de forma simultánea. De forma que en una realización más de la invención, la dispersión de las nanopartículas para obtener una mezcla homogénea es simultánea a la generación de la fase gaseosa. Esta posibilidad podría implementarse tanto en un proceso en continuo como por lotes.

Un proceso en continuo es un proceso en el que existe una salida continua del material. El procedimiento de la invención es preferiblemente un proceso continuo.

La invención presenta ventajas tecnológicas definitivas frente a la técnica. La principal es que no depende de la presencia de magnesio, lo que permite su aplicación en cualquier aleación metálica o metal puro. Además utiliza un porcentaje muy bajo de partículas respecto al peso total para estabilizar de forma suficiente el metal o aleación; por otra parte, el aumento de viscosidad producido en el estabilizado es sorprendentemente alto con bajos tiempos de mezcla, incluso inferiores a 5 minutos, utilizando agitadores convencionales. Estas dos últimas características suponen una disminución significativa del coste de producción de las espumas metálicas.

El procedimiento de la invención permite obtener un amplio rango de densidades, con estructuras celulares homogéneas y tamaño de poro promedio controlable. El tamaño de poro se puede controlar ajustando el contenido de las nanopartículas, el tiempo de mezclado, la temperatura, el contenido de agente espumante y el tiempo de espumado. El procedimiento es además compatible con la fabricación por lotes o en continuo.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Fase de mezcla de nanopartículas de SiO_2 y la aleación fundida en un proceso por lotes.

1. Metal en estado líquido
2. Nanopartículas
3. Crisol
4. Horno/ sistema de calentamiento
5. Cabezal mezclador
6. Sistema de dosificación
7. Motor

Figura 2. Fase de mezcla de nanopartículas de SiO_2 y la aleación fundida en una proceso en continuo.

8. Aleación fundida a una tasa ajustada
9. Sistema de dosificación del metal fundido
10. Crisol de mezcla en continuo
11. Horno vertical en continuo
12. Sistema de mezcla en continuo
13. Aleación fundida con nanopartículas

Figura 3. Proceso de mezcla de un agente espumante químico, generación de la espuma y su posterior enfriamiento, de “A” a “D”.

14. Agente espumante químico
15. Aleación fundida con nanopartículas de SiO2
16. Sistema de dosificación del agente espumante
17. Aleación fundida con nanopartículas y agente espumante químico
18. Aleación fundida con poros generados
19. Espuma generada

Figura 4. Proceso de espumado en continuo mediante inyección de gas como agente espumante físico.

20. Aleación fundida con nanopartículas
21. Cubeta de alta temperatura.
22. Sistema de inyección de gas punta vibrante
23. Burbujas generadas ascendiendo
24. Espuma formada en estado liquido
25. Espuma extraída en estado semisólido.

Figura 5. Esquema de la estructura celular de una espuma producida por métodos discontinuos en un crisol.

26. Espuma fabricada en crisol
27. Estructura celular cerca de las pieles
28. Estructura celular interna homogénea

Figura 6. Dibujo esquemático de la estructura celular de una plancha de espuma producida en continuo.

Figura 7. Estructura celular generada por el presente método de fabricación en una espuma de aleación AA2030.

Descripción de un modo de fabricación

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos. Las normas o reglamentos que se citan son accesibles y conocidos por el experto medio, y representan los estándares usados en la técnica para definir las aleaciones que se indican. Todos los porcentajes que se aportan son porcentajes en peso del compuesto en relación al peso total de la composición.

Ejemplo 1: Proceso de fabricación de una espuma metálica de aluminio puro con nanopartículas de SiO_2 pirogénica

Se depositaron 450g de una aleación de aluminio primario AA1050 en un crisol introducido en un horno vertical a una temperatura de 705ºC durante 55 minutos, hasta que el aluminio se fundió. Se añadieron al metal fundido 0,1 wt% de nanopartículas de sílice pirogénica (Aerosil 200, Evonik); estas nanopartículas se habían conservado previamente 2 horas a 200ºC para eliminar la humedad y evitar posibles problemas durante el posterior procesado. Acto seguido se introdujo un agitador con cabezal en forma de hélice de 4 aspas y se agitó durante 1 minuto y 50 segundos a 1500 rpm. En la segunda fase se añadió un 0,8% de TiH_2 en peso sin tratar (D_{50} 25 micras; GfE) mezclado en una proporción 1:4 con polvos de Al y se agitó durante 25s a 450 rpm con el mismo cabezal. La mezcla se incubó en el horno 30 segundos y posteriormente se extrajo y enfrió con aire durante 2 minutos. La espuma generada presentó una densidad homogénea de 0,60g/cm^3.

Ejemplo 2: Proceso de fabricación de una espuma metálica de aleación de aluminio 2030 con nanopartículas de SiO_2 pirogénica

400g de una aleación de aluminio AA2030 se depositaron en un crisol introducido en un horno vertical a una temperatura de 685ºC durante 50 minutos, hasta que el material introducido se fundió. Se añadieron al metal fundido 0,05% nanopartículas de sílice en peso (Aerosil 200 Evonik); estas nanopartículas se habían conservado previamente 2 horas a 200ºC para eliminar la humedad y evitar posibles problemas durante el posterior procesado. Acto seguido se introdujo el agitador con cabezal en forma de hélice de 4 aspas y se agitó durante 1 minuto y 40 segundos a 1800 rpm. En la segunda fase se añadió un 1,2 wt.% de TiH_2 (D_{50} 25 micras; GfE) mezclado en una proporción 1:4 con polvos de AlSi10, y se agitó durante 30s a 450 rpm con el mismo cabezal. Los polvos habían sido previamente precalentados a 200ºC. La mezcla se dejó en el horno 1 minuto, posteriormente se extrajo y enfrió con aire durante 2 minutos. La espuma generada presentó una densidad homogénea de 0,45g/cm^3 y una estructura celular mostrada en la figura 7.

Ejemplo 3: Proceso de fabricación de una espuma metálica de aleación de aluminio 2030 con nanopartículas de SiO_2 pirogénica

475g de aleación de aluminio AA2030 se depositaron en un crisol introducido en un horno vertical a una temperatura de 685ºC durante 50 minutos hasta que el material introducido se fundió. Se añadieron al metal fundido 0,03 wt% nanopartículas de sílice pirogénica (Aerosil 380; Evonik); estas nanopartículas se habían conservado

previamente 2 horas a 200ºC para eliminar la humedad y evitar posibles problemas durante el posterior procesado. Acto seguido se introdujo el agitador con cabezal en forma de hélice de 4 aspas y se agitó durante 1 minuto y 50 segundos a 1400 rpm. En la segunda fase se añadió un 0.6 wt.% de TiH_2 (D_{50} 25 micras; GfE) mezclado en una proporción 1:4 con polvos de AlSi10 y se agitó durante 40s a 450 rpm con el mismo cabezal. La mezcla de polvos había sido previamente precalentada a 200ºC. La mezcla se dejó en el horno 20 segundos, posteriormente se extrajo y enfrió con aire durante un tiempo de 2 minutos. La espuma generada presentó una densidad homogénea de 0,75g/cm^3 .

Ejemplo 4: Proceso de fabricación de una espuma metálica de Zn puro con nanopartículas de SiO_2 pirogénica

1,3 kg de Zinc puro se depositaron en un crisol introducido en un horno vertical a una temperatura de 550ºC durante 45 minutos hasta que el material introducido se fundió. Se añadieron al metal fundido 0,04 wt% nanopartículas de sílice (Aerosil 200; Evonik); estas nanopartículas se habían conservado previamente 2 horas a 200ºC para eliminar la humedad y evitar posibles problemas durante el posterior procesado. Acto seguido se introdujo el agitador con cabezal en forma de hélice de 4 aspas y se agitó durante 4 minutos a 600 rpm. En la segunda fase se introdujo un sistema de inyección de gas y se burbujeó aire a una tasa ajustada. La espuma generada se extrajo inmediatamente del horno y enfrió con aire hasta que se solidificó. Presentó una densidad homogénea de 0,90 g/cm^3 .

Ejemplo 5: Proceso de fabricación de una espuma metálica de aleación de aluminio 2030 con nanopartículas de SiO_2 pirogénica

475g de aleación de aluminio AA2030 se depositaron en un crisol introducido en un horno vertical a una temperatura de 730ºC durante 45 minutos hasta que el material introducido se fundió. Se añadieron al metal fundido 0,09 wt% nanopartículas de sílice pirogénica (Aerosil 200; Evonik). Estas nanopartículas se habían conservado previamente 2 horas a 200ºC para eliminar la humedad y evitar posibles problemas durante el posterior procesado. Acto seguido se introdujo el agitador con cabezal en forma de hélice de 4 aspas y se agitó durante 2 minutos a 600 rpm. Posteriormente se redujo la temperatura del horno hasta los 655ºC y se esperaron 10 minutos para que la mezcla redujera su temperatura. Alcanzados los 655ºC se procedió a agitar nuevamente durante 1 minuto y 30 segundos. En la segunda fase se añadió un 1 wt.% de TiH_2 (D_{50} 25 micras; GfE) mezclado en una proporción 1:4 con polvos de AlSi10 y se agitó durante 30s a 450 rpm con el mismo cabezal. La mezcla de polvos había sido

previamente precalentada a 200ºC. La mezcla se dejó en el horno 20 segundos, posteriormente se extrajo y enfrió con aire durante un tiempo de 2 minutos. La espuma generada presentó una densidad homogénea de 0,55g/cm^3 .

Reivindicaciones

1. Un procedimiento de obtención de una espuma metálica, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
   a) añadir nanopartículas de dióxido de silicio en un metal fundido o aleación fundida en proporción de entre 0,01% y 1% en peso respecto del peso total de dicho metal o aleación,
   b) dispersión de dichas nanopartículas por agitación mecánica para obtener una mezcla homogénea estabilizada,
   c) generar una fase gaseosa en la mezcla estabilizada de la etapa b),
   d) solidificación de la mezcla estabilizada de la etapa c) para obtener la espuma metálica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dichas nanopartículas de dióxido de silicio son de sílice pirogénica.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la proporción de dichas nanopartículas es de entre 0,03% y 0,2% en peso.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que dicha proporción es de 0,1% en peso.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dichas nanopartículas presentan un tamaño inferior a 500 nm en al menos una de sus dimensiones.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho tamaño es inferior a 200 nm.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho metal fundido es aluminio.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicha aleación fundida es una aleación de aluminio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha dispersión se realiza durante un tiempo de entre 30 segundos y 20 min.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que dicho tiempo es de entre 30 segundos y 5 min.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que dicho tiempo es de entre 30 segundos y 2 min.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicha generación de la fase gaseosa de la etapa c) es por un método químico.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha generación de la fase gaseosa de la etapa c) comprende la introducción de un gas por un método físico.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dichas etapas b) y c) son simultáneas.

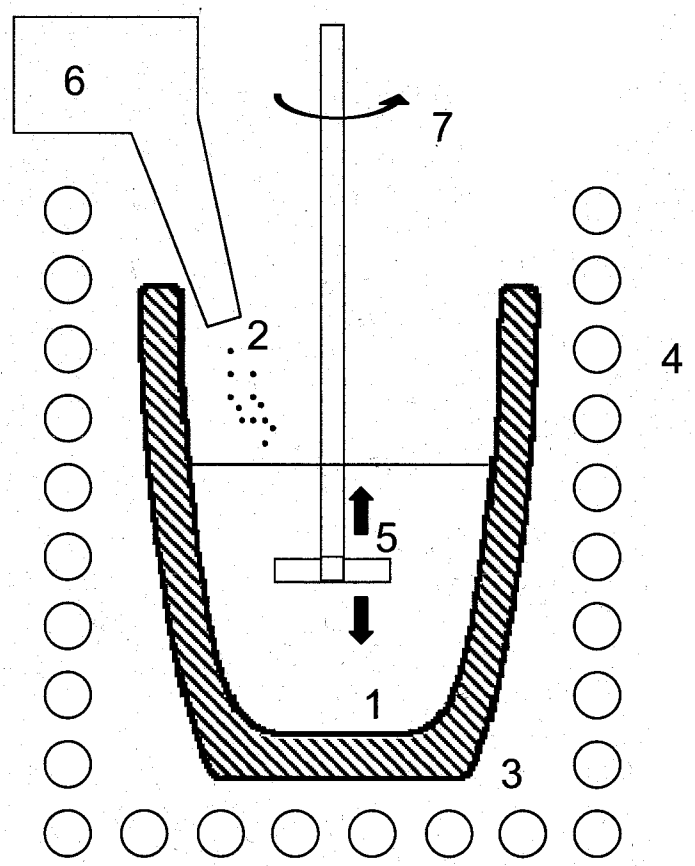


Fig. 1

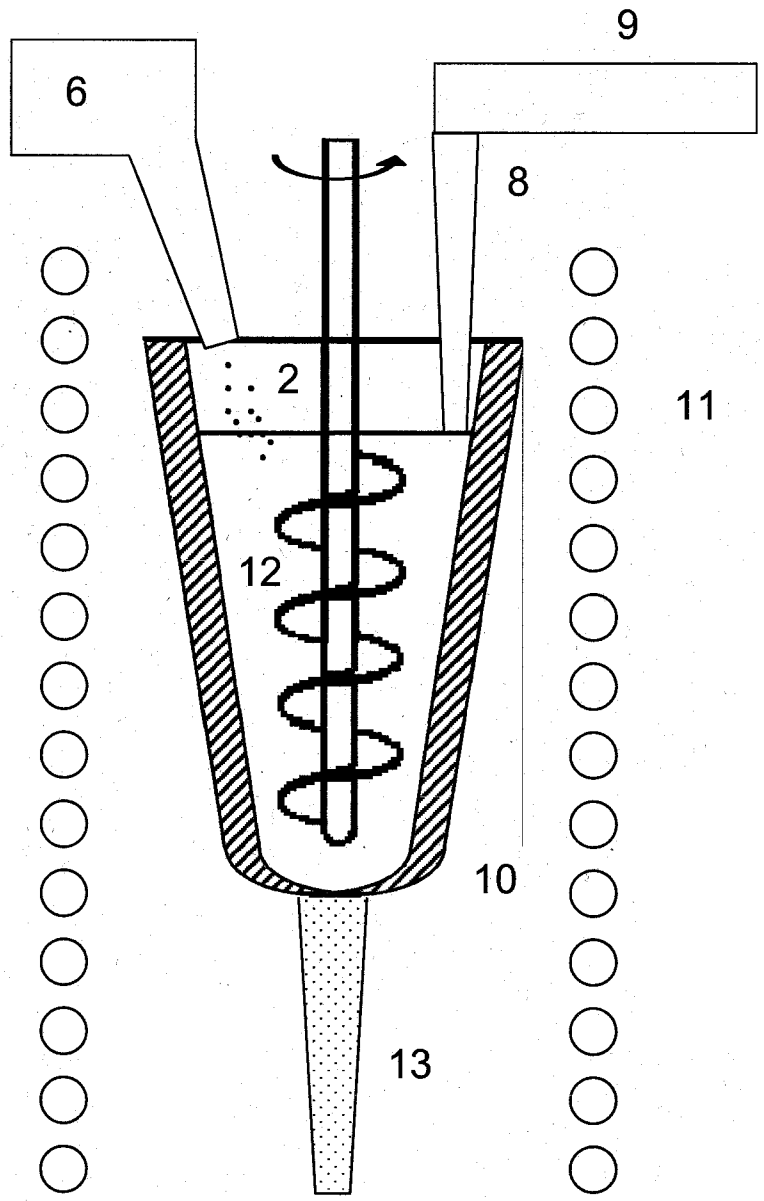


Fig. 2

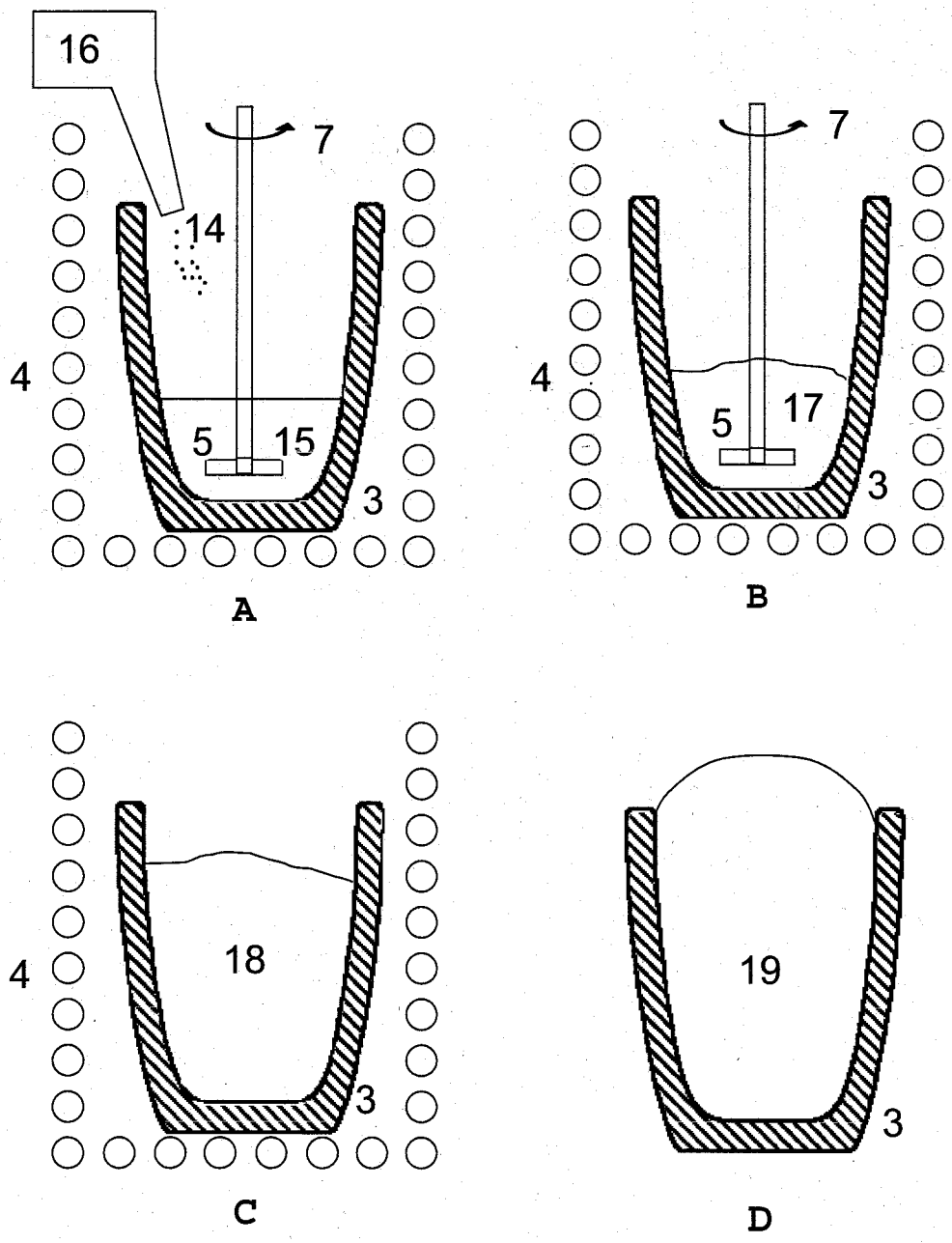


Fig. 3

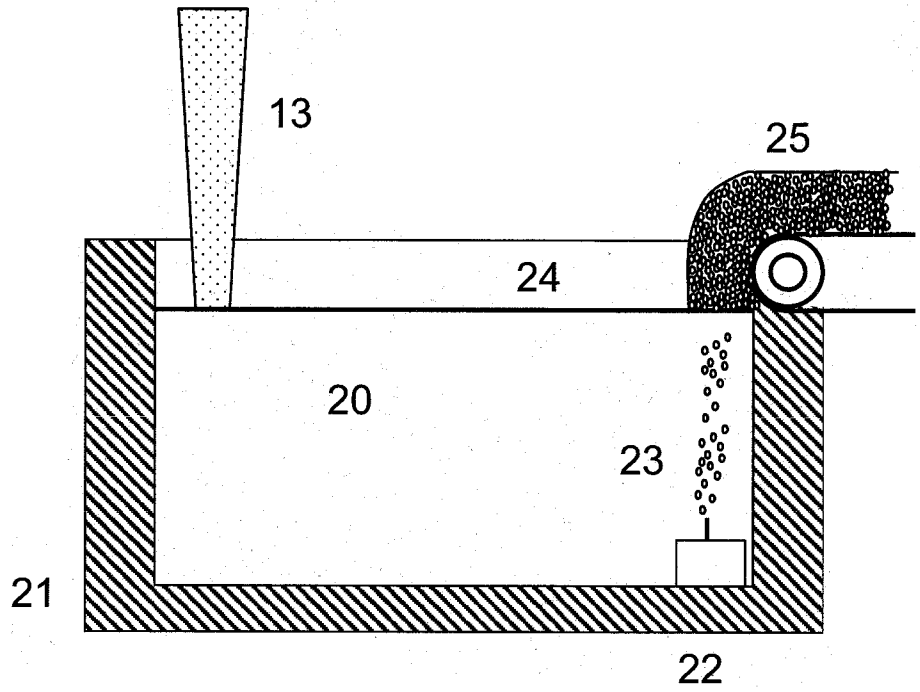


Fig. 4

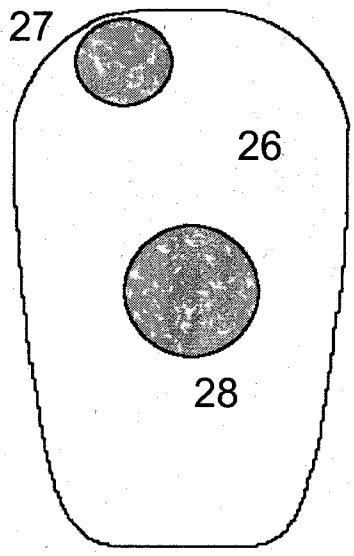


Fig. 5

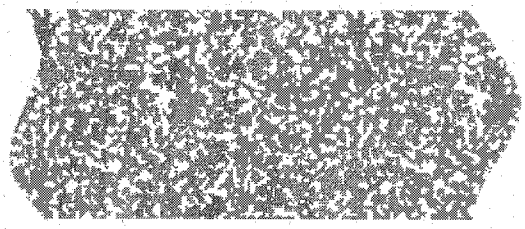


Fig. 6

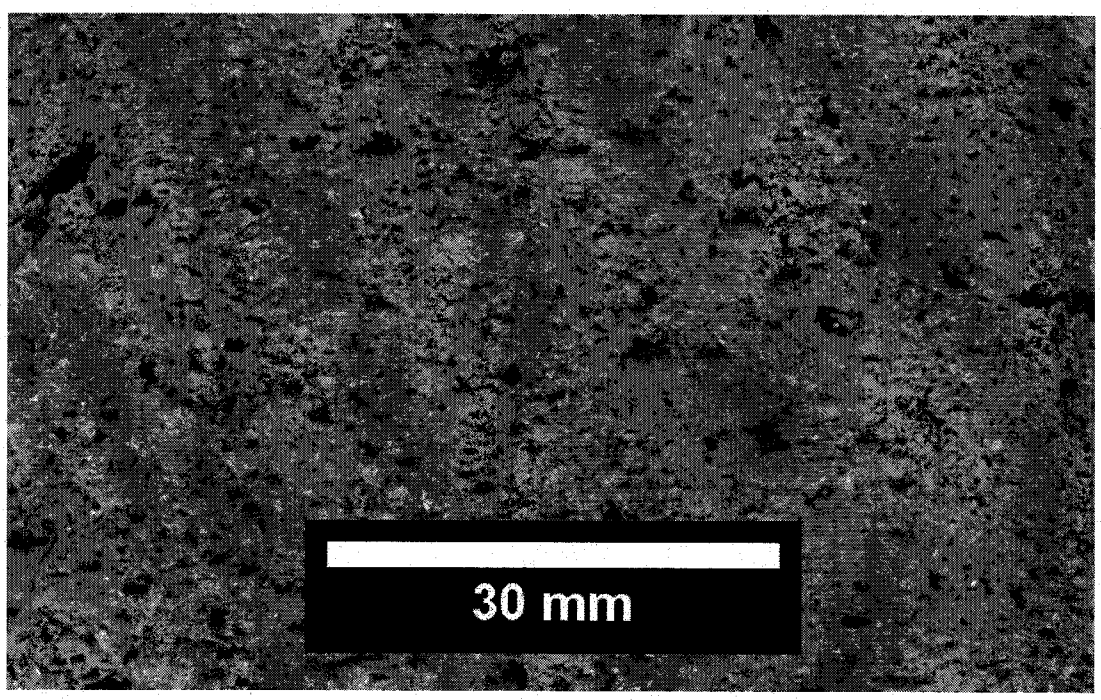


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F3/11 (2006.01)
C22C1/08 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F, C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102010024669 B3 (HELMHOLTZ ZENT B MAT & ENERG) 08/12/2011, pages 1 – 10.	1-14
X	WO 2006119234 A2 (ALCOA INC) 09/11/2006, pages 1 – 43.	1
A		2-14
A	US 2011111250 A1 (EVANS KEN) 12/05/2011, pages 1 – 8.	1-14
A	EP 1420073 A2 (GEN MOTORS CORP) 19/05/2004, pages 1 – 6.	1-14
A	US 2003062303 A1 (HOFFMAN WILLIAM ISAAC ET AL.) 03/04/2003, paragraphs[0001 - 0015].	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17/06/2014	**(18/06/2014)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer C. Galdeano Villegas Telephone No. 91 3493099

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2014/070432

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE102010024669 B3	08.12.2011	AT510086 A1	15.01.2012
		AT510086B B1	15.11.2013
WO2006119234 A2	09.11.2006	US2009042012 A1	12.02.2009
		KR20080019599 A	04.03.2008
		JP2008540820 A	20.11.2008
		EP1877591 A2	16.01.2008
		EP1877591 A4	11.06.2008
		CN101208443 A	25.06.2008
		CA2606505 A1	09.11.2006
		BRPI0607667 A2	22.09.2009
		US2006243095 A1	02.11.2006
		US2006243094 A1	02.11.2006
		US7452402 B2	18.11.2008
US2011111250 A1	12.05.2011	US2011111251 A1	12.05.2011
EP1420073 A2	19.05.2004	CA2445660 A1	18.05.2004
		US2004093987 A1	20.05.2004
		US6881241 B2	19.04.2005
CN102553439 A	11.07.2012	NONE	
US2003062303 A1	03.04.2003	HK1083474 A1	23.11.2007
		WO03028850 A1	10.04.2003
		ES2250742T T3	16.04.2006
		EP1444028 A1	11.08.2004
		EP1444028 B1	28.09.2005
		DE60206409T T2	06.07.2006
		CN1700948 A	23.11.2005
		CN1309449C C	11.04.2007
		US6663776 B2	16.12.2003

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/070432

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
B22F3/11 (2006.01)
C22C1/08 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B22F, C22C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	DE 102010024669 B3 (HELMHOLTZ ZENT B MAT & ENERG) 08/12/2011, páginas 1 – 10.	1-14
X	WO 2006119234 A2 (ALCOA INC) 09/11/2006, páginas 1 – 43.	1
A		2-14
A	US 2011111250 A1 (EVANS KEN) 12/05/2011, páginas1 – 8.	1-14
A	EP 1420073 A2 (GEN MOTORS CORP) 19/05/2004, páginas 1 – 6.	1-14
A	US 2003062303 A1 (HOFFMAN WILLIAM ISAAC ET AL.) 03/04/2003, párrafos [0001 - 0015].	2

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17/06/2014	**18 de junio de 2014 (18/06/2014)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado C. Galdeano Villegas Nº de teléfono 91 3493099

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070432

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
DE102010024669 B3	08.12.2011	AT510086 A1	15.01.2012
		AT510086B B1	15.11.2013
WO2006119234 A2	09.11.2006	US2009042012 A1	12.02.2009
		KR20080019599 A	04.03.2008
		JP2008540820 A	20.11.2008
		EP1877591 A2	16.01.2008
		EP1877591 A4	11.06.2008
		CN101208443 A	25.06.2008
		CA2606505 A1	09.11.2006
		BRPI0607667 A2	22.09.2009
		US2006243095 A1	02.11.2006
		US2006243094 A1	02.11.2006
		US7452402 B2	18.11.2008
US2011111250 A1	12.05.2011	US2011111251 A1	12.05.2011
EP1420073 A2	19.05.2004	CA2445660 A1	18.05.2004
		US2004093987 A1	20.05.2004
		US6881241 B2	19.04.2005
CN102553439 A	11.07.2012	NINGUNO	
US2003062303 A1	03.04.2003	HK1083474 A1	23.11.2007
		WO03028850 A1	10.04.2003
		ES2250742T T3	16.04.2006
		EP1444028 A1	11.08.2004
		EP1444028 B1	28.09.2005
		DE60206409T T2	06.07.2006
		CN1700948 A	23.11.2005
		CN1309449C C	11.04.2007
		US6663776 B2	16.12.2003