

L.P. Maiorano<sup>a</sup>, J.M. Molina<sup>a,b</sup><sup>a</sup> Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, Ap 99, E-03080, España

## Espumas metal/copos de grafito para aplicaciones de control térmico

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave:

Espumas metálicas

Copos de grafito

Disipador de calor

Conductividad térmica

Coeficiente de transferencia de calor

Potencia disipada

Los materiales que combinan un determinado grado de porosidad con elevada conductividad térmica son interesantes para algunas aplicaciones actuales de control térmico. En este trabajo se presenta el desarrollo de una nueva familia de materiales compuestos porosos multifásicos. Estos materiales están inspirados en el reciente desarrollo de una clase de materiales compuestos que presentan alta conductividad térmica y que combinan copos de grafito y partículas cerámicas en una matriz metálica. Sustituir las partículas cerámicas por partículas de sal común (NaCl) permite obtener una estructura de poros interconectados una vez que se elimina la sal por disolución en agua. De esta forma se han fabricado materiales espumados por medio de la infiltración mediante presión de gas de aluminio en preformas formadas por compactación de copos de grafito y partículas de NaCl. La conductividad térmica de estos materiales se ha medido y los resultados se discuten en base a cálculos realizados mediante dos modelos analíticos basados en las siguientes estructuras ideales: i) capas alternadas de copos de grafito semi-infinitos y espuma metálica; y ii) espumas metálicas con copos de grafito orientados.

## Metal/Graphite flakes foams for heat sink applications

### ABSTRACT

#### Keywords:

Metal foams

Graphite flakes

Heat sink

Thermal conductivity

Heat transfer coefficient

Power dissipation

Materials combining a certain degree of macroporosity and high thermal conductivity are interesting for current active thermal management applications. In this work a new class of multiphase composite porous materials have been fabricated. The materials are inspired by a recently developed family of high thermally conductive composite materials formed by combination of graphite flakes, ceramic particles and a metal matrix. Replacing the ceramic particles by NaCl particles allow obtaining an interconnected pore structure in the material after dissolution in water. Materials with aluminum matrices have been obtained by gas pressure infiltration of preforms conformed by mixtures of graphite flakes and NaCl particles. The thermal conductivity has been calculated and experimental results are discussed in accordance with two mathematical models based on ideal microstructures: i) alternated layers of semi-infinite continuous graphite flakes and metallic foam, and ii) a metallic foam with oriented graphite flakes in the struts.

## 1 Introducción

En los últimos años, la tecnología en el sector electrónico, aeronáutico y aeroespacial ha logrado importantes avances. Debido a este rápido crecimiento actualmente se requiere del desarrollo de nuevos materiales capaces de transportar y disipar de forma efectiva el calor residual generado en el funcionamiento de los equipos, cada vez más potentes y con mayores prestaciones. Las espumas metálicas, que consisten en estructuras porosas interpenetradas, configuran un conjunto de materiales de gran interés para estas industrias debido a su baja densidad y a su elevada superficie específica por unidad de volumen. Dichas propiedades permiten que estos materiales sean evaluados como potenciales disipadores de calor para las aplicaciones más avanzadas.

Algunos estudios recientes [1] han desarrollado materiales compuestos ternarios combinando una matriz metálica con partículas cerámicas y copos de grafito ( $G_f$ ), con el fin de alcanzar conductividades térmicas cercanas a los compuestos metal-diamante de alto rendimiento. Los nuevos materiales presentados en este trabajo se han inspirado en la unión de dos ideas: el empleo de copos de grafito como potenciadores de la conductividad térmica (CT) y las ventajas que proporcionan las propiedades interesantes de las espumas metálicas. Se ha fabricado una nueva familia de materiales espumados sustituyendo las partículas cerámicas de los compuestos ternarios por partículas plantilla de cloruro sódico que dan lugar, tras su disolución, a estructuras de poro interconectado. Por combinación de diferentes volúmenes de  $G_f$  con la cantidad y tamaño apropiados de poros, se consiguen materiales que proporcionan conductividades térmicas en el intervalo 60-290 W/mK.

## 2 Procedimiento experimental

### 2.1 Materiales

Se utilizó aluminio de alta pureza (99.999% peso) suministrado por Alfa Aesar (GmbH & Co KG – Karlsruhe, Alemania). Los copos de grafito, de un tamaño medio de 10 mesh, se adquirieron de la misma compañía con una pureza superior al 99.9% en peso. La Figura 1(a) muestra una micrografía de ellos, en la que puede observarse que poseen un diámetro promedio de unos 1000 $\mu$ m y un espesor de aproximadamente 30 $\mu$ m. Las partículas de NaCl utilizadas fueron de calidad analítica superior al 99.9% de pureza y provienen de la compañía Panreac Química S.L.U. (Barcelona, España). Las preformas se prepararon utilizando principalmente dos tamaños de sal (80-100 $\mu$ m y >355 $\mu$ m), que se obtuvieron por tamizado de las partículas adquiridas. Las morfologías de las mismas se ilustran en la Figura 1(b) y (c).

### 2.2 Fabricación de las espumas

Las espumas  $G_f/Al$  se fabricaron por el método de replicación [2-4], utilizando como preforma una mezcla compactada de copos de grafito y partículas de cloruro sódico.

#### 2.2.1 Preparación de preformas $G_f/NaCl$

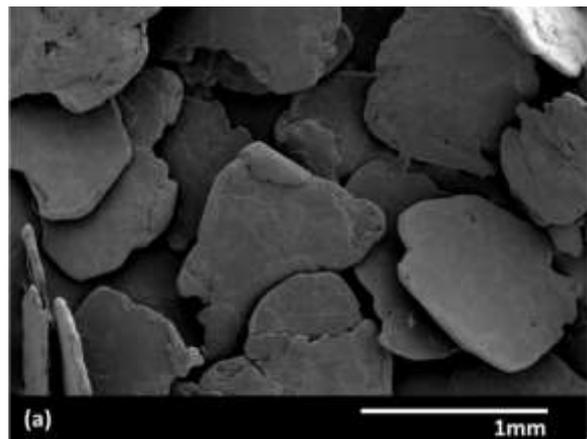
Se prepararon dos tipos de preformas que difieren en su microestructura:

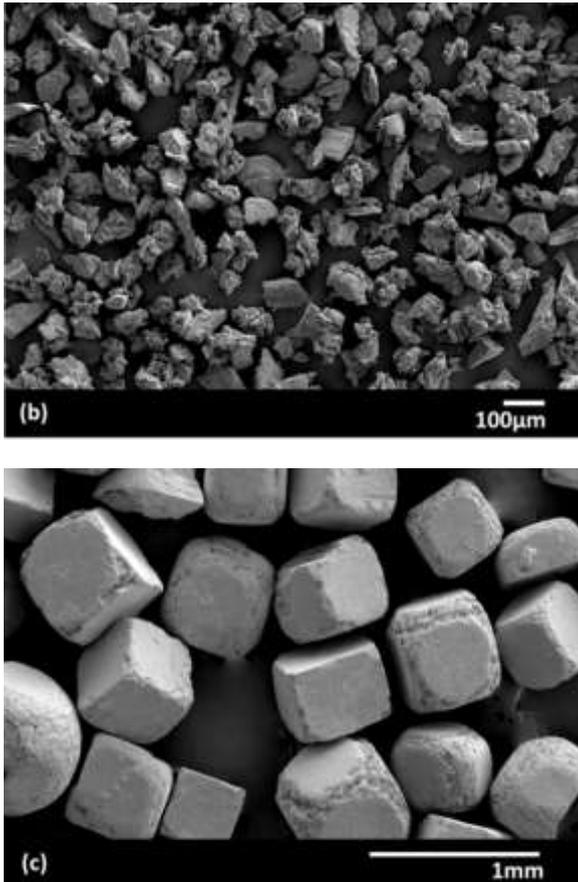
- preformas formadas por capas alternadas de  $G_f$  orientados y partículas de NaCl; y
- preformas formadas por  $G_f$  orientados y partículas de sal distribuidos homogéneamente.

Para la preparación de las preformas formadas por capas alternadas de  $G_f$  orientados y partículas de NaCl se procedió del siguiente modo. Pequeñas porciones de partículas de NaCl con un tamaño medio >355  $\mu$ m se prensaron en un molde de dimensiones 10x10x50mm a una presión de 2.5 MPa con la ayuda de una prensa hidráulica, resultando en monolitos de 0.8 mm de altura. Por otro lado, se prepararon monolitos de 0.2mm de espesor con pequeñas porciones de  $G_f$  en condiciones equivalentes. Finalmente se procedió a empacar alternadamente los distintos monolitos de NaCl y  $G_f$  y se prensó el conjunto bajo las mismas condiciones de presión (2.5 MPa).

En la preparación de las preformas formadas por  $G_f$  orientados y partículas de sal distribuidos homogéneamente se siguió el siguiente procedimiento. Se mezclaron, mediante agitación física, partículas de NaCl con  $G_f$  en las proporciones adecuadas. Posteriormente se vertió una cantidad controlada de esta mezcla en un molde de dimensiones 10x10x50mm y se agitó mediante vibración durante unos 10 segundos. Este tiempo se optimizó con el fin de conseguir una adecuada orientación de los copos de grafito [1,7,8] y al mismo tiempo evitar la segregación de la mezcla. Por último se aplicaron 2.5 MPa en la prensa hidráulica durante unos 30 segundos.

Las fracciones de volumen de NaCl y  $G_f$  empleadas para cada una de las muestras estudiadas pueden consultarse en la Tabla 1.





**Figura 1.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales utilizados: copos de grafito (a) y partículas de NaCl provenientes del tamizado en los intervalos de tamaño 80-100mm (b) y >355mm (c).

### 2.2.2 Proceso de infiltración y disolución de NaCl

Para la conformación de los materiales, se recurrió a la técnica de infiltración de las preformas por presión de gas con aluminio líquido [5-7]. Se utilizó una cámara de infiltración convencional de pared caliente, provista del equipamiento necesario para la realización de vacío primario (hasta 2 mbar) y presión (hasta 40 bar). Las infiltraciones con aluminio líquido se llevaron a cabo a una temperatura de 760°C y 10 bar de presión. Por medio del enfriamiento de la cámara en un contenedor de agua a temperatura ambiente justo después de la infiltración, se consiguió una solidificación direccional del metal, necesaria para evitar la aparición de porosidad no controlada por medio del rechupe metálico.

La fase final de fabricación de los materiales espumados consiste en la disolución de las partículas de sal mediante agitación magnética en agua destilada. Este método, que se conoce con el nombre de replicación, resulta ser especialmente interesante ya que pueden conseguirse poros de tamaño, distribución de tamaños y forma controladas por medio de la elección adecuada de las partículas de NaCl, que son el agente plantilla.

## 2.3 Caracterización de las espumas G<sub>f</sub>/Al

### 2.3.1 Microestructura

Con el fin de evitar la deformación plástica de los poros en el proceso de pulido, las espumas G<sub>f</sub>/Al se infiltraron a temperatura ambiente con resina epoxi transparente (Resoltech WWA/WWBA) y tras su solidificación, se cortaron para el pulido y estudio de sus microestructuras.

### 2.3.2 Medidas de conductividad térmica y modelización

Las medidas de conductividad térmica se llevaron a cabo en un equipo construido en la Universidad de Alicante según la normativa internacional ASTM E-1225-04. Su funcionamiento se basa en la imposición de un flujo estacionario de calor entre dos focos, uno frío y otro caliente, que atraviesa un conjunto formado por la muestra y un patrón de conductividad conocida [8-12]. Las muestras se colocaron de forma que los copos de grafito quedaban orientados según la dirección del flujo de calor, de manera que la conductividad térmica medida es considerada longitudinal al plano de orientación de los copos de grafito (de ahora en adelante nos referiremos a ella como  $K_c^L$ ). El equipo dispone de cinco termopares, tres de ellos conectados al patrón, que permiten comprobar la linealidad de su gradiente térmico, y otros dos, insertados en sendos agujeros en la muestra. La medida del gradiente térmico en la muestra permite, finalmente, obtener su conductividad térmica.

Para interpretar los resultados experimentales de conductividad térmica se utilizaron dos modelos analíticos basados en microestructuras idealizadas (ver Figura 2): i) modelo de capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados (modelo 1); y ii) modelo de espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea (modelo 2).

En su aplicación, la conductividad térmica de los presentes sistemas ternarios (con presencia de las fases G<sub>f</sub>, metal y poros) puede ser calculada en dos pasos, en los que en cada paso se toman las fases de dos en dos. En un primer paso, general a ambos modelos, se calcula la conductividad térmica de un sistema binario comprendido por las fases metal-poro, a través de la siguiente ecuación:

$$K_{mp} = K_m \cdot (1 - V'_p)^{1.5} \quad (1)$$

donde  $K_{mp}$  es la CT de la espuma metálica,  $K_m$  la conductividad del metal y  $V'_p$  la fracción de volumen de poros, que puede calcularse como el volumen de poro entre el volumen total de la espuma (metal+poro).

En un segundo paso se considera un sistema binario comprendido por G<sub>f</sub>-espuma de aluminio, para el que se toman expresiones diferentes en función de cada microestructura idealizada.

El modelo 1, que se aplica a microestructuras formadas por capas alternadas de G<sub>f</sub> orientados y espuma de aluminio, puede utilizarse la aproximación de Maxwell, según la cual:

$$K_c^L = V_f \cdot K_f^L + (1 - V_f) \cdot K_{mp} \quad (2)$$



siendo  $V_f$  la fracción de volumen de copos de grafito y  $K_f^L$  la conductividad térmica longitudinal de los mismos.

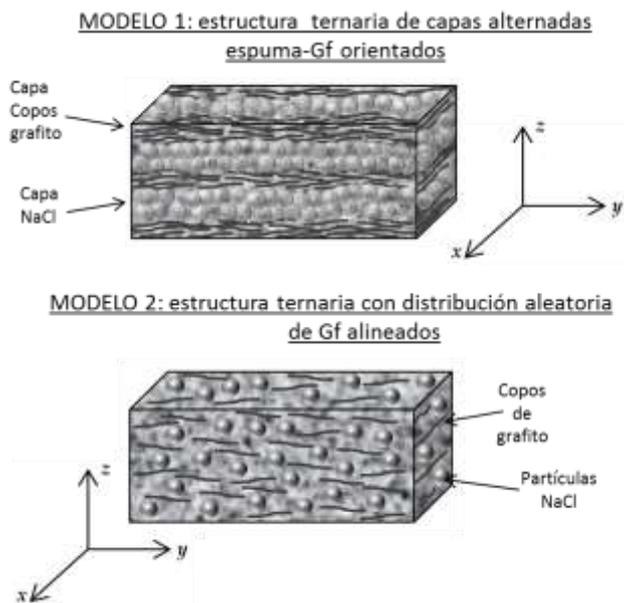
El modelo 2, basado en una microestructura formada por espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea, utiliza el método de Hatta y Taya [1,8,13], para el cual se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{K_c^L}{K_{mp}} = 1 + \frac{V_f}{S^L(1-V_f) + \frac{K_{mp}}{K_f^L - K_{mp}}} \quad (3)$$

donde  $S^L$  es un factor que depende de la morfología y orientación de los copos de grafito, y viene expresada por la siguiente relación:

$$S^L = \frac{\pi t}{4D} \quad (4)$$

siendo  $D$  y  $t$  el diámetro y espesor de los  $G_f$ , respectivamente.



**Figura 2.** Esquema de las espumas fabricadas en este trabajo y clasificadas por su estructura según los modelos 1 y 2 empleados en la caracterización de su conductividad térmica.

### 3 Discusión de los resultados

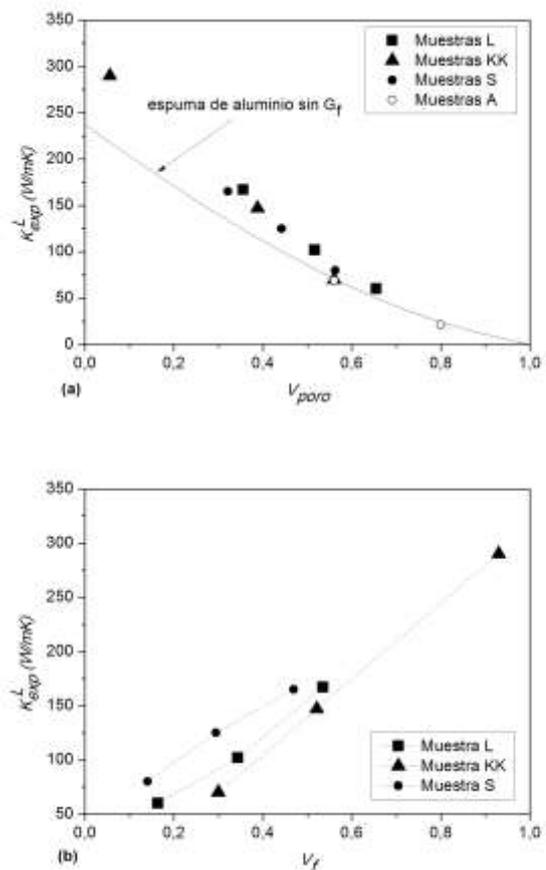
Las muestras se clasificaron en cuatro grupos (Tabla 1): A es el código para espumas de aluminio (sin presencia de grafito) mientras que S y L responden a códigos de espumas cuyos tamaños de poro son pequeños y grandes (provenientes de partículas de NaCl de tamaños 80-100 $\mu$ m y >355 $\mu$ m, respectivamente). Ambos grupos de muestras S y L tienen estructuras formadas por espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea. Por último, los códigos KK hacen referencia a las muestras con capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados.

**Tabla 1**

Conductividades térmicas longitudinales  $k_c^L$  ( $Wm^{-1}K^{-1}$ ) medidas para las espumas de Al y Gf/Al fabricadas.  $V_{poro}$  es la fracción de volumen de poros,  $V_f$  es la fracción de volumen de Gf y  $V_{metal}$  es la fracción de volumen de aluminio.

Código muestras	$V_f$	$V_{poro}$	$V_{metal}$	$k_c^L$ (W/mK)
A-1	-	0.56	0.44	67
A-2	-	0.80	0.20	21
L-1	0.54	0.36	0.11	167
L-2	0.34	0.52	0.14	102
L-3	0.16	0.66	0.18	60
S-1	0.48	0.32	0.20	165
S-2	0.30	0.44	0.26	125
S-3	0.14	0.56	0.30	80
KK-1	0.93	0.06	0.01	290
KK-2	0.52	0.39	0.09	147
KK-3	0.30	0.56	0.14	70

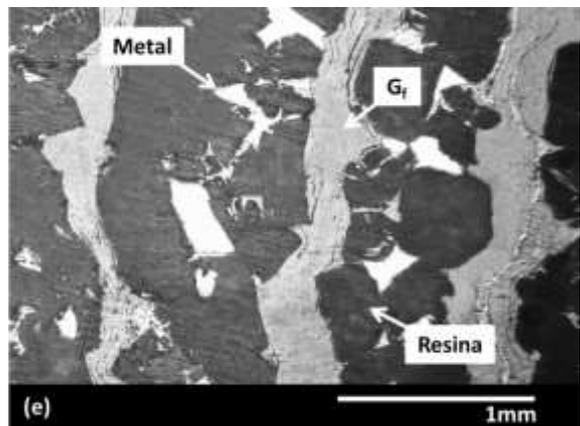
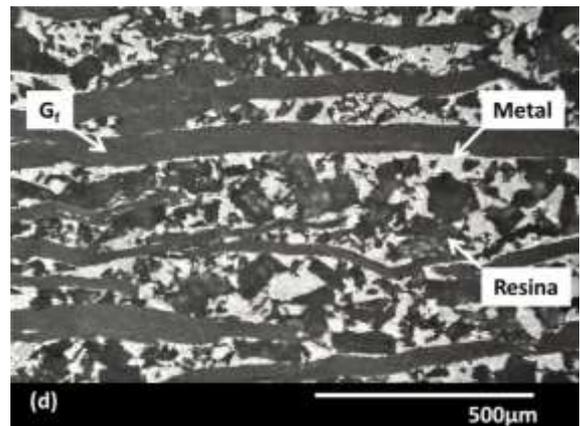
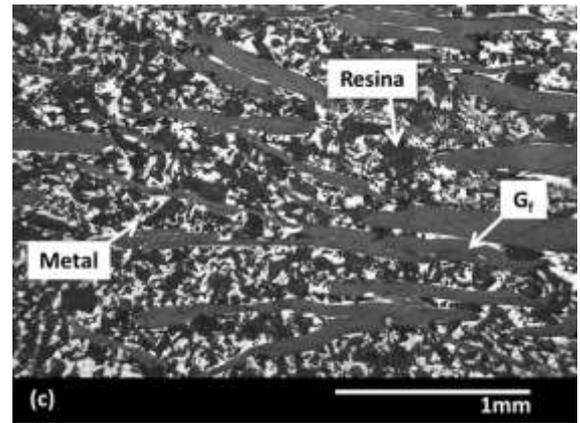
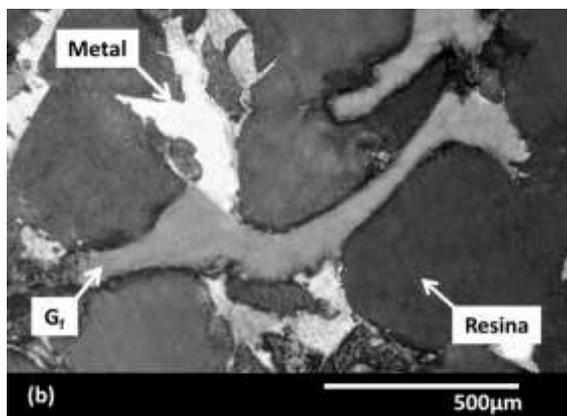
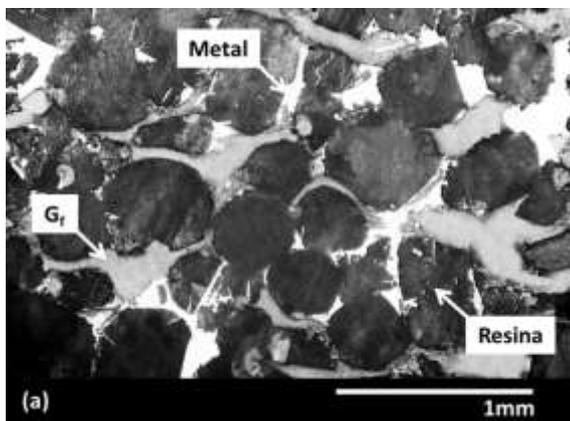
Los resultados de conductividad térmica para las diferentes muestras de la Tabla 1 se grafican en la Figura 3 respecto a la fracción de volumen de poros (Figura 3a) y a la fracción de volumen de copos de grafito (Figura 3b).



**Figura 3.** Conductividad térmica longitudinal medida para las diferentes muestras de la Tabla 1 respecto a la fracción de volumen de poros (a) y respecto a la fracción de volumen de copos de grafito ( $G_f$ ) (b). En la Figura 3a la línea corresponde al cálculo teórico de la conductividad térmica de espumas de aluminio (sin  $G_f$ ) utilizando la ecuación (1). En la Figura 3b las líneas son guías visuales que unen muestras del mismo grupo.



La Figura 3a evidencia que las espumas que contienen  $G_f$  ofrecen valores de conductividad térmica para todos los casos mayores que sus equivalentes espumas de aluminio con fracción de volumen de poros comparable. La tendencia observable en la gráfica indica que a medida que la cantidad de poros se hace menor las muestras con  $G_f$  presentan valores de conductividad térmica que son cada vez mayores con respecto a sus equivalentes espumas de aluminio. Los  $G_f$  presentes en estas espumas resultan ser inclusiones térmicas efectivas. La Figura 3b muestra la dependencia de la conductividad térmica de estas muestras con el contenido de copos de grafito. Para los tres grupos de muestras estudiados existe una relación muy cercana a la linealidad entre ambas variables. Además, en este tipo de representación se pone de manifiesto la importancia de la microestructura de cada grupo de muestras sobre la conductividad térmica. Para un valor dado de fracción de volumen de copos de grafito, las tendencias comparadas de los tres grupos señalan que las microestructuras formadas por espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea (muestras S y L) ofrecen valores mayores de conductividad térmica que las correspondientes muestras con microestructura de capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados (muestras KK). Así mismo, dentro del conjunto de muestras S y L, puede verse que las S poseen mayor conducción térmica que las L. Con objeto de profundizar en este aspecto, la Figura 4 muestra imágenes metalográficas de microscopía óptica de varios de estos materiales.



**Figura 4.** Micrografías de las muestras obtenidas por infiltración de aluminio líquido en preformas con un contenido del 80%vol. de NaCl, correspondientes a los códigos: L-3 (a) y (b), S-3 (c) y (d), y KK-3 (e).

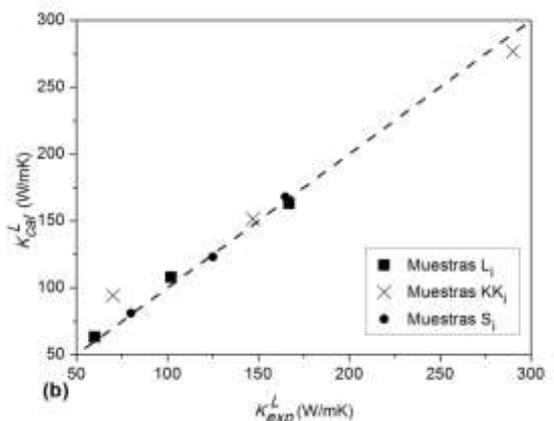
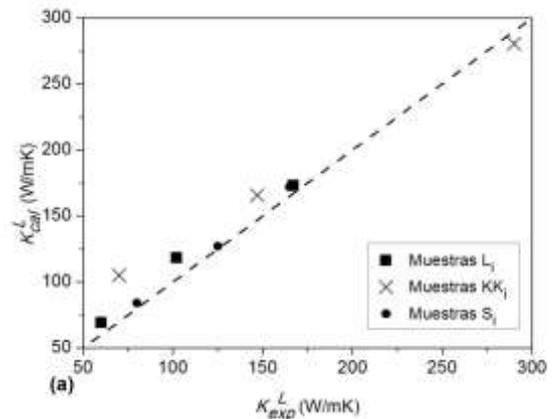
Las microestructuras nos revelan que los materiales obtenidos a partir de preformas con un alto contenido en partículas de sal grande utilizadas para la obtención de una estructura porosa, deforman considerablemente los copos de grafito (Figuras 3a y 3b). Como consecuencia, la alineación de los mismos se ve afectada, provocando una caída en el rendimiento térmico longitudinal de las espumas. Por otro lado, la utilización de partículas pequeñas de NaCl en la preforma permite que los  $G_f$  se mantengan alineados (Figuras 3c y 3d). Las muestras que presentan capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados (Figura 3e) poseen copos de grafito en contacto directo unos con otros,



formando láminas cuasi-infinitas. Los contactos  $G_r-G_f$  que se dan en cada una de estas láminas son meramente físicos, ya que el aluminio no puede penetrar en estos espacios tan pequeños en las condiciones de infiltración utilizadas. Es por tanto factible pensar que la conducción en cada lámina está afectada por las interfases  $G_r-G_f$ , que por ser meramente físicas tendrán bajos valores de conductancia térmica. En conclusión, es probable que estos pobres contactos térmicos  $G_r-G_f$  hagan disminuir el rendimiento de conducción térmica por unidad de volumen de copos de grafito. Si bien las muestras KK presentan esta desventaja, su microestructura claramente laminar permite con mayor facilidad que otras microestructuras el paso de un fluido a su través para una posible aplicación de estos materiales en disipación térmica activa.

En base a los modelos de conductividad térmica expuestos se puede calcular la conductividad térmica esperada para los diferentes grupos de muestras. La Figura 5 muestra los valores de conductividad térmica calculada según el modelo 1 (Figura 5a) y según el modelo 2 (Figura 5b) frente a los valores experimentales. Para los cálculos se ha tomado un valor de conductividad para los copos de grafito de 300 W/mK, en base a las indicaciones cordialmente ofrecidas por el suministrador. Puede comprobarse, en base a la Figura 5, que el modelo 2 ofrece una mayor correspondencia entre los grupos de valores medidos y calculados para todos los grupos de muestras. Este modelo está derivado para microestructuras formadas por espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea, las cuales se corresponden con las microestructuras observadas para las muestras S y L y es por ello que es capaz de ofrecer una adecuada predicción de su conductividad térmica. El modelo 1 está deducido para muestras con estructura de capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados y debería por tanto ofrecer una mejor predicción que el modelo 2 de la conductividad térmica de las muestras KK. Sin embargo, debido probablemente a los factores ya comentados de interconexión longitudinal térmicamente pobre de los copos de grafito, ni el modelo 1 ni el modelo 2 son capaces de ajustar razonablemente bien los valores experimentales de estas muestras.

Por tanto, y con la excepción de las muestras KK, los resultados experimentales se correlacionan ligeramente mejor con los calculados por el modelo 2 que con los calculados por el modelo 1. No obstante, los errores asociados en el cálculo de la conductividad térmica de las muestras S y L con el modelo 1 no son excesivamente elevados y es por ello que, dada la sencillez del modelo 1, éste puede utilizarse para tener una idea aproximada de la conductividad de estas espumas.



**Figura 5.** Conductividad térmica longitudinal calculada frente a la experimental para las diferentes muestras de espumas  $G_r/Al$  según el modelo 1 (a) y según el modelo 2 (b).

## 4 Conclusiones

Se ha diseñado, fabricado y caracterizado una nueva familia de materiales porosos que contienen copos de grafito de alta conductividad térmica. Se han medido conductividades térmicas longitudinales comprendidas entre 60 y 290 W/mK, que varían dependiendo del contenido de grafito, el tamaño de poro y la organización estructural de las espumas. Aquellos materiales con microestructuras formadas por espuma de aluminio con copos de grafito orientados y distribución homogénea ofrecen conductividades térmicas que pueden predecirse razonablemente bien con un modelo desarrollado al efecto. Para aquellos materiales con microestructura de capas alternadas de espuma de aluminio y copos de grafito orientados no parece que ningún modelo desarrollado ofrezca buena capacidad predictiva. Es probable que las múltiples pero térmicamente pobres interconexiones grafito-grafito existentes en estos materiales disminuyan notablemente su conductividad térmica.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación obtenida del "Ministerio de Ciencia e Innovación" (proyecto MAT2016-77742-C2-2-P) y de la "Generalitat Valenciana" (PROMETEO II/2014/004-FEDER).



## Referencias

- [1] R. Prieto, R. J.M. Molina, J. Narciso, E. Louis, *Composites Part A*, **42**,12, pág.1970–1977, (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.08.022>
- [2] Y. Conde, A. Mortensen, *Advanced Engineering Materials*, **10**, 9 pág. 849–852, (2008).  
<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200800086>
- [3] Y.Y. Zhao, T. Fung, L.P. Zhang, F.L. Zhang, *Scripta Materialia*, **52**, pág. 295–298, (2005).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.10.012>
- [4] A. Pollien, Y. Conde, L. Pambaguian, A. Mortensen, *Materials Science and Engineering Part A*, **404**, pág. 9–18, (2005).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.096>
- [5] C. García, E. Louis, J. Narciso, *Acta Materialia*, **47**,18, pág. 4461–4479, (1999).
- [6] J.M. Molina, R.A. Saravanan, R. Arpón, C. García-Cordovilla, E. Louis, J. Narciso, *Acta Materialia*, **50**, pág. 247–257, (2002).
- [7] J.M. Molina, E. Piñero, J. Narciso, C. García-Cordovilla, E. Louis, *Solid State and Materials Science*, **9**, pág. 202–210, (2005).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2006.02.005>
- [8] C.Zhou, W.Huang, Z. Chen, G. Ji, M.L. Wang, D. Chen, H.W. Wang *Composites Part B*, **70**, pág. 256–262, (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.018>
- [9] W. Li, Y.Liu, G. Wu, *Carbon*, **95**, pág. 545–551, (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.063>
- [10] J.M. Molina, J. Narciso, L. Weber, A. Mortensen, E. Louis. *Materials Science and Engineering Part A*,**480**, pág. 483–488, (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.026>
- [11] I.E. Monje, E. Louis, J. M. Molina, *Composites Part A*, **67**, pág. 70–76, (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.015>
- [12] I.E. Monje, E. Louis, J. M. Molina, *Composites Part A*, **48**, pág. 9–14, (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.12.010>
- [13] J.M. Molina, E. Louis, *Materials Characterization*, **109**, pág.107–115 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.09.016>

