



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS.



PRODUCCIÓN DE ESPUMAS DE ACERO INOXIDABLE 316L
VIA COLADO DE GEL

Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

ELABORADO POR:

HERIBERTO GRANADOS BECERRA

Ingeniero Mecánico de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la UMSNH, 25 de Octubre
2010.

ASESOR

VICTOR HUGO LÓPEZ MORELOS.

Febrero 2013.

i

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar el sincero agradecimiento, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por otorgarme el apoyo económico para culminar mis estudios de posgrado, así como por haber aprobado el fondo para realizar todo mi proyecto de investigación durante mi estadía en la ciudad de Nottingham. A los doctores Víctor Hugo López Morelos y Andrew Kennedy mis asesores de tesis, por su orientación, apoyo y paciencia durante esta investigación así como sus consejos. A mi madre Salud y mi padre Heriberto ofrezco profunda gratitud por su amor, la fe inquebrantable en mí, por sus sacrificios y apoyo. Su aliento continuado a través de estos años hizo posible que yo terminara esta tesis, mis hermanos José y Miguel, así también quiero extender este agradecimiento a la familias, Granados Delgado, Granados Escutia y Ortiz Sánchez por su apoyo para hacer posible la culminación de mi maestría. Agradezco a mis amigos que estuvieron conmigo a cada momento por su ayuda y contribución constructiva a mi vida y conocimientos, no doy nombres porque no quiero que me falte alguno de mencionar. A los doctores investigadores del plan de estudios del Instituto Investigaciones Metalúrgicas, así como al mismo instituto y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.



DEDICATORIA.

*Este proyecto de investigación es dedicado para la mi padre Heriberto,
Mi madre Salud, hermanos José y Miguel,
Tíos y amigos que me ha apoyado todos estos días de mi existencia.*

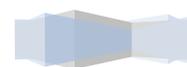


ÍNDICE GENERAL.

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIA	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	6
INDICE DE TABLAS	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	11
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.	14
2.1 ESPUMAS METÁLICAS.....	14
2.1.1. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS.....	14
2.1.2 Propiedades de las espumas metálicas.	20
2.1.3 Propiedades de las espumas de acero.	21
2.1.4 Aplicaciones.....	22
2.2 HISTORIA DEL VACIADO DE GELES.	23
2.2.1 Ventajas y desventajas del uso de colado de gel.	24
2.3 USO DE VACIADO DE GELES EN METALES.....	25
2.3.1 Reología de las pastas de vaciado de geles.	25
2.3.2 Formas de producción del gel.	26
2.3.2.1 Sistema MAM/MBAM	26
2.3.2.2 Sistema Xanthan Gum /Locust Bean Gum.....	26
2.3.2.3 Sistema metilcelulosa.....	27
2.3.3 Secado de geles.	27
2.3.4 Moldes empleados.....	28
2.3.5 Efecto del tamaño de partícula	29
2.4 Espumabilidad y suspensión con el uso de polvos de acero inoxidable.....	29
2.4.1 Efecto del dispersante.....	30
2.4.1.1 Reducción de la viscosidad.	30
2.4.2 Espumabilidad en los diferentes sistemas.	31
2.4.2.1 Uso del agente espumante.	32

2.5 VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN DE LOS POLVOS.....	33
2.6 SINTERIZADO DE POLVOS DE ACERO INOXIDABLE.....	34
2.7 MODELADO POR DEPOSICIÓN FUNDIDA (FDM).....	35
2.7.1 Antecedentes de FDM.....	36
2.8 INFILTRADO DE LAS ESPUMAS.....	36
2.8.1 Cambio de fase en materiales (PCM).....	36
2.8.1.1 Generalidades.....	36
2.8.1.2 Antecedentes en materiales porosos.....	37
2.8.2 Aplicaciones del PCM.....	38
CAPITULO 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Preparación y espumado de las mezclas vía XG/LBG.....	39
3.2 Preparación y espumado de las mezclas vía MAM/MBAM.....	41
3.3 Preparación y espumado de las mezclas vía MC.....	43
3.4 Caracterización de las espumas de acero inoxidable en el sistema MC.....	44
3.4.1 Análisis de imágenes.....	44
3.4.1.1 Cuantificación y densidad de los poros.....	44
3.4.1.2 Tamaño de poros.....	44
3.4.1.3 Factor de forma de los poros.....	45
3.4.2 Densidad de las espumas.....	45
3.5 MOLDEO DE ESPUMAS CON EL SISTEMA MC.....	45
3.5.1 Fabricación de moldes con cera parafina y/o verde.....	45
3.5.2 Sinterizado de las espumas.....	46
3.5.3 Caracterización de las espumas por microscopía electrónica de barrido.....	46
3.6 Preparación de espumas para infiltración PCM.....	47
3.6.1 Infiltrado con cera parafina de bajo punto de fusión.....	47
3.6.2 Microscopía óptica.....	48
CAPITULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1 COMPARACION DE LOS DIFERENTES SISTEMAS EN LA FABRICACIÓN DE ESPUMAS.....	49
4.1.1 Sistema XG/LBG.....	49
4.1.1.1 Temperatura de gelación.....	49
4.1.1.2 Selección relación XG/LBG.....	50

4.1.1.3 Análisis de la viabilidad para formar la espuma.	51
4.1.1.4 Colapso de las espumas.	52
4.1.2 Sistema MAM/MBAM.	54
4.1.2.1 Estabilidad de las pastas.	54
4.1.2.2 Uso de la goma Xanthan.	55
4.1.2.3 Efecto del catalizador y del iniciador.	57
4.1.2.4 Colapso de espumas.	58
4.1.3 Sistema MC.	59
4.1.3.1 Estabilidad de las espumas.	59
4.1.3.2 Densidad de las espumas.	60
4.1.4 Caracterización micro estructural de espumas por análisis de imágenes.	61
4.1.4.1 Tamaño y forma de los poros.	61
4.2 Modelado por deposición de cera.	65
4.2.1 Problemas al emplear la cera verde.	65
4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica.	66
4.2.3 Empleo de cera parafina ASTM D-127.	68
4.3 Proceso de infiltración de las espumas.	71
4.3.1 Cambio de masa y densidad.	71
CAPITULO 5.- CONCLUSIONES.	74
CAPITULO 6.- BIBLIOGRAFIA.	75



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Curva característica de compresión para una espuma metálica [5].21

Figura 2.2. Modelo de sinterizado: reducción de la energía libre por la unión entre partículas, mediante la difusión de sus átomos hacia los puntos de contacto [12].34

Figura 2.3. Diferentes mecanismos de transporte de masa asociados con el sinterizado, esquematizado en relación al crecimiento de cuello (borde de grano) en tres partículas [12]. .35

Figura 3.1. Diagrama de flujo donde se resumen los pasos para la preparación de las suspensiones espumadas41

Figura 3.2. Cantidades utilizadas en la preparación de la pre-mezcla de monómeros.42

Figura 3.3. Diagrama de flujo para la preparación del espumado de la suspensión.....43

Figura 3.4. Ciclo térmico de sinterización.....46

Figura 3.5. Forma y dimensión aproximada de una espuma empleada para filtración.47

Figura 3.6. Arreglo del perforado de la espuma metálica a) diámetros de 3 y 4 m; b) 2 diámetros de 2 y 1.5 mm, un diámetro de 1.5mm; en c) diámetros de 1.5, 2, 2.5, 3 y 4 mm. ..48

Figura 4.1. Imagen representativa de las suspensiones.51

Figura 4.2. Fotografías tomadas en el sistema XG/LBG donde se puede observar el colapso de las espumas después de ser extraídas del horno. La imagen del lado derecho, representa el fondo de la espuma (drenado).54

Figura 4.3. Gráfico de sedimentación de partículas con XG y sin XG.57

Figura 4. 4. XG es absorbida en la superficie de las partículas metálicas que están en la red del gel, b) XG no es absorbida, formando una red alrededor de las partículas [64].57

Figura 4.5. Colapso de espumas de acero inoxidable empleando MAM/MBAM.59

Figura 4. 6. Estructura porosa en verde, obtenida después del proceso de gelación de la metilcelulosa.60

Figura 4. 7. Distribución de tamaño de poro.62

Figura 4.8. Micrografías de una espuma de acero inoxidable, creada en una solución de metilcelulosa al 2%.....63



Figura 4.9. Sección transversal de una espuma de acero inoxidable con 45% en volumen de acero, en solución de MC.63

Figura 4. 10. Sección transversal de espumas de alúmina con 35% en volumen de alúmina con contenidos de agar de: a) 0.5% en peso, b) 0.75% en peso [65].64

Figura 4.11. a) Micrografía de la vista frontal de una columna entre dos poros, b) micrografía tomada de ESEM de una vista lateral de la pared formada en los poros de la espuma preparada en una solución de metilcelulosa.64

Figura 4. 12. Moldeo de espumas de acero inoxidable obtenidas por vaciado de geles en una solución de metilcelulosa.....65

Figura 4.13. Imágenes de ESEM de espumas moldeadas, con incrustaciones de cera en su interior.67

Figura 4. 14. Espuma sometida a quemado previo a la sinterización, presentando grietas alrededor de la superficie.....68

Figura 4. 15. Espumas sinterizadas después de un proceso de quemado en verde.68

Figura 4.16. Fotografías tomadas con un microscopio sobre las muestras en verde, en las imágenes superiores se aprecia poca visibilidad de porosidad de la espuma debido a la gran cantidad de cera, en las imágenes inferiores son macros de una espuma sin cera.69

Figura 4.17. Fotografías tomadas con un microscopio estereoscópico Nikon SMZ-10 de espuma después de someterse a una temperatura de 200°C durante 4h.70

Figura 4.18. Cambio de masa en tres espumas diferentes, al ser dejadas en horno a temperatura constante a) espuma con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 mm, b) espuma con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 3 y 4 mm c) espuma con perforaciones de 3 y 4 mm (2 de cada uno).72



INDICE DE TABLAS.

Tabla III.1. Composición química del acero inoxidable 316L.....39

Tabla III.2. Distribución de tamaño de partícula de acuerdo al fabricante.39

Tabla III.3. Dimensiones de las espumas de acero inoxidable infiltradas.....48

Tabla IV.1. Resultados obtenidos para la selección del punto de gelación.....49

Tabla IV. 2. Resumen de resultados de las 3 diferentes suspensiones.51

Tabla IV.3. Resultados experimentales de acuerdo a los parámetros de experimentación en el sistema XG: LBG: agua.....53

Tabla IV. 4. Resultados experimentales de acuerdo a los parámetros de experimentación en el sistema metacrilamida.55

Tabla IV. 5. Efecto del dispersante en la viscosidad de la suspensión empleando XG.56

Tabla IV. 6. Resultados de viscosidad obtenidos por pruebas previas realizadas en el grupo de trabajo de la solución de metilcelulosa al 2%.59

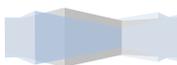
Tabla IV.7. Parámetros microestructurales de cuerpos metálicos porosos.61

Tabla IV.8. Cálculo de densidad a diferentes tiempos de permanencia en el horno.....73



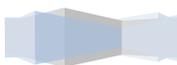
RESUMEN.

Las espumas de acero se pueden fabricar por diferentes métodos permitiendo obtener geometrías simples o complejas. En este estudio, se desarrollaron composiciones de sistemas de baja toxicidad (xanthan gum/locust bean gum, MAM/MBAM y metilcelulosa) para producir suspensiones de polvos metálicos de acero inoxidable 316L con la estabilidad adecuada que permitiera fabricar estructuras porosas metálicas. También, se valoró la posibilidad de crear espumas con geometría compleja por medio de la técnica de moldeo por deposición fundida e infiltrarlas con cera parafina de bajo punto de fusión, y determinar la masa absorbida por la espuma. Las suspensiones fueron preparadas usando 45% en volumen de partículas de acero inoxidable con tamaños menores a 16 μm , y empleando 1.5% de surfactante triton X100 de acuerdo al volumen de las suspensiones. Las suspensiones obtenidas fueron vaciadas en un molde y gelificadas en un horno a temperaturas entre 60 y 80°C, durante 20 horas. Para determinar la temperatura óptima de gelación, los experimentos se realizaron con incrementos de 5°C. Los resultados mostraron que las suspensiones hechas con los sistemas MAM/MBAM y Xanthan gum/ locust bean gum colapsaron durante el tiempo de residencia en el horno mientras que las de metilcelulosa permanecieron estables a 65°C. Así, las espumas de metilcelulosa fueron sinterizadas a 1250°C. Como resultado, se obtuvieron buenas espumas con baja densidad, aproximadamente de 1 g/cm^3 , con una porosidad de 87% y morfología de poro casi esférica. En base a esto, se concluye que suspensiones con 45% de polvo de acero inoxidable 316L en una solución con 2% de metilcelulosa son consideradas apropiadas para producir espumas metálicas. Por otro lado las espumas fueron capaces de ser obtenidas con el proceso de moldeo por deposición fundida, manteniendo la forma deseada y dando lugar a espumas con geometrías complejas. En lo que respecta al proceso de infiltración, las espumas solo fueron capaces de absorber 60% en peso de cera parafina, con relación a la masa de la espuma, por lo que el proceso fue deficiente.



ABSTRACT

Steel foams can be produced by a number of processes enabling fabrication of parts with either simple or complex geometries. In this study, series of low-toxicity gelcasting systems were developed (xanthan gum/locust bean gum, MAM/MBAM and methylcellulose) to make metallic powder slurries of 316L stainless steel with adequate stability for fabricating metallic porous structures. Also, the possibility of creating foams with complex geometry by using the mould technique of melt deposition, infiltrate them with wax of low melting point and determining the mass absorbed by the foam was assessed. The slurries were prepared using 45% in volume of stainless steel powder, with a particle size below 16 μm and 1.5% of X100 triton surfactant according to the volume of the slurries. The slurries were poured into a mold and gelled in an oven at temperatures between 60°C and 80°C during 20 h. In order to find out the optimum temperature, the experiments were performed with intervals of 5°C. The results showed that the slurries made with the systems MAM/MBAM and xanthan gum/locust bean gum collapsed during the residence time in the oven. The methylcellulose foams remained stables at 65°C. These foams were sintered at 1250°C. As a result, good foams with low density, approximately 1 g/cm^3 , 87% of porosity and with pore morphology almost spherical. In this context, it is concluded the slurries with 45% of 316L stainless steel powder in a solution of 2% of methylcellulose are considered suitable for producing metallic foams. In the other hand, it was possible to mould the foams using the melt deposition technique, holding the desired shape with complex geometries. Regarding the infiltration process, the foams only were able to absorb 60% in weight, as regards to the mass of the foam, showing the process unsatisfactory.



CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Los procedimientos tradicionales de metalurgia de polvos están caracterizados por el empleo de mezclas de metales elementales o aleaciones en polvo para la manufactura de productos muy diversos. Los mismos son conformados por medio de prensado, extrusión o inyección en matrices metálicas o moldes metálicos.

Las piezas en verde son sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas menores que la de fusión de cualquiera de los elementos de la mezcla o aleación. Esta condición induce la difusión atómica en estado sólido entre las partículas de polvo que están en contacto físico. Esta etapa es conocida como sinterizado, y la magnitud del transporte de masa es fuertemente dependiente de la temperatura, de la superficie de contacto y en menor medida, del tiempo.

El sinterizado se realiza hasta alcanzar las densidades y las tenacidades mecánicas deseadas, manteniendo el control de las contracciones y distorsiones producidas. La amplia versatilidad de la metalurgia de polvos ha permitido realizar diseños complejos en la manufactura de productos con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, las técnicas convencionales tales como prensado isostático en caliente y en frío que son usadas para producir componentes homogéneos y densos, requieren grandes fuerzas de compactación y alta energía.

Existe una técnica en la cual se eliminan los altos consumos de energía y las altas fuerzas de compactación, conocida como vaciado de geles (gelcasting). Este proceso fue desarrollado por Metals and Ceramics Division-Ceramic Processing Group en el Oak Ridge National Laboratory, USA por Janney y Omatete. La versatilidad del proceso permite ser empleado en una variedad de polvos cerámicos y metálicos. Este proceso ha sido comercializado por Allied Signal para producir partes de turbo maquinaria a partir de nitruro de silicio dentro de una línea de producción automatizada [1].

El principio del vaciado de geles se basa en las características de un gel el cual es una sustancia coloidal distribuida uniformemente, en una escala microscópica, en todas direcciones. La sustancia sólida distribuida forma una red con una fase líquida continua para formar un sólido viscoso semi-rígido [2].



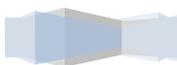
El proceso de vaciado de geles involucra la polimerización de una solución de monómero para formar un gel polimérico. El proceso de polimerización comienza por un iniciador de radical libre en un solvente (agua generalmente); forma una red de geles reticulados en solución polímero-acuosa [3]. La pasta se produce cuando los polvos cerámicos o metálicos son dispersados uniformemente en todas direcciones dentro de la red de geles polimerizados. La pasta (refiriéndonos como pasta a una suspensión de partículas metálicas o cerámicas) mantiene los polvos metálicos con la forma del molde y se forma una pieza en verde cuando el gel endurece.

OBJETIVO GENERAL.

En el presente proyecto de investigación tiene el objetivo principal de crear suspensiones estables de partículas metálicas, las cuales son más grandes y más densas que las partículas de materiales cerámicos, en una solución polímero-acuosa para la consolidación de espumas metálicas, que permitirán ser coladas en moldes con formas y geometrías complejas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Sintetizar espumas de acero inoxidable empleando la técnica de vaciado de geles con diferentes soluciones polímero-acuosas como las amidas y polisacáridos.
- Crear espumas homogéneas libres de defectos.
- Definir que sistema polímero-acuoso se adapta mejor para la obtención de espumas metálicas.
- Elaboración de piezas con geometrías complejas empleando la técnica de moldeo por deposición fundida (FDM por sus siglas en inglés) a partir de un modelo o prototipo plástico que tiene las características finales deseadas.
- Determinar la viabilidad, de las espumas sinterizadas, para ser infiltradas con el procedimiento de cambio de fase en el material, el cual consiste en introducir cera parafina en el interior de la estructura porosa.

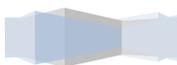


HIPÓTESIS.

Existen sustancias químicas como las acrilamidas y polisacáridos que gelifican con el incremento de la temperatura. Al mezclar estas sustancias con partículas metálicas se forma una suspensión que al ser colada en forma de gel y extraerse del molde conserva su forma geométrica por la alta resistencia que observa. Esta resistencia se la otorga el alto contenido de sólidos en la suspensión que afecta la viscosidad. La adición de un dispersante ayudará a controlar la viscosidad de la suspensión al dispersar las partículas de acero y retardar su sedimentación. Por otra parte la presencia de un surfactante promoverá la formación de burbujas de aire otorgándole la identidad de espuma a la pasta, incrementando su volumen.

JUSTIFICACIÓN DEL TEMA DE ESTUDIO.

La fabricación de estructuras metálicas porosas demanda la implementación y desarrollo de nuevos procesos, alternos a las prácticas convencionales de metalurgia de polvos, por lo que el proceso de vaciado de geles puede ser una alternativa que permite crear piezas complejas y homogéneas muy similares a las logradas con otros procesos de metalurgia de polvos donde los grandes esfuerzos requeridos incrementan el costo de producción, por otro lado este proceso sólo se ha realizado en investigaciones a nivel laboratorio en los últimos 5 años, el poder implementar la técnica de colado de geles en la industria de metalurgia de polvos, permitirá crear, desarrollar y demostrar una tecnología innovadora, de bajo costo y eficiente; para que ésta amplíe su capacidad y su competitividad. El vaciado de geles permitirá fabricar espumas a partir de materiales de ingeniería que son difíciles de compactar por los métodos convencionales de metalurgia de polvos.



CAPITULO 2. ANTECEDENTES.

2.1 ESPUMAS METÁLICAS.

Hoy en día, existe una gran variedad de procesos de producción de espumas metálicas. Algunas de ellas similares a las técnicas utilizadas para el espumado de los polímeros o de soluciones acuosas, mientras que otros son exclusivamente diseñados para producir espumas de metal. Al ser las espumas metálicas resultado de una combinación gas-metal, se logran materiales de muy baja densidad y propiedades que son por un lado características del metal del que están formados y por otro, derivadas de su peculiar estructura. Estos materiales presentan diversos rangos de propiedades térmicas, mecánicas y acústicas de especial interés en componentes para estructuras ligeras, sistemas de alta resistencia al impacto y elementos de disipación de calor y aislamiento acústico [4].

Es posible estimar de manera teórica las propiedades de una espuma si se aportan los siguientes datos: material del que está fabricada la espuma, características morfológicas de las celdas y densidad relativa.

Aun así, las propiedades de las espumas también dependen de características morfológicas mismas de la estructura porosa, tales como paredes de la celda onduladas o rotas, o celdas de tamaño excepcionalmente pequeño o grande. Al tratarse de una estructura microscópica tan compleja y variable (por la imposibilidad de controlar el crecimiento de cada poro durante el proceso de fabricación), todas las propiedades de las celdas son tratadas desde un punto de vista estadístico [4].

2.1.1. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS.

Los metales celulares son materiales obtenidos a partir de un metal puro o de una aleación, que bien pueden formar una estructura de poros abiertos (esponjas metálicas) o una de poros cerrados (espumas metálicas). Dicha estructura porosa hace que estos sean materiales muy especiales, innovadores y con prometedoras perspectivas de aplicaciones futuras ya que, además de contar con baja densidad, poseen propiedades físico-químicas, mecánicas y estructurales propias del metal del que están formados y otras derivadas de la estructura porosa [5].

Existen diferentes criterios a la hora de clasificar los procesos de fabricación de metales celulares. Uno de ellos consiste en dividir los procesos en espumación directa y espumación indirecta [5]. Otro, los clasifica en función del estado de la materia prima a partir del cual se da lugar a la formación del material celular, estableciendo así tres familias generales: procesos a partir de un fundido metálico, de sólidos metálicos y deposición gaseosa [5].

- Fabricación por vía líquida.

Inyección de gas en el metal fundido.

En este caso, el material de partida (comúnmente, aleaciones de aluminio) es mezclado con un porcentaje de partículas cerámicas (SiC , MgO , TiB_2 , ZrSiO_4 , MnO_2 o Al_2O_3), que tienen la función de incrementar la viscosidad del metal fundido y actúan como estabilizadores de la espuma. Luego, el metal a espumar se funde en un horno que tiene un agitador a través del cual se inyecta un gas (aire, nitrógeno, argón) para generar burbujas a través del metal fundido. En el caso de las aleaciones de aluminio, la temperatura de inyección del gas es de alrededor de $700\text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a la formación de burbujas que son estabilizadas con la ayuda de las partículas cerámicas que se encuentran homogéneamente dispersas en el metal fundido [5].

Ventajas

- Bajo costo y método de producción simple, comparado con otros procesos.
- Buen control de densidad. Posibilidad de obtener muy bajas densidades.
- Tamaños y capacidad de producción grandes.
- Proceso continuo.
- Bajo costo del material de partida [5].

Desventajas

- No es tan versátil como otras vías, por ejemplo, la de metalurgia de polvos para obtener estructuras con formas finales.
- Difícil control del tamaño de celda que, por lo general, es demasiado grande e irregular.
- Baja calidad de las espumas. Pobre control de la distribución de poros.



- Posibles problemas de corte y maquinabilidad por la presencia de partículas cerámicas.
- Problemas de drenaje [5].

Espumación de lingotes con agente espumante.

La técnica consiste en la incorporación de polvos del agente espumante, en un porcentaje alrededor de 0.6 a 1.5 % en peso, directamente al metal fundido, el cual está compuesto por la aleación matriz y partículas cerámicas en un 5 al 15 % vol., que actúan como estabilizadores de la espuma [5].

Ventajas

- Descomposición lenta del agente espumante, dispersión homogénea del polvo.
- Producción de componentes finales y llenado de moldes complicados e, incluso, de cavidades huecas.
- Posibilidad de trabajar con un material sólido espumable [5].

Desventajas

- Limitaciones en cuanto a materiales; se usa, principalmente, para el espumado de aluminio y sus aleaciones.
- Necesidad de adición de partículas cerámicas.
- Posibles problemas de corte y maquinabilidad por la presencia del SiC.
- Si el metal no tiene una viscosidad suficiente a su $T_{\text{fusión}}$ se da el colapso de las burbujas [5].
- Difícil control del proceso de espumación: control de tamaño de celda y estructuras uniformes.

Adición de un agente espumante al metal fundido.

En esta ruta se fabrican principalmente espumas de aluminio y sus aleaciones, el agente espumante se adiciona directamente al metal fundido que, por acción de la temperatura, libera el gas que genera la espuma metálica. La principal diferencia con respecto al proceso anterior radica en la adición de un 1.5 % en peso de calcio, a fin de aumentar la viscosidad del metal líquido y, con ello, la estabilización de las burbujas; luego, se adiciona entre 1 y 3 % en peso

de agente espumante (típicamente 1,6 % de TiH_2). A continuación, la mezcla es agitada a una temperatura alrededor de 680 °C. A mayor temperatura se obtiene más hidrógeno liberado del TiH_2 , sin embargo, también se presenta una liberación más rápida del gas. Durante la expansión de la espuma, ésta se mantiene dentro de una cámara a presión constante, lo cual genera espumas con estructura de celda homogénea y, una vez se tiene el volumen requerido se procede al enfriamiento y solidificación de la espuma [5].

Ventajas.

- Método de producción, relativamente simple.
- Fácil de implementarlo en una escala industrial.
- Obtención de mejores características estructurales en cuanto a homogeneidad e isotropía de los poros del producto con respecto a los procesos de espumación por inyección de gas [5].

Desventajas

- Proceso costoso para fabricación de espumas con respecto a la inyección de gas.
- Difícil control de la densidad y tamaño de poro.
- Contaminación del aluminio por la presencia de calcio y titanio [5].

Solidificación eutéctica de un metal fundido saturado de hidrógeno (Gasar).

Esta técnica aprovecha el hecho de que algunos metálicos fundidos forman una mezcla eutéctica con un elemento gaseoso (hidrógeno). De esta manera, se funde el material bajo una alta presión del gas (> 50 atm), con miras a obtener una alta solubilidad del gas en el metal fundido. Cuando el metal fundido solidifica, el gas escapa debido a su baja solubilidad en el metal sólido dando lugar a un material poroso anisotrópico con poros cuasi-cilíndricos orientados en la dirección de la solidificación [5].

Ventajas

- No requiere el uso de partículas estabilizantes.
- Se puede emplear para diferentes tipos de metales.
- Control de tamaño y dirección de los poros y de la porosidad total [5].



Desventajas

- Porosidades obtenidas relativamente bajas.
- Se requieren altas presiones para el hidrógeno.
- Se requiere uso de autoclave [5].

➤ Fabricación por vía sólida.

Espumación de preformas producidas por metalurgia de polvos (MP).

Una práctica común consiste en someter inicialmente los polvos a un proceso de compactación en frío, donde se obtiene una preforma compactada que, posteriormente, se somete a extrusión. Después de la compactación se realiza la espumación, colocando el material precursor en un molde, donde se calienta a una temperatura cercana a la de fusión del metal de la matriz a fin de generar la descomposición del agente espumante y, así, la liberación del gas que crea la estructura porosa y se procede a un enfriamiento rápido [6].

Ventajas

- Tecnología madura para producción a gran escala.
- Amplio rango de densidades.
- Estructuras sándwich con unión metálica o cerámica.
- Proceso relativamente sencillo usando TiH_2 o ZrH_2 como agente espumante.
- Gran variedad de formas. Espumación tras conformado.
- Posibilidad de obtener piezas huecas con núcleo de espuma [6].

Desventajas.

- Proceso más costoso que la ruta líquida.
- Limitación de tamaño.
- Dificultades en el control de tamaño de poros.
- Hidruros metálicos liberan H_2 .
- Parámetros de proceso no optimizados y los efectos inevitables de la gravedad causan efectos adversos sobre el proceso de espumado.

- Difícil lograr la reproducibilidad de las espumas [6].

Métodos para la fabricación de espumas a base de esferas huecas metálicas.

Es posible obtener estructuras altamente porosas utilizando esferas huecas individuales, que pueden ser unidas sólo por efectos difusivos o, en algunos casos, son sometidas a procesos de unión, simplemente, llenando los intersticios con polvos metálicos o suspensiones compuestas por metal y aglomerantes que, posteriormente, son sinterizados. También, es posible hacerlo infiltrando con metal líquido los espacios dejados entre las esferas. Las estructuras a base de esferas huecas encuentran utilidad en aplicaciones de alta temperatura, en la industria automotriz y en aplicaciones de absorción de sonido [6].

Espumado de barbotinas (Sinterización – Reacción)

Las esponjas metálicas se producen mediante la preparación de una barbotina compuesta por pasta de polvos metálicos, agentes de espumado y algunos aditivos reactivos y dispersantes. La barbotina es mezclada y vaciada dentro de un molde, y después es secada a elevadas temperaturas. Bajo la influencia de los aditivos y del agente de espumado, la pasta se torna viscosa y comienza a expandirse mientras el gas comienza a evolucionar. Finalmente, la pasta es secada y sinterizada para producir una esponja de metal con una resistencia considerable [6].

Espumado de metales mediante uso de espumas cerámicas precursoras (CFP).

En este método, la espuma de hierro es producida mediante el espumado de una mezcla de óxidos de hierro (Fe_2O_3) con otros aditivos, para pasar luego a una etapa de reducción completa del precursor cerámico a una temperatura alrededor de los 1240°C en una mezcla de 4% H_2 -Argón. Este método permite obtener espumas metálicas de poros cerrados con densidad relativa de alrededor de 0.23 y tamaños de poros entre 0.5-2 mm. Las materias primas son relativamente de bajo costo y los equipos requeridos son de tipo estándar y de amplio uso a nivel industrial, por lo que el proceso permite ser implementado a gran escala y para la fabricación de formas complejas. El proceso es adaptable a un amplio intervalo de composiciones de aceros y de metales de alto punto de fusión que por otros métodos representarían un alto costo económico [6].

Electrodeposición.

El proceso consiste en hacer conductora una esponja de polímero, comúnmente poliuretano, por inmersión en un baño coloidal de grafito o por vaporización de una fina capa de metal, para ser recubierta, después, por un metal mediante electrodeposición o deposición galvánica. Posteriormente, se somete a un proceso de sinterización y eliminación del modelo (poliuretano) por tratamiento térmico o químico.

Ventajas

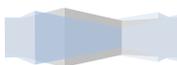
- Es posible reutilizar los electrolitos y los ánodos consumibles.
- Permite producción de placas grandes de composición específica.
- Obtención de estructuras con un buen nivel de homogeneidad en la porosidad [6].

Desventajas

- Posibilidad de discontinuidades en el espesor de las capas depositadas en la preforma.
- Proceso costoso y requiere mayor control.
- Sólo pocos metales pueden ser depositados superficialmente por medios electrolíticos [6].

2.1.2 Propiedades de las espumas metálicas.

Las propiedades de una espuma metálica dependen directamente de los materiales de los cuales fueron hechas y de su densidad relativa; pero también son influenciadas por su estructura porosa. La rigidez y la resistencia de espumas metálicas con morfologías ideales o casi ideales deben acercarse a la predicha a partir de las relaciones de ajuste de la propiedad mecánica que conecta al comportamiento mecánico de la espuma con las propiedades del metal base [7]. Metales celulares comerciales no logran las propiedades anticipadas por este acercamiento debido a los defectos morfológicos en la estructura celular tales como inclinaciones en la pared celular, pérdida de paredes celulares, etc. Una de las propiedades importantes de las espumas metálicas es la resistencia a la compresión, la cual puede ser observada en la curva esfuerzo vs deformación de la Figura 1.1 [8].



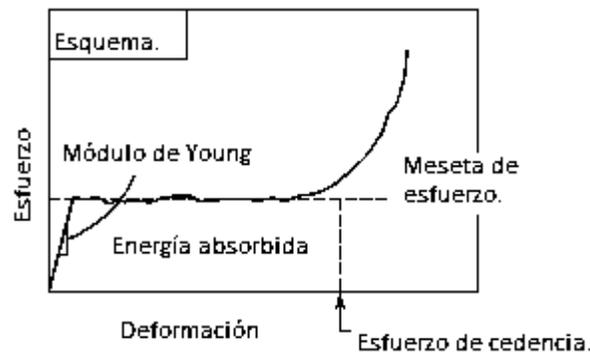


Figura 2.1. Curva característica de compresión para una espuma metálica [5].

Para propósitos de diseño, es de ayuda saber que el esfuerzo de tensión de las espumas metálicas es diferente al esfuerzo de compresión, el módulo de tensión es más grande, típicamente 10%. La anisotropía de la forma de la celda puede conducir a diferencias significantes entre módulos en diferentes direcciones. Las espumas con celdas abiertas tienen una larga y bien definida meseta de esfuerzo mientras que las espumas de celda cerrada muestran un comportamiento más complicado el cual puede causar un aumento en la meseta de esfuerzo dando así un incremento en el esfuerzo de tensión porque las caras de la celda llevan membranas (tensoras) de esfuerzos. La capacidad de amortiguación de una espuma metálica es de 5 o 10 veces más grande que la del metal del cual están hechas. Este incremento puede ser útil, aunque el factor de pérdida es todavía mucho menor que el asociado con espumas de polímeros. Las espumas metálicas tienen capacidad como absorbentes acústicos aunque las espumas de polímeros y fibra de vidrio son generalmente mejores para esta aplicación [8].

2.1.3 Propiedades de las espumas de acero.

Las espumas han sido principalmente empleadas en aplicaciones mecánicas o aeroespaciales en las cuales son sometidas a deformaciones de compresión a bajo esfuerzo, o para proveer suficiente rigidez a bajo peso. Por esta razón la caracterización de espumas de acero se ha enfocado en pruebas de compresión de prismas rectangulares pequeños del material del prisma dando el módulo elástico y el esfuerzo de cedencia a la compresión del material. Las espumas de acero con baja densidad relativa tienen esfuerzos de cedencia en el orden de 1% del valor

real, cuando la densidad relativa es cercana a 0.50, el esfuerzo de cedencia de la espuma de acero puede ser 50% del real. Estos hallazgos de alta densidad descartan que puedan ser aplicadas en el diseño civil [9].

El esfuerzo de cedencia a la compresión de una espuma de acero varía aproximadamente de 1 MPa para espumas altamente porosas (<5% de densidad) a 300 MPa para muestras densas. Para densidades cercanas al 50% la resistencia a la compresión varía desde 100 MPa para muestras típicas hasta arriba de 300 MPa para altas anisotropías o para muestras tratadas térmicamente. Así los diseñadores disponen de un rango amplio en la relación rigidez-resistencia [10].

Otras propiedades mecánicas como el módulo de Poisson, resistencia última a la tensión, cantidad de deformación, y energía de absorción han sido con menor frecuencia publicadas. Mediciones del módulo elástico varían de 200 a 12000 MPa. La relación de Poisson para espumas de acero se asume comúnmente de 0.3, sin embargo, para espumas de acero por el proceso de esfera hueca se reportan rangos de 0 a 0.4 [11] dependiendo de la densidad y el proceso de manufactura.

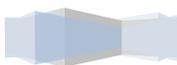
2.1.4 Aplicaciones.

La capacidad de la espuma de acero proporciona ventajas (estructurales y no estructurales) sobre acero sólido que han sido utilizadas en aplicaciones existentes de diseño:

Ventajas estructurales: disminución de peso, incremento en la rigidez (particularmente a flexión), incremento de disipación de energía, incremento mecánico de amortiguación, absorbe frecuencia de vibración.

Ventajas no estructurales: Disminuye la conductividad térmica, mejora el rendimiento acústico, si son de celdas abiertas permite el transporte de fluidos, blindaje contra la radiación y electromagnetismo, no puede ser unido térmicamente con otros materiales.

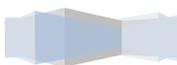
Comparado con las espumas de aluminio, las aplicaciones de las espumas de acero están en su etapa inicial. Pero existen perspectivas de aplicación en la industria mecánica, aeroespacial y automotriz.



El minimizar peso puede tener sorprendentes beneficios. El cuerpo rígido móvil de un brazo de grúa dicta que la masa del brazo controla el máximo levantamiento. Un brazo con la misma rigidez pero un peso menor puede levantar más con el mismo casquillo. La capacidad para absorber energía de las espumas ha dado lugar a ser empleadas en la industria automotriz para protección de impacto. El esfuerzo de fluencia de la espuma es diseñado para que este no cambie las características del soporte de carga del bastidor principal de coche. Vehículos equipados con elementos espumados desaceleran sobre una menor distancia y también periodo de tiempo, aunque la reducción de aceleración depende también de los ocupantes del carro. Otras aplicaciones estructurales son barras, paneles, plataforma de balcón, piso de losa de estacionamiento, conos de cohetes. Aplicaciones no estructurales tales como industria de conformado en frío y partes genéricas espumadas, implantes biomédicos, intercambiadores de calor, adsorber sonido en puentes y vías de tren, en autos y uso general, blindaje electromagnético y blindaje contra radiación [10].

2.2 HISTORIA DEL VACIADO DE GELES.

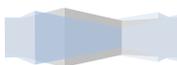
Aplicar el colado de gel para la formación de polvos metálicos debe ser un esfuerzo a desarrollar en un futuro. Sin embargo, hay diferencias entre las características físicas de polvos cerámicos y polvos de superaleaciones. Polvos cerámicos como la alúmina, el nitruro de silicio y el carburo de silicio tienden a ser más finos y a tener más baja densidad que los polvos de superaleaciones. Hay ventajas y desventajas para polvos de superaleaciones que resultan de sus propiedades físicas diferentes. Una de las ventajas es que polvos gruesos son más fáciles para dispersar que polvos finos; incluso, lograr una alta carga de sólidos en la suspensión del colado de gel debería ser más fácil con la superaleación. Una segunda ventaja es que los poros en el cuerpo gelificado son más grandes, por tanto, el secado debe proceder a velocidades más rápidas y el esfuerzo de capilaridad generado debe ser más bajo. Una de las desventajas es que la alta densidad de los polvos de superaleaciones tiende a generar problemas de segregación y lentitud del flujo. Una segunda desventaja es que las fuerzas gravitacionales actuantes en el cuerpo son más altas para piezas de superaleaciones. Problemas de contracción puede resultar, especialmente en la etapa de gelificado.



2.2.1 Ventajas y desventajas del uso de colado de gel.

El colado de gel tiene la capacidad de producir componentes complejos, es de fácil implementación debido a su similitud con el slip casting en términos de dispersantes y de simplicidad del proceso [11]. Además, el colado de gel tiene costos bajos de equipo y moldes y bajo contenido orgánico y fácil extracción del molde del componente. El colado de gel tiene gran atracción comercial debido a su potencial para producir materiales homogéneos de gran resistencia en verde y excelente maquinabilidad. La producción en masa puede ser hecha en sistemas cerrados esto reduce la contaminación y la presencia de material ajeno en los componentes colados en gel. La ventaja clave del colado de gel que ofrece en metales es que el monómero orgánico puede formar una red polimérica que mantiene las partículas de polvo metálico en la forma deseada. El gel endurece para formar una piel dura en la sección en verde. Es posible producir componentes homogéneos y complejos sin remoción del ligante y construcción de moldes caros. Después de la pirolisis o remoción del ligante, solo el 4% de ligante orgánico permanece en el componente. El polímero genera poros pequeños los cuales emigran a la superficie. Estos poros permiten a la sección en verde expandirse previniendo la dilatación y agrietamiento del cuerpo [3]. La versatilidad del proceso ha permitido a los investigadores producir espumas de titanio, apropiado para implantes médicos [3].

Sin embargo, hay todavía espacio para mejorar el proceso de colada de geles. Primeramente, los componentes moldeados no son tan resistentes como componentes por moldeo por inyección. Se requieren moldes porosos por la baja viscosidad de las pastas, las cuales pueden escapar del molde. Por otra parte la viscosidad es dependiente del monómero, contenido de dispersante, carga del sólido, tamaño de grano y densidad del polvo, el requerimiento para un molde poroso pudo ser eliminado por el cuidado de la estructura del recipiente. Además, los agentes removedores del molde son necesarios por los pocos materiales disponibles para el moldeo. Se requiere cuidado extra para controlar la temperatura y humedad durante la etapa de secado debido a que la eliminación de agua puede causar contracción y agrietamiento de las piezas. Por último, alta carga de sólidos se necesita para producir componentes fuertes y densos.



2.3 USO DE VACIADO DE GELES EN METALES.

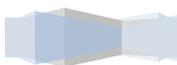
Componentes de acero y cobre fueron exitosamente colados en gel con el sistema acrilamida/N'N'metilbisacrilamida (AM/MBAM). Sin embargo, los autores han negado el uso de un catalizador en su investigación. La aplicación de colada de gel en polvos metálicos debe ser una tarea sencilla. Sin embargo, hay diferencias significantes entre las características físicas de polvos cerámicos y polvos de súper aleaciones.

El camino recorrido de colada de gel en metales empieza con aleaciones resistentes a la corrosión: súper aleaciones, aceros para herramienta. Estos polvos metálicos son dispersos en soluciones acuosas de una mezcla de monómeros orgánicos con valores menores al 20% en peso de monómeros. El sistema de acrilamida paralelamente fue sustituido por almidón probablemente debido a dificultades de gelación y la naturaleza neuro-tóxica de formulaciones anteriores [12].

La nueva colada en gel fue nombrada consolidación de almidón y fue aplicada a otros aceros de herramientas. De la misma manera, metales menos resistentes a la corrosión en agua fueron procesados por colada de gel: permaloy ferromagnético y acero de bajo carbono [12].

2.3.1 Reología de las pastas de vaciado de geles.

En colado de geles, el contenido de sólidos de la pasta (suspensión) es proporcional a la densidad en verde de la pieza colada. Consecuentemente, es importante tener altos contenidos de sólidos en la pasta. Para cerámicos avanzados, se emplean los polvos de tamaño sub-micrónicos en las suspensiones, los cuales deben tener crecimiento de grano uniforme y propiedades finales aceptables. Además, los altos contenidos de sólidos minimizan la contracción y torsión durante el secado y mejoran la densidad del sinterizado. Por lo tanto, en colado de geles, es deseable tener una suspensión con al menos 50% de sólidos en volumen, con esta cantidad se puede asegurar una suspensión fluida y vertible. Para conocer la reología de las suspensiones se analizaron dispersantes en polvos alúmina [13], dando como resultado que los dispersantes poli-electrolitos aniónicos fueron los mejores. Se ha demostrado que los monómeros orgánicos tienen efecto despreciable en la dispersión o en incrementar su ligereza.



2.3.2 Formas de producción del gel.

2.3.2.1 Sistema MAM/MBAM

Un sistema para la formación de geles consiste de un sistema monómero-ligante tales como metacrilamida (MAM) y N’N’metilbisacrilamida (MBAM) con agua como solvente. La iniciación de la formación del hidrogel es a través de la acción de un iniciador como el persulfato de amonio (APS). Similarmente, N,N,N,N-tetrametiletileno (TEMED) puede ser usado como un catalizador para acelerar el proceso de polimerización.

Comparado con el sistema metilcelulosa y agar, el sistema MAM produce algunos de los geles más resistentes en la industria y ha sido popular por su resistencia cuando se funden metales como cobre, acero inoxidable y titanio [14-16]. Cuando polvos metálicos son colados, es ideal usar una resistencia del gel alta. Esto es porque los polvos metálicos son de más alta densidad y grosor comparado con los polvos cerámicos. Por la alta densidad de las partículas metálicas estas tienden a sedimentarse cuando se agregan a la pre-mezcla. Los polvos metálicos gruesos como el acero tienen una ventaja como su facilidad de dispersión, incluso reducen la necesidad de dispersantes [3].

2.3.2.2 Sistema Xanthan Gum /Locust Bean Gum

La goma xanthan es bien conocida por producir una fuerte interacción con galactomananos, y esta propiedad se aprovecha en aplicaciones alimentarias en las que se desea espesante o gelificante. La interacción sinérgica entre xanthan y galactomananos (LBG y la goma guar) fue primeramente señalada por Rocks, quien reportó que la goma xanthan forma geles termorreversibles con LBG (por sus siglas en inglés) pero no con la goma guar [17].

Las soluciones xanthan tienen una alta viscosidad la cual se mantiene sobre un amplio rango de concentraciones salinas, pH, con la temperatura, y también es insensible a las especies electrolíticas presentes. Sin embargo son muy pseudo-plásticas, con viscosidades disminuyendo rápidamente en la aplicación de una velocidad de corte alta, pero la recuperación casi instantánea cuando la fuerza cortante es removida. El comportamiento reológico de las soluciones xanthan han sido atribuidas a la estructura molecular ordenada que adopta bajo la mayoría de las condiciones ambientales [18].

Se ha sugerido que la goma xanthan contiene regiones helicoidales y que el gel goma xanthan-LBG crece a partir de la interacción entre estas hélices y las regiones no sustituidas de la columna vertebral de LBG para formar una red ligada en 3D. Las soluciones y las propiedades de gel de XG-LBG son afectadas por un número de variables, tales como concentración de las gomas, relación entre ellas y concentraciones de iones hidrógeno.

Los resultados sugieren que xanthan y galactomananos pueden interactuar por 2 mecanismos diferentes. El primero requiere calentamiento de la mezcla a 70°C, dando módulos de almacenamiento que dependen del contenido del galactomananos. El módulo de almacenamiento de los geles producidos tiende a ser significativamente más alto que los geles no calentados de la misma composición. El segundo mecanismo ocurre a temperatura ambiente y da geles más débiles, más flexibles cuyas propiedades reológicas no dependen del contenido de galactomananos, y en las cuales la hélice xanthan es retenida por el producto después de la interacción [18].

2.3.2.3 Sistema metilcelulosa

La característica esencial de la técnica de vaciado de geles es la transformación a partir de suspensión de polvo con alta carga de sólido a cuerpos sólidos. Además la reticulación química del monómero, reticulación física de algunos polímeros solubles sin toxicidad, tales como éteres de celulosa y su hidroxialquil derivados, también pueden dar lugar a esta transformación. Los éteres solubles en agua tales como metilcelulosa y sus derivados hidroxialquil (hidroxietil metil celulosa y hidroxipropil metil celulosa) son clases de polímeros en cuyas soluciones la gelación es lograda por el cambio en la temperatura, el calor puede cambiar sus soluciones dentro del gel dando una resistencia definida. Estos éteres han sido ampliamente usados en la industria alimentaria y en los procesos tradicionales de formado de metales tales como moldeo por inyección [19]. La viscosidad aparente de estos éteres disminuye cuando la temperatura incrementa y presenta una característica lineal.

2.3.3 Secado de geles.

Debido a que el agua es usada frecuentemente como solvente dentro de los hidrogeles ya que ésta es retenida en cierta proporción en las piezas en verde, es necesaria una etapa de secado para remover el agua residual por difusión a la superficie de evaporación. La contracción de

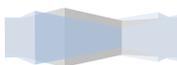
La pieza en verde debido a este secado es dependiente del factor de empaquetamiento crítico (FEC) y la cantidad de sólido en la pieza. La contracción volumétrica máxima termina cuando ésta alcanza la densidad del FEC. Idealmente, un alto contenido de sólido del polvo utilizado puede reducir la necesidad del FEC para la etapa de secado crítico. También se han propuesto que el proceso de secado sea bajo control de temperatura y humedad [20].

La eliminación del primer 30% de agua es crítica y se reduce a una tasa constante partiendo de ahí en adelante. Sin embargo, se debe tener menos cuidado cuando se secan piezas pequeñas, por ejemplo partes de 5 cm de espesor han sido exitosamente colados en gel sin agrietarse [1]. El secado de partes metálicas debe ser diferente que el de partes cerámicas [3]. La velocidad de secado debe ser lo más rápida debido a que los polvos gruesos pueden formar aglomerados, lo que da lugar a la formación de canales de polvos en las partes gelificadas. Sin embargo, las grandes fuerzas en el cuerpo gelificado pueden resultar de altas densidades en las partes que pueden causar esfuerzo de torsión en el estado sólido [1].

2.3.4 Moldes empleados

Los materiales de moldeo son importantes porque el molde puede dictar la forma de la parte final y depende en qué tan bien se forma el gel en la superficie del molde. Además, la fabricación del molde, el llenado y la extracción del molde puede determinar el éxito del vaciado en gel. El aluminio es la mejor elección para moldes permanentes, por su capacidad de maquinado y las tolerancias obtenidas.

El aluminio no es el más resistente de los metales, pero se pueden anodizar para obtener moldes con excelente resistencia. Adicionalmente, estos materiales tienen mejor desmontaje y el molde puede ser reusado. Otros materiales como el PVC, polietileno y poli estireno tienden a producir una capa no gelificada en la superficie de la pieza. El vidrio produce superficies terminadas suaves y son fáciles de remover del molde, sin embargo su maquinabilidad es una desventaja [20]. El proceso de vaciado de geles requiere moldes no porosos por la baja densidad de las pastas. También, porque las partes en verde son más débiles que las de moldeo por inyección, la extracción del molde no debe impedir la gelación. Se pueden usar agentes para desmontaje [1].



2.3.5 Efecto del tamaño de partícula

Generalmente, se utilizan polvos cerámicos de tamaños de partícula submicrométricos para observar el efecto del tamaño de partícula en el comportamiento y variables del proceso de colada de geles. La condición óptima colable de cada material es determinada por la cantidad de aditivos y su reología. El mecanismo de deslizamiento de la dispersión es gobernado por la carga superficial en la superficie de la partícula [21,22], la condición óptima de contenido de sólido y la viscosidad de colado son controladas con el tamaño de partícula. La viscosidad incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye.

Se ha encontrado que la mayor área específica adsorbe la mayor cantidad de polímero electrolito, la cantidad de dispersante requerida para la óptima condición incrementa con el descenso del tamaño de partícula. Los cuerpos en verde indican que el tamaño de poro es proporcional al tamaño de partícula del material precursor.

La velocidad de sedimentaciones depende de las propiedades en las partículas del metal, tales como tamaño de partícula, densidad, forma, distribución de tamaño y concentración de sólidos. Las partículas más finas son más fáciles para disolver pero se debe tener cuidado en impedir la formación de grumos durante la dispersión [23].

2.4 Espumabilidad y suspensión con el uso de polvos de acero inoxidable

La manufactura de espumas metálicas no es sencilla. En términos prácticos, el control del proceso es difícil, y resulta en una variedad de estructuras y propiedades en la espuma. Además, entender el proceso de espumado y la estabilidad es algo que no se ha entendido completamente, la habilidad para controlar la estructura de la espuma y la densidad es todavía limitada [24]. El proceso llega a ser más complicado para materiales con alto punto de fusión, los cuales no solamente tienen las complejidades como son de incrementar las temperaturas de proceso y la selección de agentes espumantes apropiados y procedimientos más complejos.

Un enfoque alternativo, el cual ha sido usado para polvos cerámicos por muchos años y ha sido extensamente analizada, es el producir las espumas a partir de suspensiones acuosas de partículas. En este sentido, una suspensión es preparada, y obtener una espuma de celda abierta como por ejemplo las espumas de poliuretano de celda abierta, otra forma es por introducción o estabilización de burbujas de aire en la espuma seguida del sinterizado.

El uso de sistemas gelificantes ha sido también aplicado satisfactoriamente en la manufactura de cerámicos porosos. Los productos porosos creados tienen propiedades sin precedentes, tales como alta resistencia mecánica, alta permeabilidad y baja conductividad térmica. El proceso es basado en la aeración de una suspensión coloidal en la presencia de agentes espumantes. Se han reportado productos de cuerpos porosos con niveles de porosidad hasta un 90%, con poros esféricos en el rango de 40-200 μm , y estructuras densas. La producción exitosa de cuerpos porosos, es controlada por las sustancias gelificantes y por el control de las reacciones de gelación. El proceso de gelación debe ser suficientemente rápido para prevenir el colapso de la espuma, el cual ocurre debido al drenaje del líquido por capilaridad y gravedad. La red polimérica debe ser suficientemente fuerte para soportar la estructura porosa, incluso a contenidos bajos de sólidos [25].

2.4.1 Efecto del dispersante

La preparación de una suspensión estable típicamente requiere de la dispersión de partículas en un promedio adecuado, normalmente, aquel en que se minimice la sedimentación de partículas y el uso de un dispersante para mantener las partículas separadas. La composición de la suspensión y la carga de partículas deben ser optimizadas para asegurar una estructura auto-soportable, antes de que los compuestos orgánicos hayan sido removidos y producir una suspensión con baja viscosidad para hacer posible la inmersión o el batido. También se requiere la incorporación de un ligante que pueda ser modificado químicamente o térmicamente para incrementar la viscosidad o resistencia de la suspensión, ayudando así a la estabilización de la estructura de la espuma. Este ligante puede ser también el medio en la cual las partículas son dispersas.

En los metales las partículas son mucho más largas y densas (y hasta mucho más difícil de mantener en suspensión) y su compatibilidad con agua puede ser un problema, además de que el papel de los dispersante es mucho menos entendido.

2.4.1.1 Reducción de la viscosidad.

Los polvos metálicos que son altamente densos tienen la tendencia a sedimentar a velocidades mayores comparados con los cerámicos. Los componentes con alta densidad reducen la posibilidad de distorsión final y formación de grietas durante el secado y sinterizado [26].

Altos contenidos de sólido en las suspensiones pueden incrementar la viscosidad a un punto donde es difícil de mezclar.

Un dispersante reduce la viscosidad de la suspensión por ejemplo se sugiere 0.075% en peso de dispersante (basado en el peso de los polvos metálicos) para 50% de contenido de sólido. Después fue sugerido que una solución de metilcelulosa al 4% en peso y con 45% de contenido de sólido, pueden agregarse en cantidades de hasta 1.5% en peso de dispersante o hasta que el torque de mezclado logre alcanzar la viscosidad de la solución base, la cual en suspensiones de metilcelulosa es 0.5 Pa.s.

El papel del dispersante es disminuir la viscosidad de polvos finos que tienen la tendencia a formar aglomerados en la suspensión. La carga aniónica de las partículas incrementa con la adición del dispersante. Estas partículas se repelen una con otra y permanecen dispersas [27]. Para producir una dispersión estable y minimizar la agregación de partículas, la idea es aumentar las fuerzas de repulsión entre partículas. Esto aparentemente fue logrado a través del incremento de la carga superficial de la partícula y la estabilización estérica que consiste en prevenir que una sustancia coloidal entre en cercana proximidad con la partícula o viceversa [28].

La viscosidad de la suspensión debe ser controlada, idealmente viscosidad por debajo de 1Pa.s a una velocidad de corte de $20s^{-1}$ para que la suspensión fluya hacia dentro del molde sin necesidad de fuerzas externas. Cuando se vierten partes metálicas, es importante considerar la relación del contenido de monómero y el dispersante, contenido de sólidos y las características del polvo tales como tamaño de partícula y densidad de empaquetamiento. La viscosidad aparente es dependiente de todos estos factores [16].

2.4.2 Espumabilidad en los diferentes sistemas.

La asociación de vaciado de gel, con la formación de espumas seguido por solidificación por polimerización in situ constituye una red interna reticulada que transforma la espuma en una parte resistente y gelificada. El gel retiene la estructura espumada de tal manera que ambas microestructuras y macroestructuras son conservadas.



Este proceso ha permitido desarrollar cerámicos porosos con propiedades mecánicas sin precedentes. Uno de los puntos críticos en el procesamiento de cerámicos porosos por esta ruta involucra el ajuste de las espumas, el cual es basado en la reacción de gelación por la polimerización in situ de los monómeros orgánicos disueltos en la fase líquida. Una variedad de sistemas de monómeros que son agentes gelificantes adecuados para crear suspensiones cerámicas con formas densas fueron estudiados para la producción de espumas cerámicas. La cinética de polimerización, el mojado y secado, así como la resistencia mecánica cambian dependiendo del tipo de monómero usado.

2.4.2.1 Uso del agente espumante.

Banhart et al, indagaron acerca de la influencia de la cantidad de agente espumante sobre la densidad del material espumado [29], encontrando que a mayor cantidad de agente espumante la densidad de la espuma es reducida.

El espumado por adición de un surfactante es un proceso simple y ha sido estudiado por Sepulveda et al. [30], encontrando que el espumado es un proceso simple cuando se usan surfactantes para reducir la energía superficial de la interface liquido-gas lo que significa que se formen burbujas estables. Usando un apropiado agente espumante, como los aniónicos, los cuales no interfieren en la dispersión por lo tanto la espumación se puede lograr sin problemas en la mayoría de las veces. El cambio de volumen varia de acuerdo a la cantidad de surfactante agregada.

Predominantemente los materiales de celda cerrada son necesarios para aislamiento térmico mientras que materiales con celdas abiertas interconectadas son requeridos para usos que involucran transporte de fluidos tales como filtros y catalizadores.

Entre los métodos de procesamiento para fabricación de cerámicos porosos, los cuatro más comunes pueden ser divididos en dos grupos. Los primeros dos métodos se dirigen a lograr porosidades en el rango de 2-100 μm ; ellos incorporan fases orgánicas que después son eliminadas durante el quemado y la sinterización parcial de cerámicos. Los otros dos producen poros celulares variando aproximadamente de 50 μm a 5 mm, ellos son la réplica de espumas de polímeros por impregnación o por depositación CVD y el espumado de suspensiones [31-33].

Las espumas pueden ser producidas por formación mecánica o por la inyección de gases dentro de suspensiones cerámicas. En muchos casos la adición de un surfactante es requerida para estabilizar la presencia de burbujas. Debido a su configuración molecular, los surfactantes se tienden a absorber en la interface líquido-gas con una parte hidrófoba que es expulsada del disolvente y una parte hidrófila que permanece en contacto con el líquido. A través de este mecanismo, los surfactantes pueden reducir la tensión superficial de la interface líquido-gas y así estabilizar las espumas líquidas por un periodo de tiempo limitado [34]. Sin embargo, se requiere un mecanismo posterior para dar una forma más permanente de estabilización.

Se debe hacer notar que muchas transformaciones en la estructura de la burbuja podrían ocurrir desde el intervalo entre la generación de la espuma y la solidificación de la espuma. Algunas burbujas pueden contraerse y desaparecer mientras que otras pueden colapsar y formar burbujas alargadas. Estos cambios son debidos al proceso de adelgazamiento de la pared alrededor de las burbujas por mecanismos que incluyen drenaje debido a la gravedad, drenaje debido a la capilaridad, depresión local de la tensión superficial debido a lugares calientes y fuerzas de Van der Waals entre las superficies de películas delgadas [35].

La habilidad de un agente espumante para producir grandes cantidades de espuma depende de la eficiencia del surfactante para reducir la tensión superficial de la suspensión. Consecuentemente, las moléculas surfactantes del agente espumante se mueven a partir del interior de las cuñas hacia las nuevas superficies creadas, estabilizando fuerzas para prevenir el futuro adelgazamiento. El máximo volumen de la espuma está asociado con el espesor mínimo de la película que puede mantener una espuma estable [35].

2.5 VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN DE LOS POLVOS.

La sedimentación de polvos metálicos en la solución es a causa de su alta densidad. Las suspensiones que sedimentan tienen dos fases de interacción en la suspensión, interacción partícula-partícula e interacción partícula solución. La velocidad de sedimentación depende de las propiedades de la partícula metálica tales como tamaño de partícula, densidad, forma, distribución de tamaño y concentración de sólidos. También, la sedimentación depende de las características de la solución dentro de la suspensión o fluido portado si es Newtoniano o No-Newtoniano. Soluciones tales como el agua son definidas como soluciones Newtonianas

porque fluyen a viscosidad constante incluso con el incremento del esfuerzo de corte. Por otra parte soluciones con disminución en el esfuerzo cortante son definidas como No-Newtonianas [36].

2.6 SINTERIZADO DE POLVOS DE ACERO INOXIDABLE.

El sinterizado es el tratamiento térmico de una pieza obtenida por procedimientos de metalurgia de polvos, en los que las partículas sufren procesos de transporte de masa por acción de la difusión atómica, como puede ser notado en la Figura 2.2. Esta es responsable de establecer enlaces químicos entre estas partículas permitiendo incrementar la tenacidad y la coherencia.

Este proceso puede conducirse en fase sólida sin llegar a fundir ninguno de los componentes metálicos; o en presencia de una fase líquida, cuando al menos uno esté fundido.

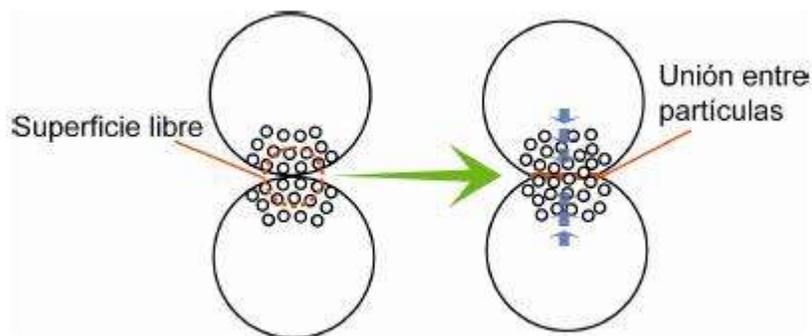
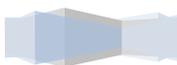


Figura 2.2. Modelo de sinterizado: reducción de la energía libre por la unión entre partículas, mediante la difusión de sus átomos hacia los puntos de contacto [12].

El transporte de masa entre las superficies de las partículas es impulsado por los gradientes de los potenciales químicos, que son función de la composición local. La difusión atómica, Figura 2.3, promueve la reducción de energía libre a través de la disminución de área superficial.



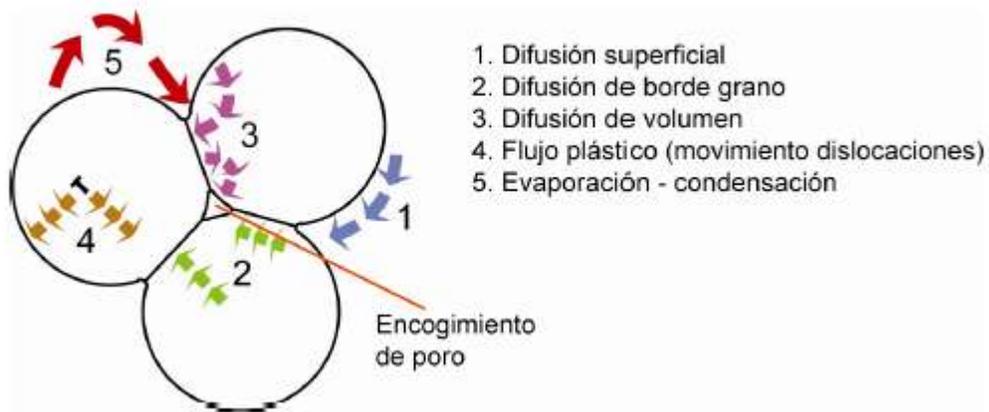


Figura 2.3. Diferentes mecanismos de transporte de masa asociados con el sinterizado, esquematizado en relación al crecimiento de cuello (borde de grano) en tres partículas [12].

Los aceros inoxidable sinterizados presentan una serie de desventajas cuando se comparan con los aceros inoxidable convencionales. Suelen tener baja resistencia a la corrosión, son relativamente blandos, y además se sinterizan a altas temperaturas en atmósferas no industriales. La sinterización de estos materiales habitualmente se realiza en atmósfera de hidrógeno, argón o vacío a una temperatura por encima de 1120°C, temperatura que generalmente la industria utiliza en la producción de componentes vía metalurgia de polvos (MP). En general los componentes de los aceros inoxidable obtenidos vía MP, debido a su porosidad y su elevada área superficial, son susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno dando compuestos, como por ejemplo Cr_2N que se forma cuando se emplea amoníaco como atmósfera protectora, que hacen disminuir sus propiedades frente a los inoxidable convencionales.

2.7 MODELADO POR DEPOSICIÓN FUNDIDA (FDM).

Avances recientes en los campos de Diseño Asistido por Computadora (CAD por sus siglas en inglés) y prototipos rápidos (RP por sus siglas en inglés) han dado a los diseñadores las herramientas para generar un prototipo inicial desde un concepto. Hay muchas tecnologías RP disponibles, cada una con sus propias limitantes y ventajas. El modelado por deposición fundida (FDM) es un proceso de Stratasys que produce prototipos de partes en plásticos ABS.



2.7.1 Antecedentes de FDM.

Una amplia variedad de sistemas comercialmente disponibles para la creación rápida de prototipos (RP) permite al usuario fabricar prototipos con cualquier forma y en diferentes tamaños. El enfoque de la mayoría de estos sistemas, como estereolitografía (SLA) y modelado por deposición fundida (FDM), es producir prototipos plásticos con una alta geometría y calidad. Muchas técnicas RP ponen menos énfasis en problemas del material, y si lo hacen [37,38], no es fácil cambiar entre los diferentes materiales.

Básicamente, las técnicas RP tienen como objetivo conseguir de manera rápida y exacta una réplica tridimensional de los diseños que se han generado mediante aplicaciones CAD en 3D. Estos modelos físicos pueden ser únicamente estéticos y útiles en consecuencia para estudio de formas y estudio de la aceptación por el mercado potencial al que van dirigidos, o pueden cumplir con buena parte de los requerimientos mecánicos que tendría la pieza definitiva, ofreciendo en este caso la posibilidad de realizar pruebas funcionales e incluso de homologación antes de que existan los moldes preliminares. FDM es capaz de producir partes resistentes.

MoldSDM [39] es usado para fabricar moldes de cera, los cuales son llenados con una suspensión cerámica o metálica. Este es un proceso de fabricación por capas aditivo-substractivo para la fabricación de moldes fugitivos los cuales pueden ser usados para hacer partes moldeables como suspensiones cerámicas de vaciado de geles [39,40] y polímeros termoestables [36]. Los moldes empleados son fabricados de una gran variedad de ceras.

2.8 INFILTRADO DE LAS ESPUMAS.

2.8.1 Cambio de fase en materiales (PCM)

2.8.1.1 Generalidades.

El control de la temperatura y/o transferencia de calor es de crucial importancia en muchos procedimientos y procesos naturales [40]. Esto puede ser aparentemente obvio en el enfriamiento de equipos electrónicos y de telecomunicación en las industrias de defensa y en aplicaciones aeroespaciales [42]. Proteger una superficie sujeta a alto flujo de calor se logró

por el uso de una barrera térmica para mantener la temperatura por debajo de las condiciones de operación [42]. El manejo térmico utilizando cambio de fase de materiales entre sólido-líquido (PCMs) es una de las técnicas más interesantes para el manejo térmico pasivo debido a su ventaja inherente de simplicidad y exactitud [42]. Bain et al [43] consideraron la configuración de una cavidad rectangular llena con PCM (por sus siglas en inglés) para el control térmico de una astronave mientras que Ismail y Trullenque [44] analizaron el uso de cavidades finas rectangulares llenas de PCM para el control térmico de equipo electrónico. Cao y Faghri [45] propusieron utilizar un muro lleno con PCM para protección térmica desde una unidad laser intensa localizada.

Numerosos estudios referentes a características de protección térmica de una espuma rectangular vertical llena con PCM y vacío han sido cargadas por Ho and Cho [46-47]. Bugaje [48] introdujo métodos de incremento a la respuesta térmica de la cera de parafina por la incorporación de promotores de conductividad térmica de aluminio para varios diseños. Se encontró que el tiempo de cambio de fase fue reducido significativamente durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. Erk y Dudukovic [49] utilizaron cera de parafina apoyada dentro de una estructura porosa de un catalizador de sílice.

2.8.1.2 Antecedentes en materiales porosos.

Chapotard y Tondeur [50] mostraron que el tamaño de poro promedio de una espuma activada de carbón tiene gran efecto en su desempeño. Si los poros son muy pequeños, el PCM no puede ser completamente infiltrado lo cual afecta al almacenamiento de calor latente. Por otro lado, si los poros son muy grandes, no habría suficientes fuerzas de capilaridad para detener la fase líquida de la cera dentro de la matriz.

Por otro lado, la fusión y solidificación dentro de una matriz porosa es un fenómeno muy complicado debido a la existencia de diferentes fases, la fase sólida de la matriz porosa y PCM, la cual puede estar presente en estado sólido, líquido o blando [42]. Debido a esta complicada estructura muchos de los trabajos previos fueron basados en el volumen promedio de las ecuaciones de conservación microscópica para dar cuenta de las estructuras interfaciales complejas de cada constituyente. Este modelo ofrece la ventaja de que un dominio entero puede ser tratado como una simple fase con propiedades modificadas gobernadas por el ajuste

de las ecuaciones de conservación [51]. Usando este enfoque, el enfriamiento y la fusión de agua en medios porosos saturados contenidos en varios aislamientos continuo siendo estudiado numérica y experimentalmente por Weaver y Viskanta [52]. Por otro lado, Beckermann y Viskanta [53] combinaron estudios numéricos y experimentales para el cambio de fase sólido/líquido en medios porosos con convección natural en la región sólido-líquido. Su modelo asume que el proceso de cambio de fase ocurre sobre un pequeño rango de temperatura. Experimentos fueron realizados en un aislador vertical usando galio y perlas de vidrio como el PCM y la matriz porosa respectivamente.

2.8.2 Aplicaciones del PCM

El PCM es generalmente dividido en dos grupos: compuestos orgánicos e inorgánicos. Los compuestos inorgánicos muestran un doble de capacidad de almacenamiento de energía térmica volumétrica latente que los compuestos orgánicos [54].

Parkesh et al [53] analizaron un calentador de agua conteniendo una capa llena de PCM en el fondo. El PCM recoge energía en forma de calor latente y funde. La energía es eliminada del PCM en el cambio de su fase de líquido a sólido. Este sistema puede ser no efectivo debido a la pobre transferencia de calor entre el PCM y el agua.

Un estudio de sistemas de almacenamiento de energía solar basados en la técnica del calor latente y sensible ha sido dirigido a preservar el agua caliente durante la noche por Chaurasia et al. [56]. Para este propósito, dos unidades idénticas fueron usadas. Una unidad que contenía 17.5 kg de cera de parafina (punto de fusión 54°C) como material de almacenamiento para un intercambiador de tubos de aluminio y la otra unidad simplemente contiene agua como material de almacenamiento en un tanque.

Morrison, Abdel Khalik and Jurinak en su diferentes estudios [57-58] evaluaron el rendimiento de calentadores solares de aire utilizando una unidad de almacenamiento de cambio de fase del material. Los objetivos principales de su trabajo fueron: determinar el efecto del PCM de calor latente y la temperatura de fusión en el rendimiento térmico de sistemas de calentamiento solar por aire y desarrollar el modelo empírico de varias unidades de almacenamiento de cambio de energía. La principal conclusión fue que el PCM debe ser seleccionado en base al punto de fusión de preferencia que su calor latente.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Los materiales que fueron empleados para la realización del proyecto de investigación son los siguientes:

Polvos de acero inoxidable 316L cuya composición, de acuerdo a las especificaciones del proveedor Sandvik Osprey Ltd, UK, es dado en la Tabla III.1:

Tabla III.1. Composición química del acero inoxidable 316L.

Fe	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	S	P
68.895	0.03	16.0-	10.0-	2.0-3.0	1.0	2.0	0.03	0.045
-61.895		18.0	14.0					

Los polvos fueron fabricados por atomización de gas cuya morfología es esférica y que presenta la siguiente distribución de tamaño mostrado en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Distribución de tamaño de partícula de acuerdo al fabricante.

Distribución típica de tamaño de partícula			
90% < 16µm	D 90 (%)	D 50 (%)	D 10 (%)
	16.0	9.0	3.5

Los agentes gelificantes utilizados fueron Locust bean gum (LGB) y la goma xanthan (XG), metacrilamida (MAM) y metilbisacrilamida (MBAM), Methocel (metilcelulosa) los cuales fueron adquiridos con Sigma Aldrich UK. Se utilizó X100 triton como agente espumante y el reactivo Darvan 7 (D7N) se empleó como agente dispersante (R.T. Vanderbilt Company, Inc.).

3.1 Preparación y espumado de las mezclas vía XG/LBG.

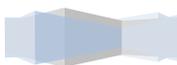
La primera etapa consistió en preparar las soluciones de manera independiente de XG y LBG. El método usado para preparar la solución de LBG fue el de adicionar 1% de LBG en agua destilada y se calentó hasta 80°C, con agitación constante, hasta lograr una solución viscosa con la disolución completa de LBG. La XG fue preparada en agua destilada al 1% de peso en cantidades de 100 mL y fue agitada durante un lapso aproximado de 15 minutos a 500 rpm.

Se crearon tres diferentes suspensiones con relaciones, las cuales contenían 45% volumen de acero inoxidable, dentro de diferentes soluciones las cuales tienen relaciones de 1:1:2; 1:1:4; 3:3:2 en volumen, correspondiendo a XG: LBG: agua respectivamente, estas fueron dejadas a temperatura ambiente durante todo un día, al siguiente día las muestras fueron observadas visualmente. El siguiente paso fue el determinar la temperatura a la cual comienza la formación del gel, para ello se mezclaron las tres sustancias y se incrementó su temperatura. Cada que la temperatura incrementó 5°C, se extrajeron pequeñas cantidades de la mezcla y se observó si existía formación del gel, una vez que la muestra se enfriaba a temperatura ambiente. Las extracciones se comenzaron a realizar al alcanzar la temperatura de 60°C.

Las soluciones de XG/LBG se mezclaron en agua destilada en diferentes proporciones, y fueron calentadas durante 10 minutos hasta una temperatura de 80°C.

Las suspensiones con polvos de acero inoxidable 316L fueron preparadas en cantidades de 50 mL, en una solución con relación 1:1:2. Las cantidades utilizadas de cada sustancia fueron; 13.8 mL de agua destilada, a la cual se agregó 6.9 mL de XG y 6.9 mL de LBG y se mezclaron entre ellos para obtener, los polvos de acero inoxidable 316L, en una cantidad correspondiente al 45% en volumen de la suspensión fueron agregados, correspondiendo al volumen 178 g. La suspensión de polvos se agitó y se agregó 0.34 mL de dispersante D7N. Todo este proceso se realizó con agitaciones a altas velocidades de corte del orden de 1500 rpm y con calentamiento de la mezcla hasta los 80°C. Después de un lapso de tiempo en el cual las suspensiones mantenían un torque de agitación constante, por el efecto de la cantidad de dispersante agregado, la suspensión fue llevada a un siguiente proceso de agitación el cual se realizó con una batidora, en donde se mezcló con el agente espumante el cual fue agregado en el rango del 1% al 2% del volumen de la suspensión. El tiempo de agitación de la suspensión fue de 90 segundos.

Las espumas fueron vertidas en moldes de poliuretano, se llevaron a un horno, el cual se encontraba precalentado a 65°C, y se dejaron durante 20 horas dentro del horno. El diagrama de la Figura 3.1 muestra de manera esquemática el procedimiento que se llevó a cabo:



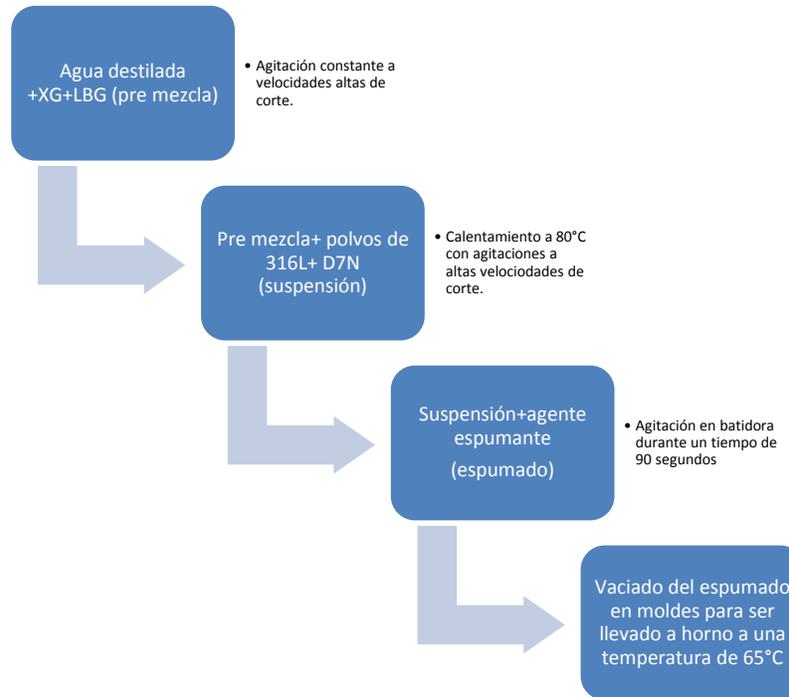


Figura 3.1. Diagrama de flujo donde se resumen los pasos para la preparación de las suspensiones espumadas

3.2 Preparación y espumado de las mezclas vía MAM/MBAM

La metacrilamida (MAM) fue usada como el principal monómero y la N,N',-metilbisacrilamida (MBAM) es usada como reticulador. En el primer paso se preparó una pre-mezcla de monómeros disueltos en agua destilada. El siguiente paso involucra la preparación de una suspensión por agregado de polvos de acero inoxidable 316L, XG, Darvan 7-N, persulfato de amonio (APS) y TEMED (tetra-metilen-etil diamina $C_6H_{16} N_2$).

La goma xanthan en concentraciones de 2.8×10^{-3} fueron diluidas en la pre-mezcla mientras se agitaba a altas velocidades como es recomendado por el productor. Altas velocidades previenen que las partículas de la goma formen cúmulos con otras y que impida la disolución. Los polvos de acero inoxidable fueron agregados gradualmente a la suspensión. El dispersante Darvan 7-N fue agregado en la suspensión para dispersar las partículas de acero en cantidades de 1.8mL. Se agregó 1.188mL de APS se usa como iniciador. TEMED es usado como catalizador en cantidades de 1 mL. La suspensión fue llevada a agitación para agregar 0.41mL

de X100 como agente espumante, donde se agitó durante 6 minutos. La suspensión fue vertida en moldes para posteriormente colocarla en un horno precalentado a 60°C, durante un lapso de 20 horas. La Figura 3.2 indica la preparación de una pre-mezcla de monómero y en la Figura 3.3 se indican los pasos consecuentes para la formación del gel a partir de la pre-mezcla obtenida.

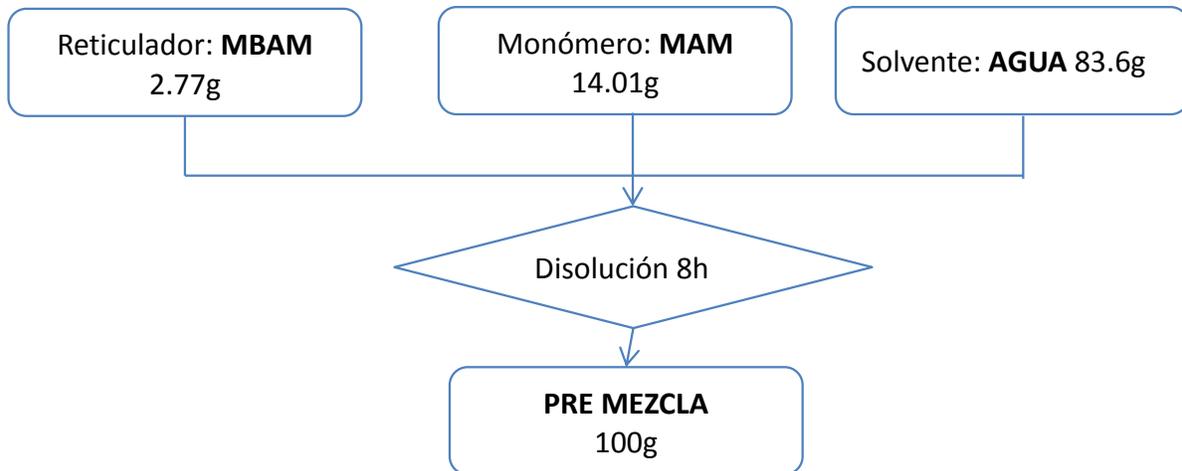


Figura 3.2. Cantidades utilizadas en la preparación de la pre-mezcla de monómero.



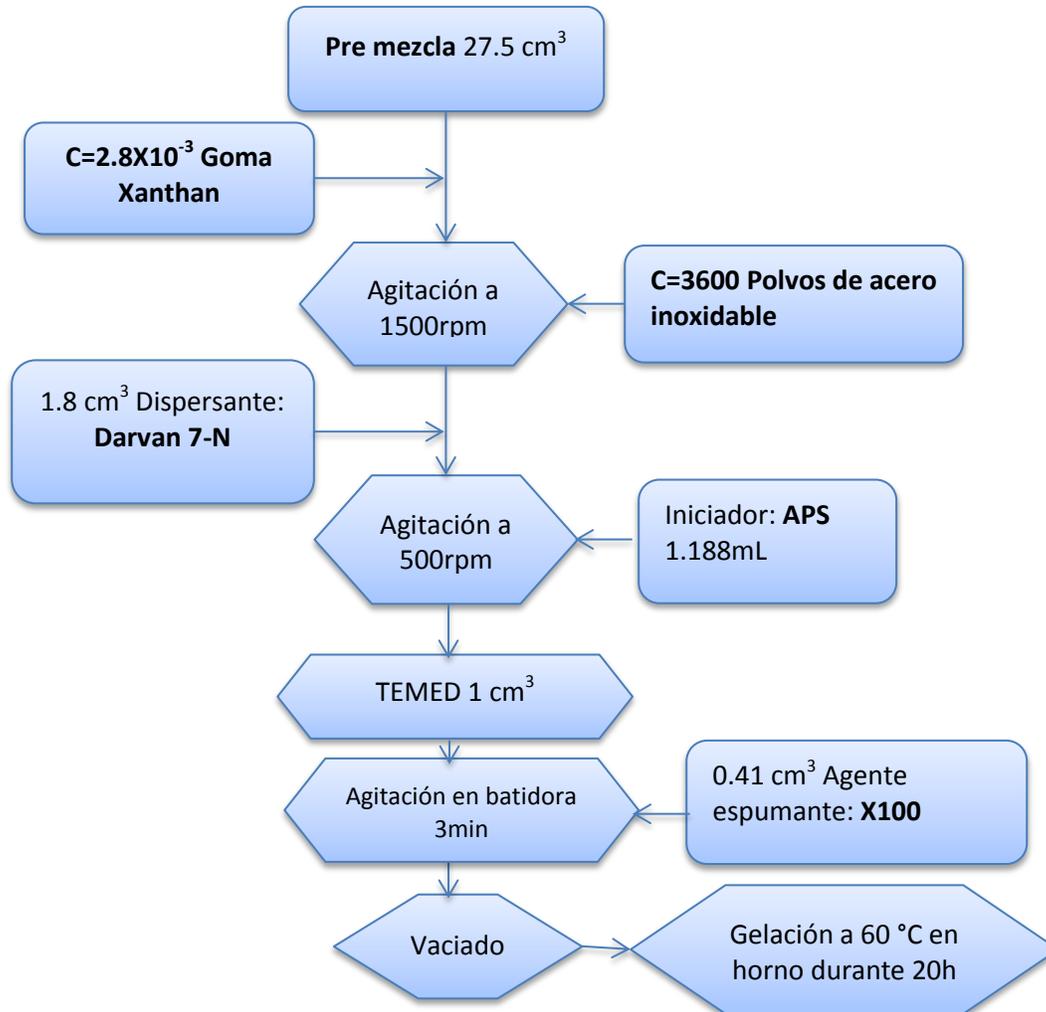


Figura 3.3. Diagrama de flujo para la preparación del espumado de la suspensión.

3.3 Preparación y espumado de las mezclas vía MC

Se utilizó metilcelulosa con una viscosidad nominal de 0.3-0.56 Pa.s, para 2% de solución en agua a 20°C. La metilcelulosa tiene alta viscosidad lo cual es importante para ayudar a que la sedimentación de partículas sea más lenta, y cuando se calienta forma un gel. Además, la metilcelulosa es uno de los agentes gelificantes con mas resistencia a la desintegración, tiene los beneficios de ser no tóxico y gelificar en aire [59].

Las soluciones de MC fueron preparadas en agua, y a la cual se le adicionó polvo de 316L fue agregado en cantidades de 30 g, las cuales fueron agitadas para crear una dispersión uniforme.

Se utilizó un agitador Heidolph RZR 2102 para agitar las suspensiones a una velocidad de 500rpm y con un corte aproximado de 80 s^{-1} en donde se agregó el dispersante Darvan 7-N. Después, la suspensión se vertió en la batidora para agregar el agente espumante y diluirlo constantemente, durante un lapso de 6 minutos. La suspensión espumada se coló en moldes y se llevó a un horno precalentado a 65°C y se dejó dentro de este por 20 horas.

3.4 Caracterización de las espumas de acero inoxidable en el sistema MC.

3.4.1 Análisis de imágenes.

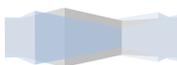
Con la ayuda del programa analizador de imágenes SigmaScan Pro 5, las espumas fueron caracterizadas midiendo el tamaño de poro (diámetro de Feret), y la forma de los poros (factor de forma).

3.4.1.1 Cuantificación y densidad de los poros.

El total de poros de cada espuma fue analizado y contabilizado; el programa permite obtener el área transversal de cada poro expuesto; y por supuesto, el área total de la espuma independientemente de su geometría. Con ayuda de esta información se calculó el parámetro densidad de poros, que consiste en el cociente matemático del número total de poros presentes en la espuma, dividido entre el área transversal de la espuma observada. Se realizó un análisis estadístico de todas las imágenes estudiadas, reportando la variación estándar de la propiedad evaluada.

3.4.1.2 Tamaño de poros.

Con el programa de análisis SigmaScan Pro 5, se obtuvieron las mediciones de tamaño de poro en términos del diámetro de Feret. Este parámetro es considerado el más comúnmente empleado debido a que los poros presentan irregularidad. El diámetro de Feret proporciona la longitud máxima de una partícula en una dirección dada; que en este se considera a los poros como partículas caso el objeto de estudio de los poros de las espumas de acero inoxidable. Esta información se empleó para crear gráficos estadísticos de frecuencia de distribución de tamaños de poros.



3.4.1.3 Factor de forma de los poros.

Cuando los poros presentan geometrías irregulares, no es posible definir de manera precisa la forma de los poros. Por tal motivo, se utiliza un parámetro en el que los poros se pueden describir, este es el factor de forma, representado por la letra S. Este factor mide el grado de redondez del poro; tomando valores que van desde 1 para un circunferencia perfecta a 10 para una línea. El factor de forma se describe matemáticamente:

$$S_{poro} = \frac{4\pi A}{P^2} \quad \text{Ec 3.1}$$

Donde S_{poro} es el factor de forma del poro; A, el área transversal y P, el perímetro del poro. De igual manera que el tamaño de poro, los datos del factor de forma fueron tratados estadísticamente y relacionados con las diferentes clases de tamaño de poro.

3.4.2 Densidad aparente de las espumas.

Una forma sencilla para determinar la densidad de las espumas es con la medición de su masa y las dimensiones de la espuma, lo que también podría darnos de manera indirecta una idea del grado de expansión que estas lograron.

3.5 MOLDEO DE ESPUMAS CON EL SISTEMA MC.

3.5.1 Fabricación de moldes con cera parafina y cera verde.

Básicamente, las técnicas de prototipo rápido tienen como objetivo conseguir de manera rápida y exacta una réplica tridimensional de los diseños que se han generado mediante aplicaciones CAD en 3D.

De manera general para el uso de la técnica de modelado por prototipo (FDM por sus siglas en inglés) se sigue el siguiente ciclo:

- ✚ Crear un modelo sólido en tres dimensiones, generalmente de plástico (Acrilonitril-Butadien-Stiren “ABS”), a partir de un diseño CAD que se plasmará en un material que tiene la capacidad de duplicar el modelo (negativo del modelo) y después colar una cantidad de cera, suficiente para llenar completamente el molde, y así conseguir la reproducción del modelo de plástico en cera.

Para la fabricación de los modelos de cera, se partió de un modelo de plástico, el cual se plasmó en moldes de sílice, y este es un material que ofrece buenas propiedades a alta temperatura. Una vez que se creó el negativo en el molde de sílice, la cera parafina y/o la cera en verde, se fundió y se vertió en el molde hasta su solidificación, donde se logró obtener un modelo de cera. Los modelos obtenidos en cera fueron empleados como modeladores para las espumas metálicas por colada de gel empleando como agente gelificante MC, las cuales fueron coladas en moldes de plástico (tipo cápsula) y dentro de estos moldes se colocó el modelo de cera. La cera fue fundida después del proceso de gelación a 90°C para posteriormente proceder al sinterizado de las espumas.

3.5.2 Sinterizado de las espumas.

Las espumas fueron sinterizadas a una temperatura 1250°C durante un lapso de 120 minutos, en una atmósfera 75% Nitrógeno y 25% Hidrógeno. El ciclo térmico se muestra en la Figura 3.4.

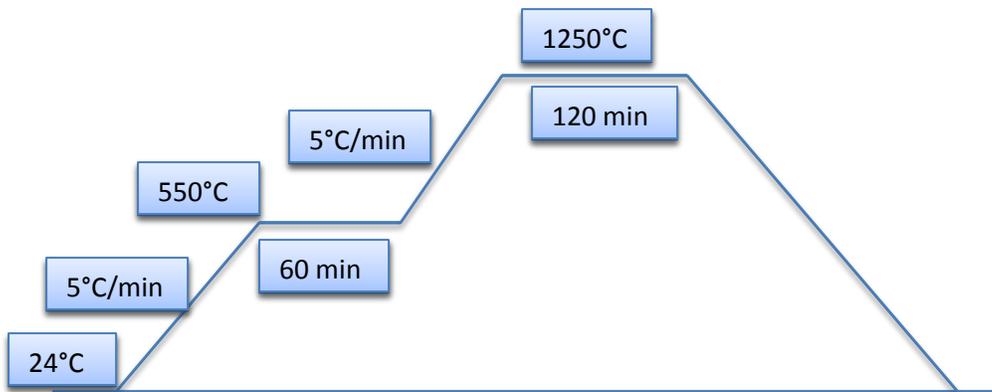


Figura 3.4. Ciclo térmico de sinterización

3.5.3 Caracterización de las espumas por microscopía electrónica de barrido.

Secciones de las espumas de acero inoxidable fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido en el modo de electrones secundarios, lo cual permitió observar la morfología de las paredes sólidas y la superficie interna de los poros; es importante caracterizar las paredes formadas, y su arreglo geométrico, pues de ello depende altamente la

respuesta mecánica. El propósito de esta caracterización es examinar la textura del interior de la pared de los poros y la morfología de las paredes. Así como también para observar quedaron remanentes de cera dentro de la superficie interna de la espuma, en este caso las paredes de los poros. La caracterización fue llevada a cabo en un microscopio electrónico modelo Sinca X-Sight modelo 6650.

3.6 Preparación de espumas para infiltración PCM

3.6.1 Infiltrado con cera parafina de bajo punto de fusión.

Después de sinterizadas las espumas de acero inoxidable, se procedió a realizar el infiltrado de ellas. La preforma de las espumas infiltradas son mostradas en la Figura 3.5 y sus dimensiones se muestran en la Tabla III.3. Las espumas fueron perforadas con diferentes tamaños diámetros de orificio, como se ilustra en la Figura 3.6. Después se procedió a poner las espumas sinterizadas y la cera en contenedores dentro del recipiente hermético a presión de vacío de 1 bar, este se calentó en un horno a una temperatura aproximada de 75°C, la cual es suficiente para que la cera fundiera totalmente. Una vez que la cera estaba fundida, el recipiente se abrió por medio de un tapón y la espuma se infiltro por acción de la presión y se dejó enfriar. Las espumas fueron caracterizadas de acuerdo al cambio de masa después de la infiltración. Obteniendo el porcentaje de masa que pudo ser infiltrado dentro de la espuma y el cambio de densidad de la espuma.

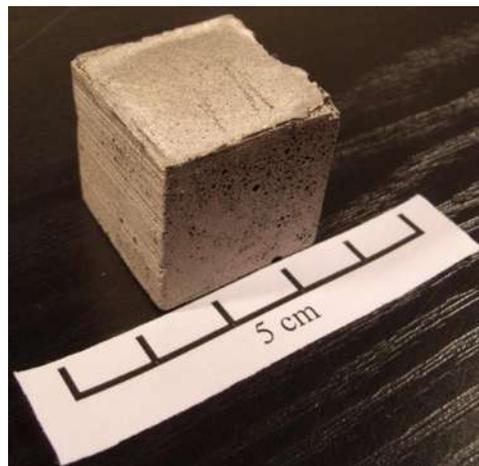


Figura 3.5. Forma y dimensión aproximada de una espuma empleada para filtración.



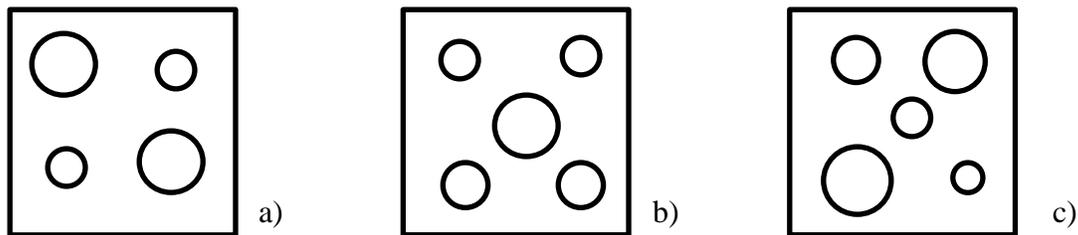


Figura 3.6. Arreglo del perforado de la espuma metálica a) diámetros de 3 y 4 mm; b) 2 diámetros de 2 y 1.5 mm, un diámetro de 1.5mm; en c) diámetros de 1.5, 2, 2.5, 3 y 4 mm.

Tabla III.3. Dimensiones de las espumas de acero inoxidable infiltradas.

Dimensiones (mm)	Espuma		
	1	2	3
Longitud A	20.77	20.55	21.71
Longitud B	20.73	21.82	21.91
Longitud C	21.19	21.96	20.55
Peso (g)	9.525	9.838	9.757
Densidad (g/cm³)	1.044	0.999	0.998

3.6.2 Microscopía óptica.

La porosidad local fue estudiada por medio de un microscopio de reflexión óptica tipo Metallurgical Microscope OPTIPHOT.

La reflexión sobre superficies opacas de metales, cerámicos y polímeros se puede lograr siempre que existe contraste suficiente obtenido mediante la preparación de la superficie:

1. Se cortó la muestra obtenida con segueta de la parte central de la espuma.
2. Se realizó desbaste de la muestra en dirección del corte. El cual consistió en utilizar lija de SiC desde el número 200 hasta el 1200.
3. Pulido.- para obtener una superficie a espejo se procedió a realizar un pulido de la muestra, empleando pasta de diamante de 3 y 1 micrón.
4. Las muestras fueron observadas en microscopio óptico a diferentes magnificaciones.



CAPITULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 COMPARACION DE LOS DIFERENTES SISTEMAS EN LA FABRICACIÓN DE ESPUMAS.

4.1.1 Sistema XG/LBG.

4.1.1.1 Temperatura de gelación.

El objetivo de este paso es que se logre formar el gel y establecer a qué temperatura permanece estable para cada relación. El conocer la temperatura de gelación es un parámetro muy importante porque indica si un gel es fuerte o débil de acuerdo a los enlaces dentro de la red polimérica para crear el gel. Esta propiedad es determinante, ya que el gel se va a someter a tiempos largos de permanencia a la temperatura de gelación, durante el proceso de estabilidad de la espuma con acero inoxidable. Los resultados de temperatura se muestran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Resultados obtenidos para la selección del punto de gelación.

Relación	1:1:4	1:1:2	3:3:2
Temperatura de gelación (°C)	80	65°C	65°C
Observaciones	A esta temperatura este es húmedo con poca resistencia. A temperatura mas elevada el gel tuvo formación de grumos.	Se puede lograr un buen gel con consistencia. A mayor temperatura se logran mejores propiedades mecánicas en el gel.	Gel con excelentes propiedades mecánicas.

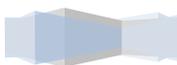


Los resultados mostrados en la Tabla IV.1, indican que el gel con la relación 1:1:2 es el indicado para lograr un gel que cuente con características deseables de fluidez para poder ser vertido dentro de los moldes.

Por lo mostrado en la Tabla IV.1, la relación óptima entre XG/LBG tiende preferentemente a depender de la fracción de LBG que es soluble a la temperatura del experimento [60]. Cuando interactúa XG con LBG se da un rendimiento sinérgico, que resulta para crear un gel mejor que el que se obtiene cuando se crean geles con cada una de las sustancias por separado, esto se ve reflejado en la viscosidad a bajas concentraciones y dando lugar a la formación de un gel termo-reversible a altas concentraciones [61-63].

4.1.1.2 Selección relación XG/LBG.

Una alta viscosidad aparente de las soluciones es importante para prevenir la sedimentación de partículas, y la coalescencia total de la espuma. Aunque la suspensión 3:3:2 tiene la mayor viscosidad aparente se pudo observar que es altamente viscoso que no tiene la facilidad de ser vertido en moldes. En cambio la suspensión que presentó los mejores resultados en cuanto a apariencia y fluidez, fue la que tiene la relación 1:1:2. La Figura 4.1 muestra la sedimentación que se observó en las suspensiones después de dejarlas en reposo a temperatura ambiente durante un lapso de 24h. En los 3 casos la sedimentación puede considerarse como mínima, pudiéndose observar la mayor sedimentación en la suspensión con menor contenido de XG y LBG [64]. Por otro lado, se puede observar que la primera suspensión (izquierda) presenta agrietamiento que corresponde a separación de fases, esto debido a la alta viscosidad que presenta. Debido a que la velocidad de sedimentación solo cambia en las primeras horas y después de eso no existe una sedimentación considerable de partículas con el tiempo se puede considerar que la sedimentación es impedida por la gran tensión superficial que existe en la solución, este mismo comportamiento fue observado por Kennedy y Lin [64] en suspensiones de metilcelulosa, donde la mayor sedimentación es lograda durante las primeras horas de reposo, indicando que las partículas del acero 316L se sedimentan a un velocidad constante. La Tabla IV.2 muestra el resumen en cuanto a las propiedades requeridas para el colado de geles.



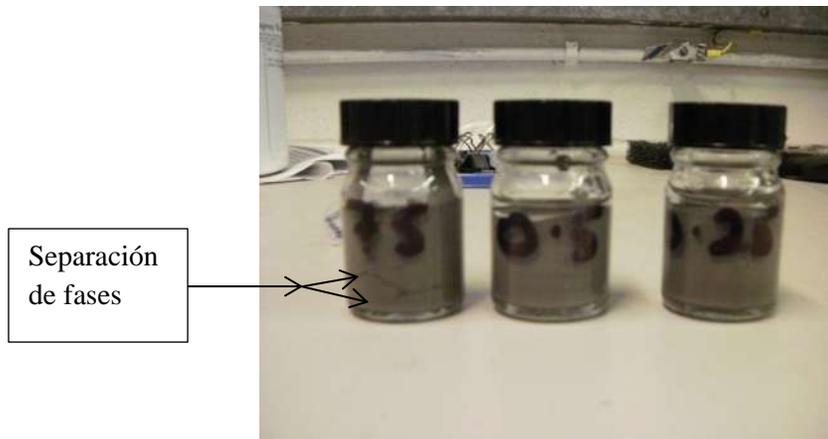


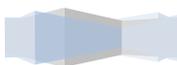
Figura 4.1. Imagen representativa de las suspensiones después de 24h.

Tabla IV. 2. Resumen de resultados de las 3 diferentes suspensiones.

	RELACIÓN 1:1:4	RELACIÓN 1:1:2	RELACIÓN 3:3:2
Viscosidad	Alta	Alta	Demasiado alta (demasiado difícil que haya flujo sin necesidad de una fuerza externa).
Resistencia	Buena	Buena	Excelente
Apariencia	Muy mala debido a que el gel presentaba separación de fases presentando la formación de aglomerados	Excelente	Excelente
Estabilidad con SS	Poca sedimentación con una velocidad de aproximada de 3mm/semana	Poca sedimentación muy con una velocidad de 1.5mm/semana	Poca sedimentación de 1mm/semana, pero se observaron formación de grietas en la pasta y la pasta contiene poca cantidad de agua, por absorción en la superficie de las partículas.

4.1.1.3 Análisis de la viabilidad para formar la espuma.

- Efecto de la temperatura del tazón en la formación de la espuma.



El mantener el recipiente precalentado durante la agitación, proporcionó a la solución XG/LBG, una espumabilidad mayor a la que se lograba cuando el tazón se encontraba a temperatura ambiente, esto se debió a que es necesario disminuir la transferencia de calor entre la solución y el tazón, para que esta transferencia de calor sea mínima. Caso contrario, el disminuir la temperatura de la solución al contacto con el tazón, por el tiempo de contacto entre ambas partes, parte de la mezcla gelificaría lo que disminuiría la capacidad de espumar. Otro aspecto es la disminución de la temperatura una vez que se logra la espuma, las espumas se introdujeron dentro de un refrigerador para observar el comportamiento de ésta, lo cual dio como resultado, para la espuma, con concentración de 1:1:2, tardó más tiempo en colapsar que cuando se mantenía a temperatura ambiente. Esto es debido a que la espuma se mantenía alejada de las corrientes de aire y por lo tanto la extracción de agua fue más lenta, produciéndose así solidificación del agua dando como resultado estabilidad de la espuma líquida.

- Efecto de la temperatura de gelación y tiempo de permanencia en el horno

La temperatura empleada durante el ciclo fue de 65°C debido a que es la temperatura media en la que se pudo lograr un gel con buenas propiedades, y se consideró que si se disminuye esta temperatura podrían colapsarse más fácilmente las espumas. El tiempo de permanencia fue de 20 h, este tiempo se consideró conveniente debido a que en un proceso de formación de un gel la etapa de envejecido se da después del proceso de gelación, el cual consiste en el cambio de la estructura y propiedades de los geles por medio de reacciones (polimerización, sinéresis, etc.) que ocurren después del punto de gelación produciendo consolidación en base al endurecimiento, lo cual es determinante para mantener la espuma estable. Por otro lado, el tiempo indica el comportamiento de la espuma a periodos largos y si se puede mantener en verde durante lapsos de tiempo prolongados antes de sinterizar.

4.1.1.4 Colapso de las espumas.

La Tabla IV.3 muestra las condiciones empleadas para la producción de las espumas en el sistema XG/LBG:Agua.



Tabla IV.3. Resultados experimentales de acuerdo a los parámetros de experimentación en el sistema XG: LBG: agua.

LBG: XG: Agua					
	Primero	Segundo	Tercero	Cuarto	Quinto
Agua (mL)	13.8	13.8	25	13.8	13.8
XG (mL)	6.9	6.9	15	6.9	6.9
LBG (mL)	6.9	6.9	10	6.9	6.9
SS (%)	0.45	0.45	Nada	0.45	0.45
Temperatura (°C)	80	80	80	80	80
X100 (mL)	0.28	0.41	0.5	0.5	1
D7 (mL)	0.34	0.34	Nada	2.7	2.7
Tiempo de mezclado (s)	90	90	90	60	90
Calentamiento del tazón SS	Si	Si	Si	Si	Si
Gelación (°C)	65	65	60	80	80
Tiempo de Gelación	Durante la noche	Durante la noche	15min	Durante la noche	Durante la noche
Observaciones:	La suspensión espumosa fue capaz de fluir, de muy buena expansión. Colapso de la solución espumada. La espuma colapsó. La espuma colapsó.				

Como se puede observar en la Tabla IV.3 las espumas colapsaron aún cambiando algunas de las variables como la temperatura de gelación, el tiempo de permanencia, la relación XG/LBG/agua, tiempo de mezclado. El colapso de las espumas se atribuye principalmente a la temperatura que se empleó para la gelación, debido a que la goma xanthan tiene una fase de transición, este mecanismo de deformación fue observado por Pelletier et al. [65] donde la temperatura de transición orden-desorden de la goma xanthan es observado alrededor de los 50°C [65].

Una explicación alternativa es que la propia asociación de galactomananos puede reducir el número de sitios libres de galactosa disponibles para el enlace con xanthan si los mismos sitios

de enlace están involucrados. Por otro lado, el colapso de espumas es causado por la presencia de zonas aisladas de XG: LBG dentro de la suspensión durante la agitación que dio lugar a el rompimiento de enlaces de una red intermolecular débil para dar lugar a agregados aislados [18,64], las cuales se debilitaron aun más al extraer el agua de la suspensión durante el tiempo de permanencia dentro del horno.

En la Figura 4.2 se muestra el resultado de las espumas después de ser extraídas del horno. Se puede observar una espuma muy seca, indicando que el contenido de agua se perdió completamente, lo cual pudo haber sido también causa del colapso de las mismas, en la imagen de lado derecho se observa en fondo de una espuma luego de ser extraída del molde, que corresponde al drenado de la espuma .



Figura 4.2. Fotografías tomadas en el sistema XG/LBG donde se puede observar el colapso de las espumas después de ser extraídas del horno. La imagen del lado derecho, representa el fondo de la espuma (drenado).

4.1.2 Sistema MAM/MBAM.

4.1.2.1 Estabilidad de las pastas.

La Tabla IV.4 muestra los parámetros y resultados obtenidos en la fabricación de las espumas.



Tabla IV. 4. Resultados experimentales de acuerdo a los parámetros de experimentación en el sistema metacrilamida.

MAM/MBAM						
	Primero	Segundo	Tercero	Cuarto	Quinto	Sexto
Pre-mezcla (mL)	50	50	27.5	27.5	27.5	27.5
XG (g)	0	0	0.14	0.14	0.14	0
Acero inoxidable (g)	0	0	180	180	180	180
1er Mezcla (rpm)	500	500	1500	1500	1500	500
D7 (mL)	0	0	1.8	1.8	1.8	1.8
APS (mL)	1.188	1.188	1.188	1.188	1.188	1.2
2nd mezclado (rpm)	500	500	500	500	500	500
Temed (mL)	1	0	1	1	1.5	0
X100 (mL)	0.5	0.5	0.41	0.41	0.41	0
Gelación (°C)	Temperatura ambiente	80	60	60	60	No
Tiempo de gelación (h)	Desconocido	1	20	20	20	No
Observación	El gel se formó rápidamente y resistente.	Gel resistente con agua superficial.	Las espumas colapsaron			La mezcla fue muy líquida.

4.1.2.2 Uso de la goma Xanthan.

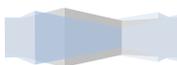
Como ya se observó la XG ayuda a retardar el tiempo de sedimentación del polvo de acero inoxidable, además de que se puede ver claramente que sin el empleo de la XG, la pre-mezcla y las partículas de 316L forman una pasta completamente líquida, debido al contenido de agua en ella. La XG ayudó a crear una suspensión más viscosa, y retardar la sedimentación de las partículas, ya que se considera necesario tener una viscosidad relativamente alta para poder mezclar los componentes y ayudar al D7 a mantener los polvos de acero 316L dispersos dentro de la pasta. En caso contrario se obtendría una espuma con mucho líquido lo que

propiciaría un rápido colapso de ella, prácticamente esto se observó en la primer hora en que la espuma fue puesta dentro del horno. La Tabla IV.5 muestra el efecto del dispersante en el torque de agitación de las suspensiones empleando XG, donde es notoria la disminución del torque para suspensiones con altos contenidos de sólidos (60% en volumen de sólidos).

Tabla IV. 5. Efecto del dispersante en la viscosidad de la suspensión empleando XG.

Carga de sólido (%vol)	50	55	55	55	60
	<i>Con XG</i>				
Dispersante agregado (% peso)	1	0	0.5	1	1
Torque de agitación sin dispersante (N.cm)	4.8	5.3	5.3	5.3	9.8
Torque de agitación con D7 (N.cm)	5.2	-	5.3	5.0	4.5
Los valores del torque fueron leídos a 500 rpm					

El efecto de la goma XG en el proceso de sedimentación fue significativo como se ve en la Figura 4.3 donde las suspensiones sin XG, sedimentan rápidamente en un lapso aproximado de 2 horas, mientras que la suspensión con XG no sedimenta. Este fenómeno es probablemente debido a que la XG tiene un efecto dispersante, atrapando las partículas en la suspensión. El efecto de la XG a una partícula cualquiera puede ser representado como se muestra en la Figura 4.4.



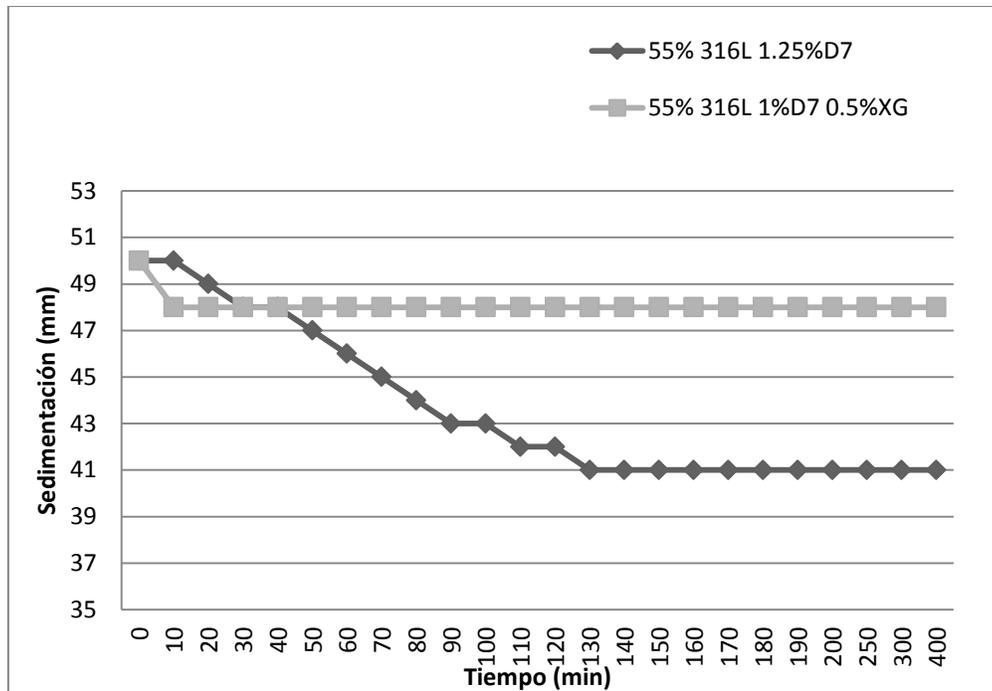


Figura 4.3. Gráfico de sedimentación de partículas con XG y sin XG.

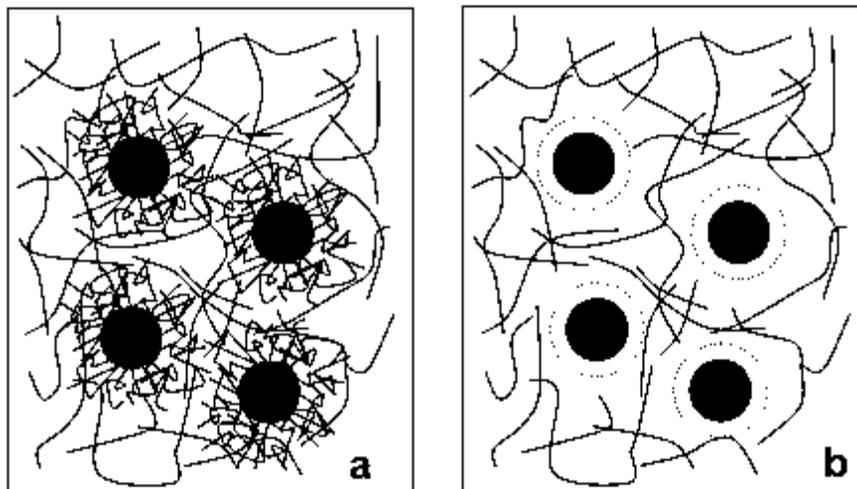


Figura 4. 4. XG es absorbida en la superficie de las partículas metálicas que están en la red del gel, b) XG no es absorbida, formando una red alrededor de las partículas [64].

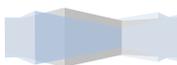
4.1.2.3 Efecto del catalizador y del iniciador.

La formación del gel se logra a temperatura ambiente en un lapso corto de tiempo, el gel mostró buena conformación. Se emplearon cantidades de 1 mL en cada prueba. Es necesario adicionar APS (iniciador) y TEMED (catalizador) en mayores cantidades a las utilizadas para

evitar el colapso de la espuma, esto debido a que se acelera la formación de los enlaces para formar las cadenas largas en el gel y esto estabiliza la espuma.

4.1.2.4 Colapso de espumas.

Las suspensiones espumadas por este sistema no fueron lo suficiente estables para evitar el colapso de las mismas; en la Figura 4.5 se puede observar una fotografía de unas de las suspensiones espumadas. El drenado de las espumas fue evidente, debido a que la parte inferior de la suspensión espumada presentaba alta densidad, la cual solamente se notó de forma visual. Existe la posibilidad de que las espumas pudieran colapsar por diferentes razones. De acuerdo a la revisión bibliográfica una de ellas es encontrada por Dhara et al. [67] para gelación de suspensiones espumosas, la cantidad de iniciador (APS) y catalizador (TEMED) usado fue de 3 a 4 veces la cantidad usada para suspensiones regulares en la formación de partes densas. Se deben usar estas cantidades debido a las dificultades en el mezclado, y a la presencia de grandes cantidades de oxígeno atmosférico el cual actúa como inhibidor debido a la reacción de los radicales libres, los cuales se oxidan por la presencia de oxígeno. Las suspensiones espumadas deben ser gelificadas a temperatura ambiente ya que a una temperatura superior se comienza a interrumpir la estructura de la espuma. Incluso después de varias horas de adición del iniciador y el catalizador para promover la gelación, es difícil determinar si ésta en realidad ha gelificado por detección mecánica de la suspensión colada. Esta dificultad es incrementada debido a la gran cantidad de aire, la cual hace el módulo efectivo de la colada muy bajo.



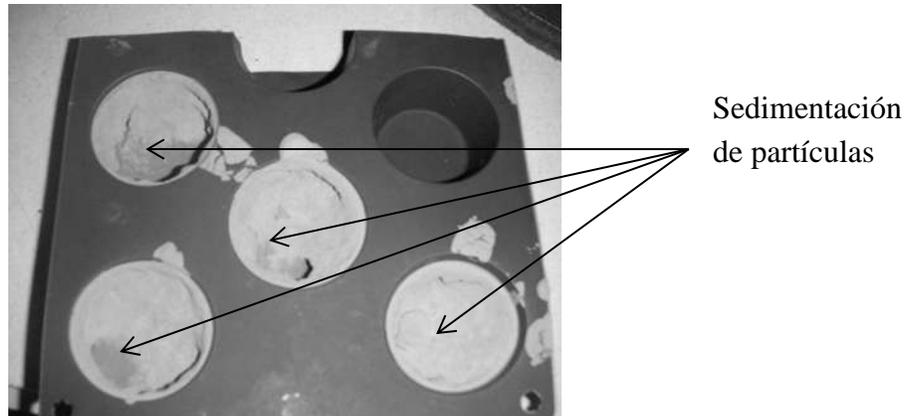


Figura 4.5. Colapso de espumas de acero inoxidable empleando MAM/MBAM.

4.1.3 Sistema MC.

4.1.3.1 Estabilidad de las espumas.

La viscosidad para 2% de solución de metilcelulosa, se muestra en la Tabla IV.6 donde está medida a baja, media y alta velocidad de corte. Puede notarse que la disminución de la viscosidad es mayor conforme incrementa la velocidad de corte y es mayor a la que presenta el agua a 20°C la cual corresponde a 1×10^{-3} Pa s.

Espumas con formas complejas y estables pueden ser obtenidas como se puede observar en la Figura 4.6, está estabilidad de la espuma en verde, se debe a que la red polimérica es capaz de soportar la estructura porosa.

Tabla IV. 6. Resultados de viscosidad obtenidos por pruebas previas realizadas en el grupo de trabajo de la solución de metilcelulosa al 2%.

Velocidad de corte	Viscosidad (Pa-s)
20	0.42
200	0.27
700	0.18

El cambio entre el torque inicial (antes de agregar dispersante) y el final es solamente 0.5 N-cm a 500 rpm, lo que podría indicar que la estabilidad de la suspensión se logró. De acuerdo a esto Kennedy et al. [64] encontraron que la forma de las curvas es lineal cuando se agregan cantidades entre 45 y 50% de volumen de polvo de acero inoxidable en la suspensión, el

torque normalizado (relación entre el torque requerido para agitar la suspensión y el requerido para agitar la solución) es independiente del contenido de dispersante que se haya agregado a la suspensión. Dando como resultado una disminución en la viscosidad muy pequeña como puede ser notado en la Tabla IV.6.

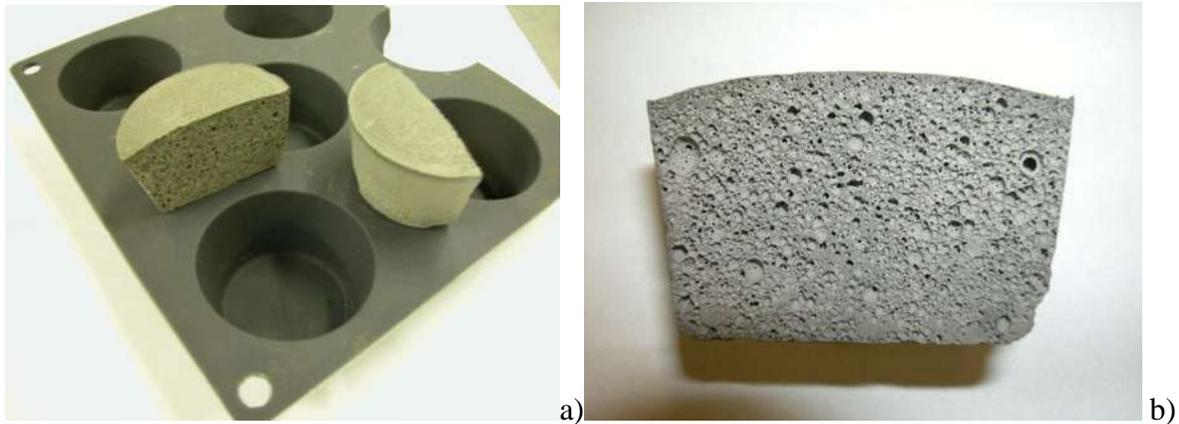


Figura 4. 6. Estructura porosa en verde, obtenida después del proceso de gelación de la metilcelulosa.

4.1.3.2 Densidad de las espumas.

Como en cualquier proceso de metalurgia de polvos, la densidad se mejora reduciendo el tamaño de la partícula, pero este no es el objetivo que se desea, aunque es importante que se tenga en consideración. Una forma sencilla para determinar la densidad de las espumas es con la medición de su masa y las dimensiones de la espuma, lo que también podría indicar de manera indirecta una idea del grado de expansión que estas tuvieron, para la medición de las espumas se utilizó el método común de medir la masa y dimensiones de la misma.

La densidad fue medida en 5 espumas con forma regular (prismática), después de haber sido sinterizadas. La Tabla IV.7 muestra los resultados obtenidos para cada espuma, la densidad teórica total del acero inoxidable (7.8 kg/cm^3) fue usada como referencia para calcular la fracción de porosidad.

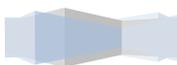


Tabla IV.7. Parámetros microestructurales de cuerpos metálicos porosos.

Espumas de acero inoxidable 316L					
Espuma No.	Dimensiones (mm)	Peso (g)	Densidad Teórica (g/cm ³)	Densidad cuerpo poroso (g/cm ³)	% Porosidad
1	21.96	9.117	8	0.957	88.035
	20.23				
	21.44				
2	20.81	8.789	8	0.964	87.947
	20.67				
	21.19				
3	20.77	9.525	8	1.044	86.950
	20.73				
	21.19				
4	20.55	9.838	8	0.999	87.511
	21.82				
	21.96				
5	21.71	9.757	8	0.998	87.523
	21.91				
	20.55				

4.1.4 Caracterización micro estructural de espumas por análisis de imágenes.

4.1.4.1 Tamaño y forma de los poros.

El volumen total de los poros guarda una relación directa con la densidad, ya que esta determina en gran medida la microestructura obtenida en las espumas sinterizadas, y expansión de espumas; sin embargo, de acuerdo a la morfología de los poros, espumas con densidad equivalente pueden mostrar estructuras porosas completamente desiguales. Por lo tanto, la porosidad debe ser caracterizada en términos de tamaño y forma; cuando estas variables son cuantificables, la distribución de tamaños y definición de la forma relativa de los poros, constituyen un complemento importante en el método de caracterización.

El diámetro fue medido para una espuma, fueron medidos 274 poros en esa muestra. El tamaño de poro se definió de acuerdo al diámetro de Feret. El tamaño de poro promedio determinado es mostrado en la Figura 4.7. El cual solamente representa poros que fueron

apreciados en la imagen, la variación estándar indica que es posible tener porosidad mayor a la que se midió en las imágenes analizadas.

Una alta viscosidad en las suspensiones incrementa la estabilidad de la espuma, si se incrementara MC se incrementará la velocidad de gelación, estos dos factores bajarían el drenado y coalescencia de burbujas antes del proceso de gelación y por lo tanto la distribución del tamaño de poro será más estrecho. El tamaño promedio de poro arrojado del conjunto de datos fue un valor de 506 μm y la desviación estándar de 392 μm , esto se puede observar en la micrografía de la Figura 4.8 donde se puede notar que existe coalescencia de poros lo que da lugar a la formación de porosidad con tamaños mayores a 1 mm.

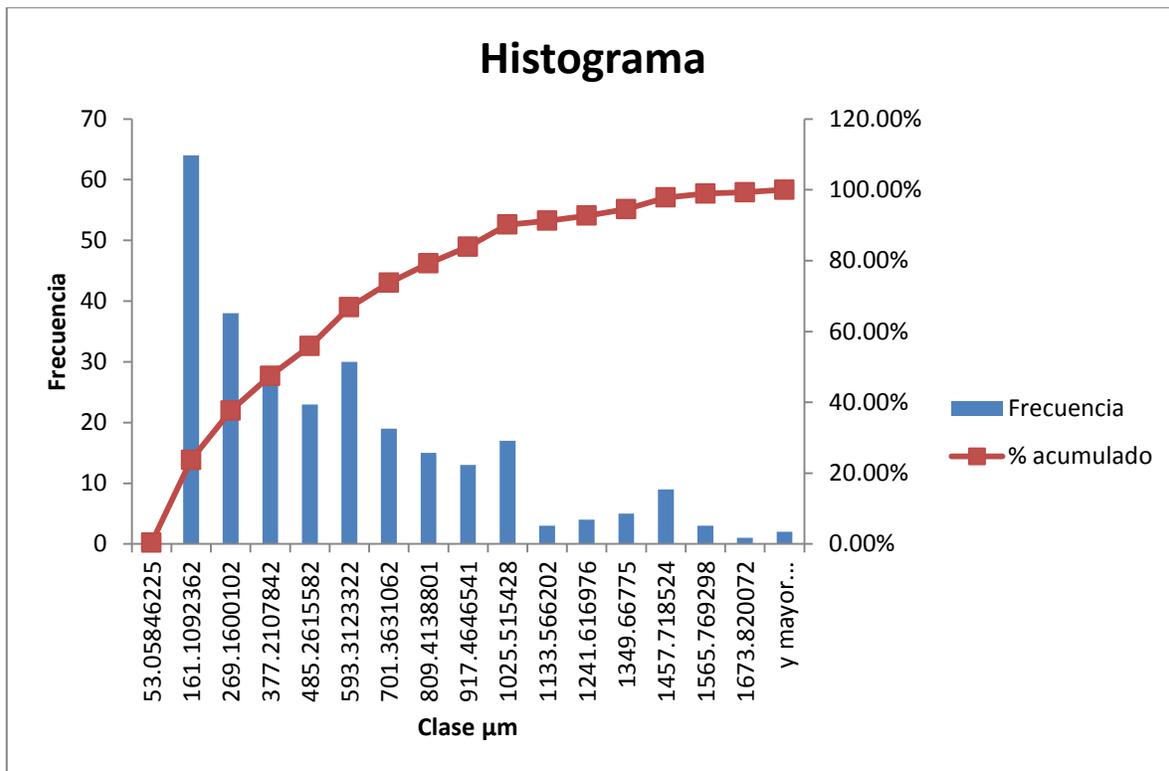
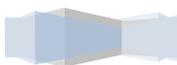


Figura 4. 7. Distribución de tamaño de poro.



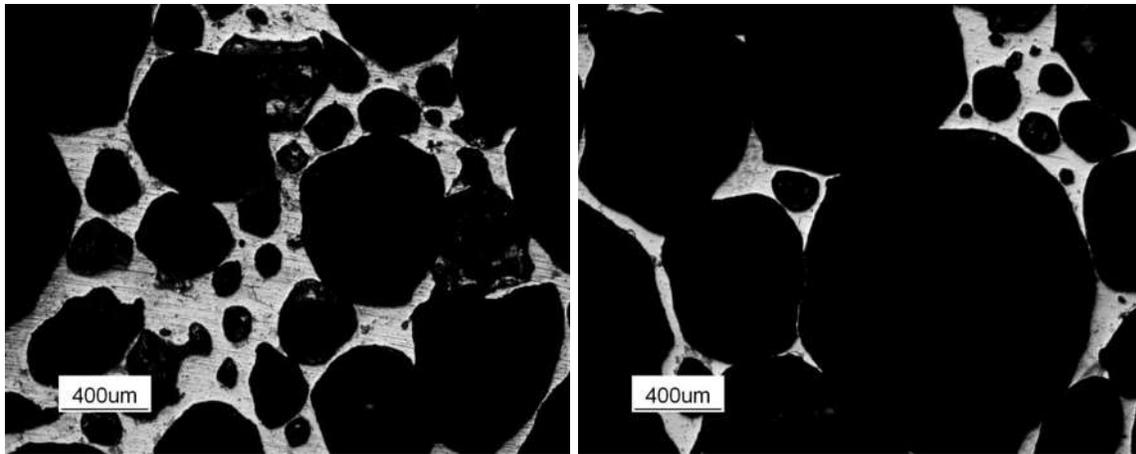


Figura 4.8. Micrografías de una espuma de acero inoxidable, creada en una solución de metilcelulosa al 2%.

La morfología de las espumas sinterizadas se presenta en la Figura 4.9. Como puede observarse las espumas exhiben aproximadamente una forma esférica interconectada por ventanas circulares, sin orientación preferencial, lo que indica ser un material isotrópico, también puede observarse que existe porosidad interconectada por pequeñas ventanas. Esta imagen puede ser comparada con la obtenida por Potoczek [68] en la Figura 4.10 en la cual se empleó agar para la formación del gel en polvos de alúmina, logrando que las espumas de alúmina presentaran un tamaño de poro de 529 μm en soluciones que contienen 0.5% de agar.

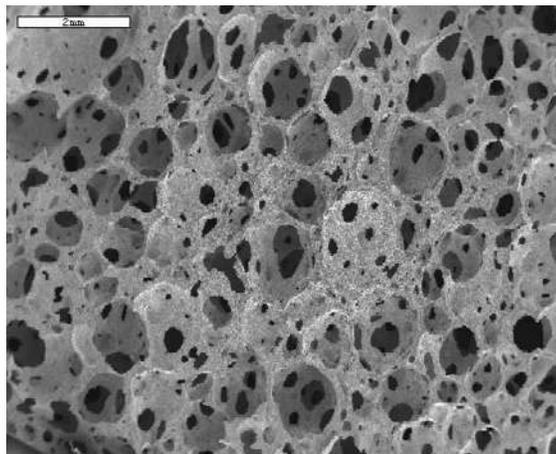


Figura 4.9. Sección transversal de una espuma de acero inoxidable con 45% en volumen de acero, en solución de MC.

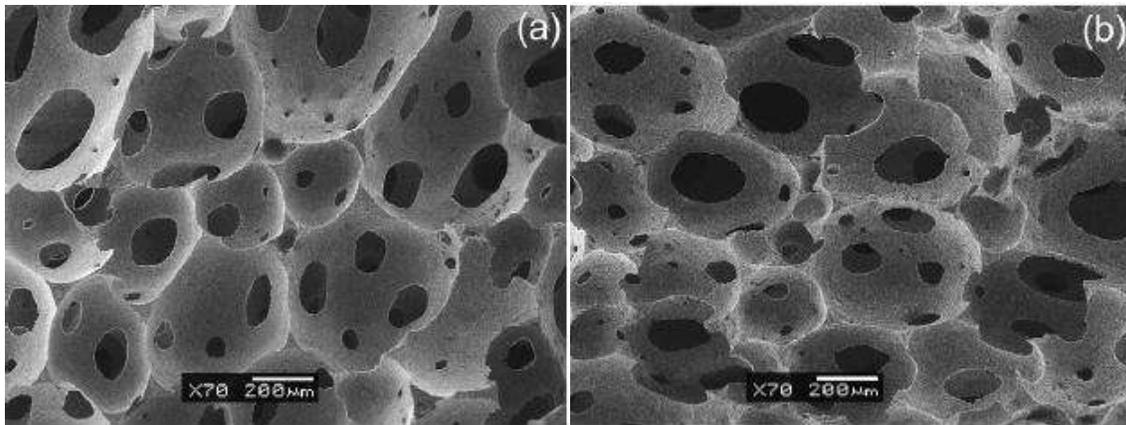


Figura 4. 10. Sección transversal de espumas de alúmina con 35% en volumen de alúmina con contenidos de agar de: a) 0.5% en peso, b) 0.75% en peso [65].

En la Figura 4.11 se presentan unas micrografías de la pared formada en la estructura porosa, donde se pueden observar la formación de los cuellos entre partículas, que es el producto de la sinterización de la espuma, los tamaños de la esferas corresponden al tamaño de partícula usado. Se puede observar en la Figura 4.11b que existe una pequeña porosidad residual entre el contacto de las partículas.

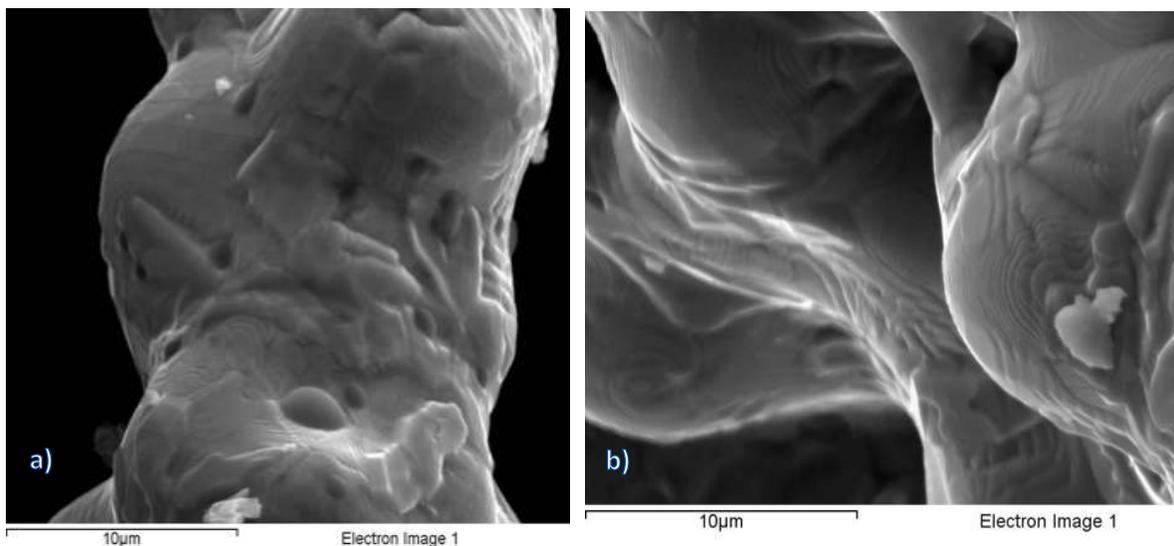


Figura 4.11. a) Micrografía de la vista frontal de una columna entre dos poros, b) micrografía tomada de ESEM de una vista lateral de la pared formada en los poros de la espuma preparada en una solución de metilcelulosa.

4.2 Modelado por deposición de cera.

En la Figura 4.12 se puede observar tres espumas obtenidas por vaciado de geles en una solución de metilcelulosa. Las piezas resultantes replican bastante bien los patrones originales. Comparado con las técnicas de procesamiento más convencionales usado para fabricación de microsistemas, el vaciado de geles amplía el rango de diseño debido a su capacidad de llenar moldes con formas y geometrías arbitrarias [69].



Figura 4. 12. Moldeo de espumas de acero inoxidable obtenidas por vaciado de geles en una solución de metilcelulosa al 2%.

4.2.1 Problemas al emplear la cera verde.

El volumen de las espumas es afectada por la cera debido a que fue absorbida por la espuma dentro de los poros por efecto de capilaridad, aún después del sinterizado de las espumas la cera se alojó en poros cercanos a los agujeros, esto se puede verificar en el ESEM donde se analizaron las espumas y en todas se observó la presencia de cera verde dentro de la espuma de acero.

Los factores que más afectan la presión de capilaridad son la energía superficial y el tamaño de poro.

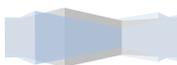
Se buscó solucionar el problema presentado durante la primera etapa, para ello se dejaron las espumas en el horno a una temperatura de 150°C para tratar que la cera no quedara dentro de

la espuma, se dejaron las muestras por un lapso de una hora, pero la espuma seguía conteniendo rastros de cera, lo cual se observó a simple vista. Como alternativa se pusieron las espumas dentro de otro horno para el quemado de la cera, la cual se llevó a cabo en dos etapas la primera a temperatura de 300°C y la segunda a 400°C durante una hora, lo que dio lugar a una mayor remoción de la cera dentro de la espuma, la cual también solamente se observó a simple vista en una espuma partida a la mitad. La sinterización de las muestras, después del quemado, dio lugar a formación de grietas en la superficie de la espuma; esto fue ocasionado por que, aparte de que la espuma contiene cera en su interior, ésta es un gel que contiene compuestos orgánicos los cuales son eliminados por quemado a bajas temperaturas que oscilan entre los 300 y 400°C; lo que ocasionó que durante este proceso se quemaran pequeñas cantidades de ellos y así se produjeran las grietas. Aun así se prosiguió a llevar a sinterización de las espumas, las cuales una vez que pasaron el ciclo de sinterización, las grietas crecieron y en algunas se presentaron formación de nuevas grietas lo que generó una superficie mala.

4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica.

El control de la microestructura es crucial para ver la calidad del producto final, en las micrografías por medio de microscopía electrónica de barrido de la Figura 4.13, se muestra la superficie interna de 3 espumas diferentes, en las cuales se puede observar que existe cantidad de cera incrustada en el interior de la espuma, por efecto de la capilaridad.

Este tipo de defecto en el material pudo ser debido a la energía superficial en la interacción de la cera con la espuma y del tamaño de poro que se obtuvo en la espuma, esto mismo ocurre en espumas que se infiltran por medio de PCM. Como se puede observar en las Figura 4.13 una alta mojabilidad en la espuma podría dar lugar a que la cera quede incrustada dentro de la espuma, lo que haría difícil la separación de la cera en la espuma. También como se menciona que la cera es un material inerte, por lo tanto solamente el contacto es superficial.



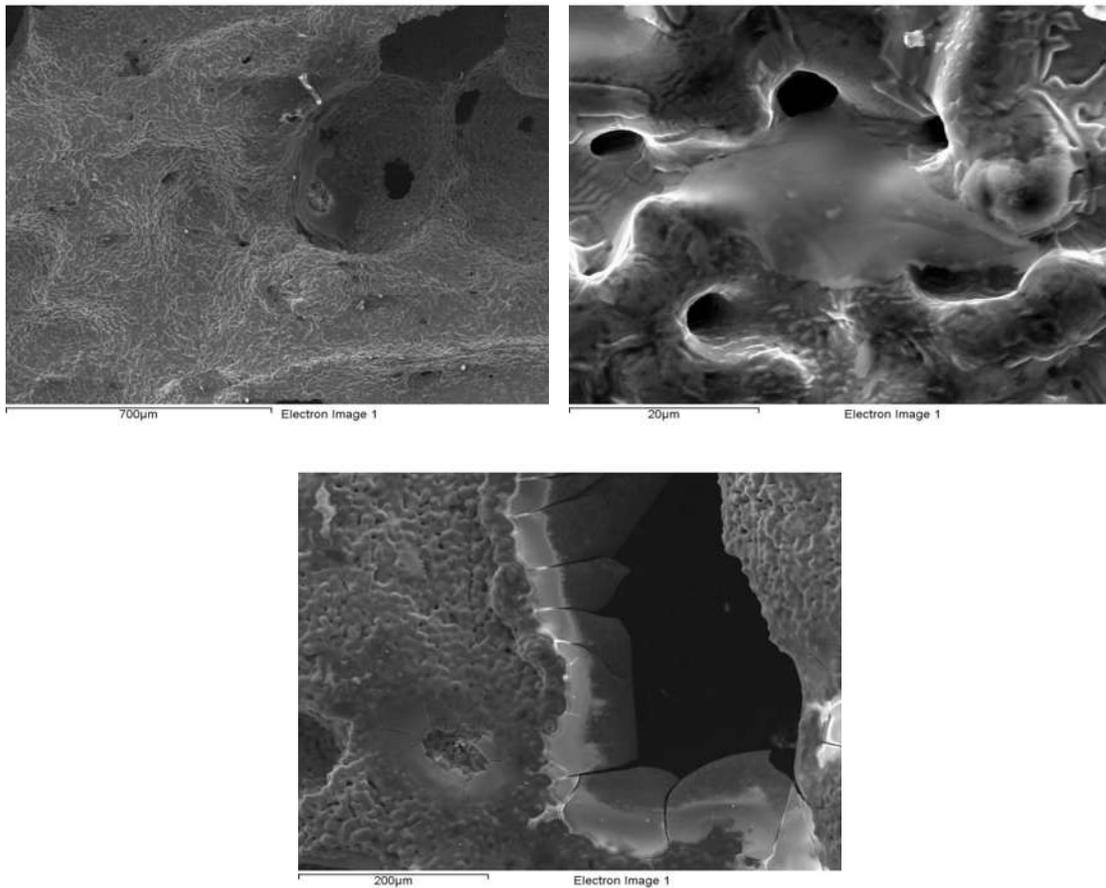


Figura 4.13. Imágenes de SEM de espumas moldeadas, con incrustaciones de cera en su interior.

Las imágenes muestran que las espumas que se obtuvieron cuentan con una excesiva cantidad de cera, la cual si fuese un producto final este sería de mala calidad, aunque presentan este tipo de defectos la espuma de cierta manera presenta la ventaja de ser empleada como medio de absorción o filtración.

En la Figura 4.14 se presenta una espuma, a la cual se le realizó un calentamiento para la pirolisis de la cera previo a la sinterización, debido al calentamiento previo, la espuma presentó fracturas en la superficie, esto por el efecto de liberación de material orgánico, después de que se dio el sinterizado las fracturas se propagaron creando superficies con gran cantidad de defectos, lo que pudiera ocasionar, si las muestras fueran puestas para probar

propiedades mecánicas, en la disminución de las propiedades que se desean medir. La Figura 4.15 muestra espumas sinterizadas después del quemado, notándose la gran cantidad de grietas en cada una de ellas.

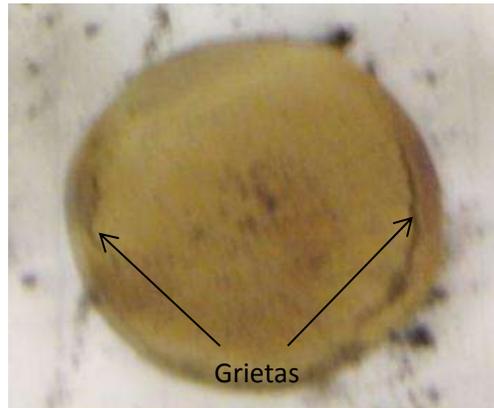


Figura 4. 14. Espuma sometida a quemado previo a la sinterización, presentando grietas alrededor de la superficie.



Figura 4. 15. Espumas sinterizadas después de un proceso de quemado en verde.

4.2.3 Empleo de cera parafina ASTM D-127

Las muestras se vieron afectadas también por el empleo de este tipo de cera, la cual como con la cera en verde quedó atrapada dentro de la espuma en verde, se pudo observar que la

superficie quedó libre de cera residual mejorando la calidad de la espuma en verde. Se puede observar en la Figura 4.16, cómo se encuentra la cera en la espuma en verde, estas son comparadas con una espuma libre de cera, donde en el caso de la espuma con absorción de cera no se distingue la porosidad, esto por el efecto de llenado de la espuma con cera.

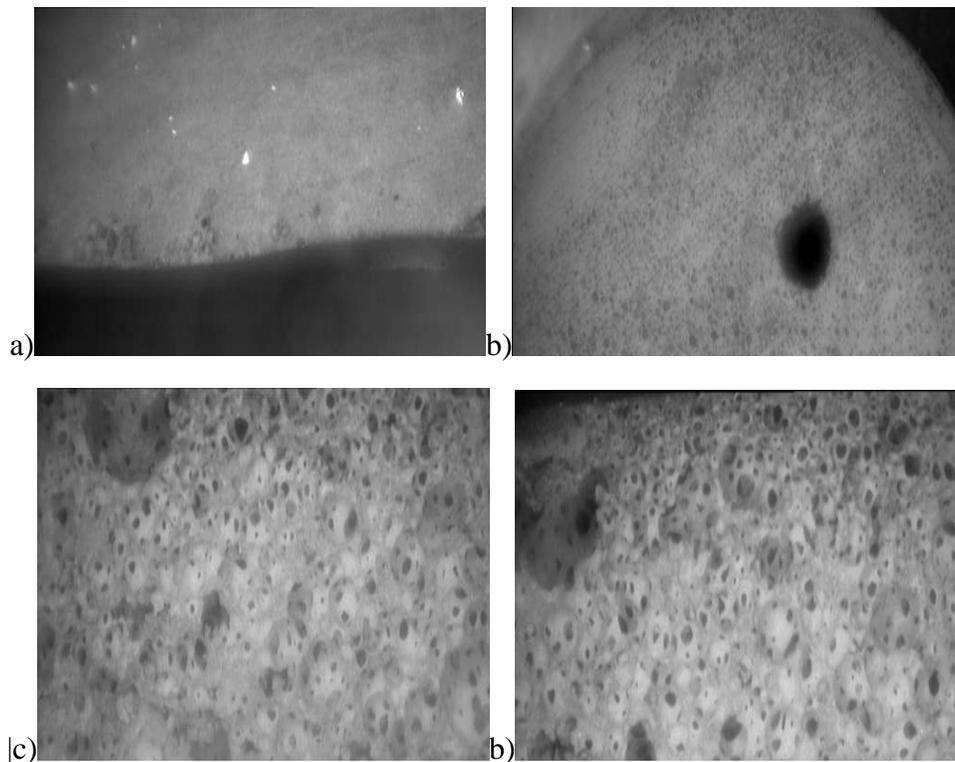


Figura 4.16. Fotografías tomadas con un microscopio estereoscópico sobre las muestras en verde, en las imágenes superiores se aprecia poca visibilidad de porosidad de la espuma debido a la gran cantidad de cera, en las imágenes inferiores son macros de una espuma sin cera.

- Quemado de la cera de parafina. Existencia de cera dentro de la espuma en verde.

Al igual que la etapa de quemado de la cera en verde las espumas con cera de parafina también se sometieron a quemado en horno durante un tiempo de 4h a 200°C, los resultados fueron que las espumas aún contenían residuos de parafina en el interior, como se observa en la Figura 4.17. La temperatura de 200°C fue seleccionada debido a que en las especificaciones de la cera parafina su temperatura de evaporación es a los 113 °C de acuerdo a la especificación de

Sigma and Aldrich Products. La Figura 4.17 muestra macros de imágenes tomadas con un microscopio estereoscópico, donde se puede observar que la cera sigue siendo parte de las espumas en verde y que solo poca cantidad se logró quemar.

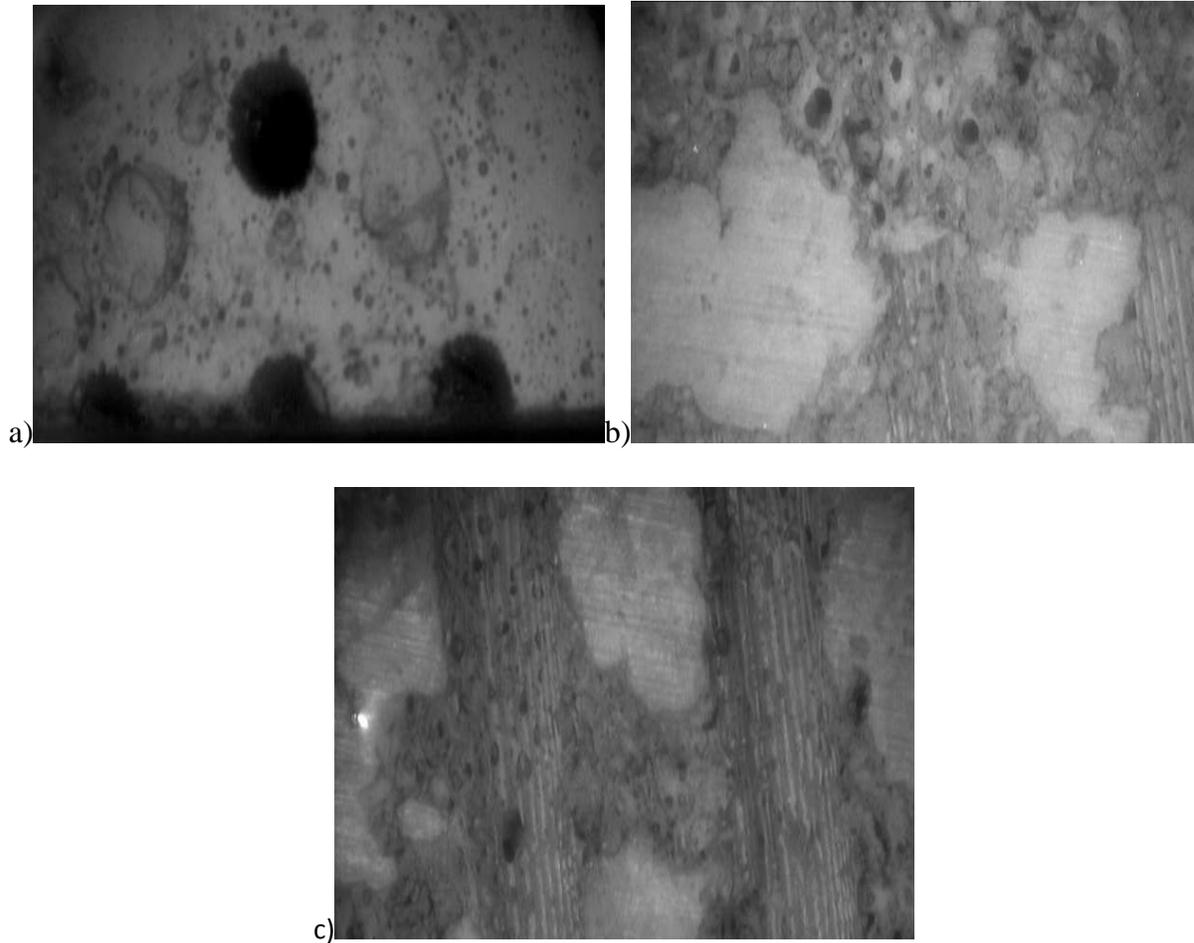


Figura 4.17. Fotografías tomadas con un microscopio estereoscópico Nikon SMZ-10 de espuma después de someterse a una temperatura de 200°C durante 4h.

El proceso FDM es muy aplicable para producir espumas con geometrías complejas, se emplean como material cera y polímeros como modeladores. Las espumas presentaron la desventaja de absorber la cera una vez que ésta se encontraba en estado líquido esto por el efecto de capilaridad el cual es una de las características de los materiales porosos, para retener líquidos.



4.3 Proceso de infiltración de las espumas.

El proceso de infiltración PCM desde los poros de la espuma matriz produciría una presión capilar. La presión capilar cambiaría el área de contacto entre el PCM y la espuma. Los factores que tienen mayor efecto en la presión capilar son la energía superficial de la espuma y su distribución de tamaños de poros

4.3.1 Cambio de masa y densidad.

Materiales PCM tienen alto calor de fusión por lo que estos pueden absorber gran cantidad de energía antes de fundir y solidificar, en el proceso de infiltración, la temperatura permanece constante durante el cambio de fase, lo cual es útil para mantener el objeto a temperatura uniforme. La Tabla IV.8 muestra los resultados de cambio de masa y densidad medidas en las espumas a diferentes tiempos dentro del horno, las mediciones se realizaron interrumpiendo el proceso, esto es que para cada medición se extrajeron las espumas del horno. Esto se midió para ver la capacidad de la espuma de liberar el PCM. Como se observa en la tabla el valor del peso inicial, es medido inmediatamente de que la espuma fue infiltrada, manteniendo los hoyos llenos por PCM. Los gráficos mostrados en la Figura 4.18, muestran cómo disminuye el volumen de cera con el tiempo dentro de la espuma y el ajuste es casi lineal en la espuma 1, donde se puede notar que aún dejando la cera sin mediciones por una gran lapso de tiempo la cantidad de material extraído es muy pequeña, lo que indica que el PCM está continuamente influenciado por la presión capilar, este fenómeno de bajo cambio de masa puede ser observado en el gráfico de la espuma 1. Cabe mencionar que la absorción de cera en la espuma, es relativamente baja debido a que la porosidad [57] no está interconectada desde el exterior provocando que las espumas tengan un coeficiente bajo de absorción. Las espumas se infiltraron y se liberaron de la cera, tres veces cada una, donde solamente el cambio de peso máximo fue en aproximadamente un 60%, con relación al peso inicial que se muestra en la Tabla III.3. Los gráficos de la Figura 4.18 y las mediciones de la Tabla IV.8 son solamente los resultados de la última infiltración. Así que si el tamaño de poro es muy pequeño y la energía superficial es demasiado baja, comparado con la energía del PCM, algunas esferas de aire pueden ser atrapadas entre el PCM y la superficie del poro, lo que también es un indicativo de la baja absorción de PCM en la espuma. Los conteos de los gráficos de la Figura 4.18 corresponden al tiempo que se muestra en la Tabla IV.8.

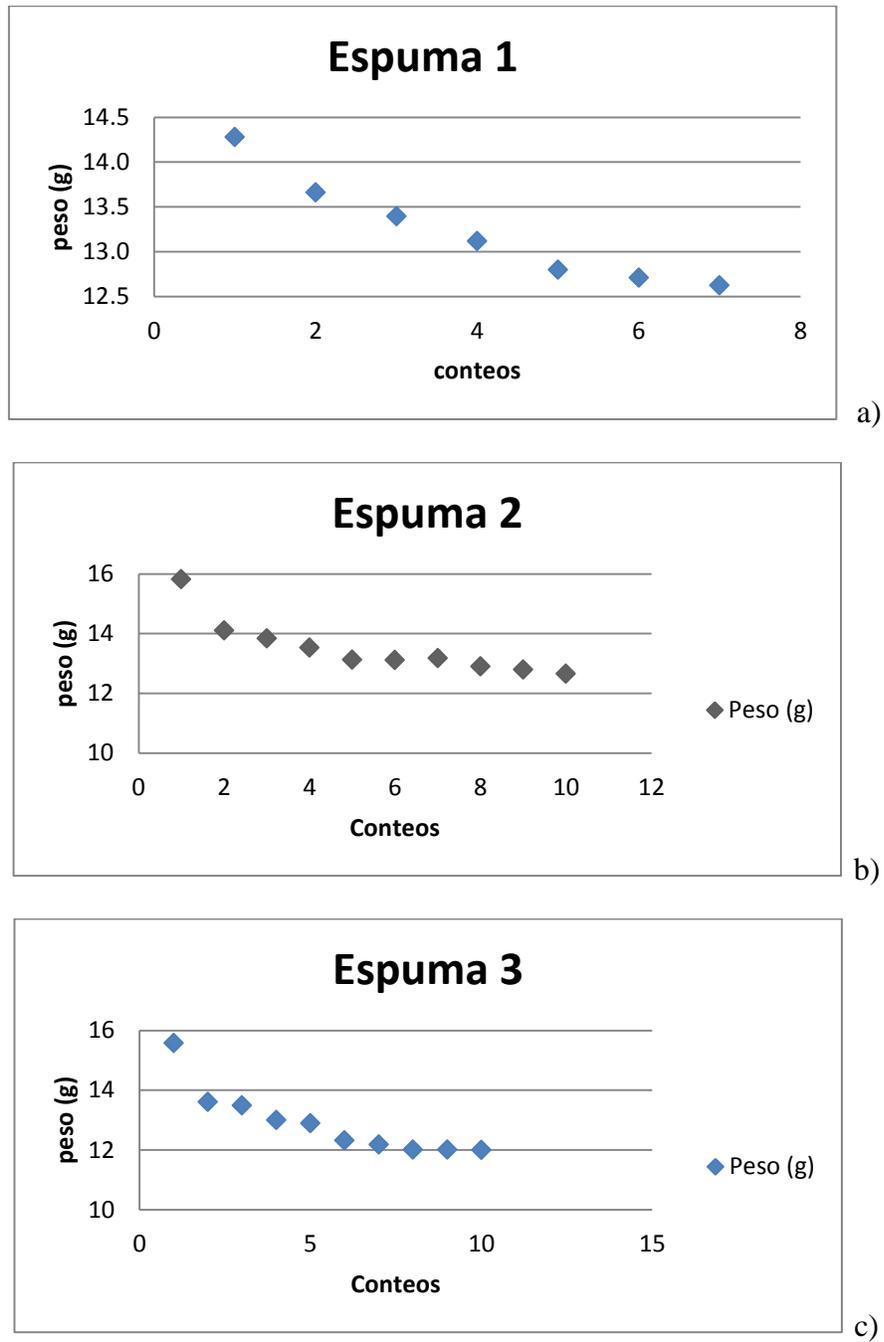


Figura 4.18. Cambio de masa en tres espumas diferentes, al ser dejadas en horno a temperatura constante a) espuma con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 mm, b) espuma con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 3 y 4 mm c) espuma con perforaciones de 3 y 4 mm (2 de cada uno).



Tabla IV.8. Cálculo de densidad a diferentes tiempos de permanencia en el horno.

<i>Espuma</i>	<i>Dimensiones (mm)</i>		<i>Peso (g)</i>		<i>%ΔP</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
1 <i>Con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 mm (solo una perforación de 2.5mm)</i>	A	20.770	Inicial	14.282		1.565
			48 h	13.661	-4.348	1.497
	B	20.730	49 h	13.397	-1.933	1.468
	C	21.190	50 h	13.119	-2.075	1.438
	Volumen	9.124	51 h	12.799	-2.439	1.403
			52 h	12.711	-0.688	1.393
			53 h	12.624	-0.684	1.384
2 <i>Con perforaciones de 1.5, 2, 2.5 3 y 4 mm</i>	A	20.550	Inicial	15.818		1.606
			1.5 h	14.110	-10.798	1.433
	B	21.820	2.5 h	13.834	-1.956	1.405
	C	21.960	3.5 h	13.531	-2.190	1.374
	Volumen	9.847	23.5 h	13.121	-3.030	1.333
			24.5 h	13.117	-0.030	1.332
			25.5 h	13.182	0.496	1.339
			26.5 h	12.897	-2.162	1.310
			27.5 h	12.794	-0.799	1.299
		28.5 h	12.658	-1.063	1.285	
3 <i>Con perforaciones de 3 y 4 mm (2 de cada uno)</i>	A	21.710	Inicial	15.570		1.593
			1.5 h	13.608	-12.601	1.392
	B	21.910	2.5 h	13.482	-0.926	1.379
	C	20.550	3.5 h	13.001	-3.568	1.330
	Volumen	9.775	23.5 h	12.887	-0.877	1.318
			24.5 h	12.319	-4.408	1.260
			25.5 h	12.178	-1.145	1.246
			26.5 h	12.002	-1.445	1.228
			27.5 h	12.010	0.067	1.229
		28.5 h	11.998	-0.100	1.227	



CAPITULO 5.- CONCLUSIONES.

Varios sistemas de monómeros como amidas y polisacáridos fueron probados para formación de gel en suspensiones metálicas con el propósito de producir una espuma metálica, el análisis fue dirigido a la selección de sistemas que mostraban fácil y rápida gelación, creando un gel suficientemente fuerte para soportar la estructura de suspensiones metálicas espumadas, arrojando las siguientes conclusiones:

Se lograron obtener suspensiones de partículas metálicas; con los diferentes medios gelificantes, vertibles y capaces de espumar con el empleo del surfactante X100-Triton.

Soluciones empleando los sistemas XG/LBG y MAM/MBAM (los cuales no causan efectos en la dispersión) no fueron capaces de formar espumas estables durante el proceso de gelación; para el caso del sistema MAM/MBAM las cantidades de catalizador e iniciador fueron insuficientes por lo que la espuma no logró mantenerse.

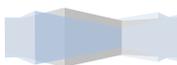
Para el sistema MAM/MBAM se pudo observar que el efecto de la cantidad de iniciador y catalizador en la producción de espumas metálicas, tiene un efecto importante para la consolidación y rápida gelación de la suspensión, en caso contrario con pequeñas cantidades como las que fueron usadas en el desarrollo experimental no se consolidarían espumas metálicas. Tomando en cuenta que al agregar cantidades excesivas de iniciador existe la tendencia a forma aglomerados de partículas.

Espumas con 45% de polvos de acero inoxidable 316L en soluciones de metilcelulosa al 2% fueron satisfactoriamente obtenidas después del sinterizado, logrando una morfología de poros aproximadamente esféricos, interconectados por ventanas circulares.

La infiltración de las espumas fue poco satisfactoria debido a que solamente se pudo infiltrar en sus superficies y en lugares donde la porosidad estaba interconectada desde la superficie al interior de la espuma. Quedando así solamente una pequeña parte con material PCM.

Espumas de acero inoxidable en una solución de metilcelulosa son capaces de soportar la estructura porosa y las partículas metálicas sin desintegrarse durante el proceso de formación y sinterización y estas espumas estuvieron libres de defectos tanto superficiales como volumétricos.

La producción de piezas con geometrías complejas empleando la técnica de moldeo por deposición fundida (FDM por sus siglas en inglés) a partir de un modelo resultó muy atractiva; aunque las espumas presentaron residuos de cera en su interior como pudo ser observado en microscopia de barrido.

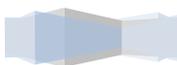


CAPITULO 6.- BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. Gillissen, J. P. Erauw, A. smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten. Gelcasting, a near net shape technique. *Materials and Design*, 21, 251-257. 2000.
- [2] Accessed 29Aug, updated 2010, <http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/gel>
- [3] M. A. Janney, W. Ren, G. H. Kirby, S. D. Nunn, S. Viswanathan. Gelcast Tooling: Net Shape Casting and Green Machining. *Materials and Manufacturing Processes* 13(3) 389-403. 1998.
- [4] Monje Garcia, M. *Preparación de espumas de aluminio por metalurgia de polvos*, IIM-UMSNH, 2009.
- [5] P. Fernández, L.J. Cruz y J. Coletto. Procesos de fabricación de metales celulares. Parte I: Procesos por vía líquida. *Revista de metalurgia* 44(6), 540-555. 2008.
- [6] P. Fernández, L.J. Cruz y J. Coletto. Procesos de fabricación de metales celulares. Parte II: Vía sólida, deposición de metales, otros procesos. *Revista de metalurgia* 45(2), 124-142. 2009.
- [7] Sanjay R. Arwade, Jerome F. Hajjar, Benjamin W. Schafer, Mohammadreza Moradi, Brooks H. Smith y Stefan Szyniszewski. Steel foam material processing, properties, and potencial structural applications. *Proceedings of 2011 NSF Engineering Research and Innovation Conference*.
- [8] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Felck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson y H.N.G. Wadley. *Metal foams: A Design Guide* UK/USA. 2000.



- [9] B.H. Smith, S. Szyniszweski, J.F. Hajjar, B.W. Schafer, S.R. Arwade. Steel foam dor structures: A review of applications, manufacturing and materials properties. *Journal of Constructional Steel Research*, 71, 1-10. 2012.
- [10] U. Ramamurty, A. Paul. Variability in mechanical properties of a metal foam. *Acta Materialia* 52, 869-876. 2004.
- [11] Cevallos Barragán Carlos Enrique y Carrillo Pavón César Alfredo. *Estudio Mediante Un modelo matemático de las deformaciones generadas por colado en gel metálico de piezas protéticas*. Facultad de ingeniería mecánica, Escuela politécnica nacional, Quito, 2010.
- [12] Lim T-J, Smith B, McDowell DL. Behavior of a random hollow sphere metal foam. *Acta Materialia*, 50, 2867–79, 2002.
- [13] JANNEY M. A., et al., *Gelcasting. The Handbook of Ceramic Engineering*, Ed. by M. N. Rahaman, M. Dekker, 1998.
- [14] Y. Li, Z. M. Guo, J. J. Hao, S. B. Ren, Gelcasting of porous titanium implants. *Powder Metallurgy*, 51(3), 231-236. 2008.
- [15] W. Liu, C. JIA, Y. SHI, Y. HAN. Copper base materials prepared by gel-casting process. *Rare Metals* 27(1), 78. 2008.
- [16] Y. Li, Z. Guo, J. Hao., Gelcasting of 316L stainless steel. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 14(6), 507. 2007.
- [17] J. Higiro, T.J. Herald y S. Alavi. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. *Food research international*, 39, 165-175. 2006.



- [18] Richard O. Mannion, Colin D. Melia, Bernard Launay, Gerard Cuvelier, Sandra E. Hill, Steven E. Harding y John R. Mirchell. Xanthan/locust bean gum interactions at room temperature. *Carbohydrate Polymers*. UK, 19, 91-97. 1992.
- [19] Yan Li, Zhimeng Guo, Junjie Hao, Shubin Ren. Gelcasting of metal powders in nontoxic cellulose ethers system. *J. Mater. Process. Tech.* 2008.
- [20] Omatete, O. O., Bleier, A. *Evaluation of dispersants for gelcasting alumina in Dispersion and Aggregation: Fundamentals and Applications*. Moudgil, B. M. & Somasundaran, P., ed. Engineering Foundation NY, 1994.
- [21] H.J. Bosmans. Unit cell and crystal structure of nordstrandite, *Acta Crystallogr, Sect. B*, 26, 649-652. 1970.
- [22] J.R.D. Wall, E.G. Wolfenden, E.H. Beard and T. Deans. Nordstrandite in soil from west Sarawa. *Borneo. Nature London*, 196, 264-265. 1962.
- [23] Accessed 10 August 2010, Updated 28 June 2010, Vanzan, Xanthan gum the story, The Natural Choice, http://www.rtvanderbilt.com/wwwprd/spec_hi_2.htm
- [24] F.S. Ortega¹, P. Sepulveda², V.C. Pandolfelli*. Monomer systems for the gelcasting of foams. *Journal of the European Ceramic Society* 22, 1395–1401. 2002.
- [25] N. Babcsán, D. Leitmeyer and J. Banhart. *Colloids Surf. A*, 261A, 123-130. 2005.
- [26] R. Gillissen, J. P. Erauw, A. smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten. Gelcasting, a near net shape technique. *Materials and Design* 21, 251-257. 2000.
- [27] Kamal El-Nahas, Magdy Abou Rayan, Imam El-Sawaf and Nageh Gad El-Hak. Flow Behavior of Coarse-grained Settling Slurries *Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12*, 2008. Alexandria, Egypt.



- [28] S. Comba, R. Sethi. Stabilisation of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear thinning gels of xanthan gum, *Water research*, 43, 3717-3726. 2009.
- [29] J. Banhart, J. Baumeister y M. Weber, *Proc.European Conf. on Advanced PM Materials*, Shrewsbury, Birmingham, Inglaterra. European Powder Metallurgy Association, 201-208. 1995.
- [30] Sepulveda P, Binner JGP. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *J Eur Ceram Soc* 19 (12), 2059–66. 1999.
- [31] Wu, M, Fujiu, T, Messing, G L. Synthesis of Cellular Inorganic Materials by Foaming Sol-Gels. *J Non-Crystalline Solid*, 121, 407-412. 1990.
- [32] Powell, S J, Evans, J R G. The Structure of Ceramic Foams Prepared from Polyurethane-Ceramic Suspensions. *Mat Manufact Processes* 10(4), 757-771. 1995.
- [33] BASF European Patent Application, Ceramic Foam. 0330963, 1989.
- [34] ROSEN, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 277-303, New York 1989.
- [35] SEPULVEDA, PAI y JGP BINNER. *Processing of cellualr ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers*. Department of materials engineering and materials design.
- [36] Z.P. Xie, Y. B. Cheng and T.Huant. Formation of silicon nitride bonder silicon carbide by aqueous gelcasting. *Mater. Sci. Eng. A.*, 349(1-2), 171. 2003.
- [37] N. Harlan, S.-M. Park, D.L. Bourell, J.J. Beaman, in: D.L. Bourell (Ed.), *Solid Freeform Fabrication Symposium 1999*, University of Texas, Austin, 297–302. 1999.



- [38] E. Sachs, S. Allen, C. Hadjiloucas, J. Yoo, M. Cima, in: D.L. Bourell (Ed.), *Solid Freeform Fabrication Symposium 1999*, University of Texas, Austin, 411–426. 1999.
- [39] A.G. Cooper, S. Kang, J.W. Kietzman, F.B. Prinz, J.L. Lombardi, L.E. Weiss, *Mater. Des.* 20, 83–89. 1999.
- [40] A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, P.A. Menchhofer, *J.Am. Ceram. Soc.*, 74, 612–618. 1991.
- [41] S. Kang, A.G. Cooper, J. Stampfl, F. Prinz, J. Lombardi, L. Weiss, J. Sherbeck, in: D.L. Bourell (Ed.), *Solid Freeform Fabrication Symposium 1999*, University of Texas, Austin, 427–434. 1999.
- [42] O. Mesalhy, K. Lafdi, A. Elgafy. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes. *Carbon* 44, 2080-2088. 2006.
- [43] Bain RL, Stermole FJ, Golden JO. Gravity induced free convection effects in melting phenomena for thermal control. *ASME J Spacecraft*, 8:1000–2. 1971.
- [44] Ismail KAR, Trullenque MRB. Finned rectangular cavities filled with PCM for thermal control of electronic equipments. *In: Proceedings of the 6th international symposium on transport phenomena in thermal engineering*, Seoul, Korea, 237–42. 1993.
- [45] Cao Y, Faghri A. Thermal protection from intense localized moving heat fluxes using phase change material. *Int J Heat Mass transfer*, 33:127–38. 1990.
- [46] Ho CJ, Chu CH. Thermal protection characteristics of a vertical rectangular cell filled with PCM/air layer. *Heat Mass Transfer.*, 31:191–8. 1996.
- [47] Ho CJ, Chu CH. Numerical simulation of heat penetration through a vertical rectangular phase change material/air composite cell. *Int J Heat Mass Transfer.*, 39(9):1785–95. 1996.

- [48] Bugaje M. Enhancing the thermal response of latent heat storage systems. *Int J Energy Res.*, 21:759–66. 1997.
- [49] Erk HF, Dudukovic MP. Phase-change heat regenerators: modeling and experimental studies. *AIChE .*, ;42:791–808. 1996.
- [50] Chapotard C, Tondeur D. Dynamics of latent heat storage in fixed beds, a non-linear equilibrium, the analogy with chromatography. *Chem. Eng. Commun.*, 24, 183–204. 1983.
- [51] Whitaker S. *The method of volume averaging*. Norwell, MA, USA: Kluwer Academic Publishers; 1999.
- [52] Weaver JA, Viskanta R. Freezing of water saturated porous media in a rectangular cavity. *Int. Commun Heat Mass Transfer.*, 13:245–52. 1986.
- [53] Beckermann C, Viskanta R. Natural convection solid/liquid phase change in porous media. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 31:35–46. 1988.
- [54] S. Himran, A. Suwono. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources* 16,117-128. 1994.
- [55] Prakash J, Garg HP, Datta G. A solar water heater with built-in latent heat storage. *Energy Convers Manage*, 25(1):51–6. 1985.
- [56] Chaurasia PBL. Phase change material in solar water heater storage system. *In: Proceedings of the 8th international conference on thermal energy storage*; 2000.
- [57] Morrison DJ, Abdel Khalik SI. Effects of phase change energy storage on the performance of air-based and liquid-based solar heating systems. *Solar Energy*, 20:57–67. 1978.



- [58] Jurinak JJ, Abdel Khalik SI. On the performance of air-based solar heating systems utilizing phase change energy storage. *Solar Energy*, 24:503–22. 1979.
- [59] Y. Li, Z. M. Guo, J. J. Hao and S. B. Ren: *J. Mater. Process. Tech.*, 208, 457-462. 2008.
- [60] Matthew Boyd. *The phase behavior of xanthan based biopolymer mixtures*. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, 8-9. 2005.
- [61] MAIER, H., et.al. *Guar, Locust Bean, Tara and Fenugreek Gums. Industrial Gums - Polysaccharides and their derivatives*. R. L. Whistler and J. N. BeMiller. 3rd Edition. London, Academic Press, Inc. 1993.
- [62] Zhan, D. F., M. J. Ridout, G. J. Brownsey and V. J. Morris. Xanthan locust bean gum interactions and gelation. *Carbohydrate Polymers.*, 21(1), 53-58. 1993.
- [63] Casas, J. A. and F. Garcia-Ochoa. Viscosity of solutions of xanthan/locust bean gum mixtures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(1), 25-31. 1999.
- [64] A.R. Kennedy and X.Lin. Preparation and characterization of metal powder slurries for use as precursors for metal foams made by gel casting. *Powder Metallurgy*, 54(3), 376-381. 2011.
- [65] E. Pelletier, C. Viebke, J. Meadows and P. A. Williams, A Rheological Study of the Order-Disorder Conformational Transition of Xanthan Gum, *Biopolymers*, 50, 39. 2001.
- [66] <http://www.krachtmeter.nl/hartech/download/Texture/FTC%20SolutionsGelatine.pdf>
- [67] S DHARA et al. Shape forming of ceramics via gelcasting of aqueous particulate slurries. *Bull. Mater. Sci., India*, 25(6), 565-568. 2002.
- [68] Marek Potoczek. Gelcasting of alumina foams using agarose solutions. *Ceramics International*. Poland, 34, 661-667. 2008.

- [69] Jürgen Stampfl, et al. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries. *Materials Science and Engineering*, A334, 187-192. 2002.

