



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE ESPUMAS DE MAGNESIO
POR METALUGIA DE POLVOS-MÉTODO
PDS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A:

I.C.M. JOSÉ DE JESÚS FLORES CABRALES



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
Instituto de Investigaciones en Materiales**

MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la metodología experimental para la obtención de espumas de magnesio con tamaños de poro regular e interconectado mediante la vía de metalurgia de polvos, usando el método PDS (Proceso de Disolución y Sinterización), para lo cual, se diseñó y se utilizó un sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos, el cual ayudó a mantener una atmósfera controlada durante el proceso de sinterización. Para dicho proceso se utilizaron dos tipos de polvo de magnesio como material matriz. El material empleado como formador de poro fueron esferas de carbamida ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), cuyo tamaño del material es de 1-2 mm. Se produjeron exitosamente espumas altamente porosas de magnesio con propiedades mecánicas superiores a las reportadas para materiales producidos con tecnología similar. Finalmente, el equipo empleado en este trabajo, que se encuentra en proceso de patente, fue muy eficaz en la producción de espumas de magnesio y probablemente otros metales altamente reactivos que tengan temperaturas de sinterización menores a 1000°C .

AGRADECIMIENTOS

A mi Director de Tesis el Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, por su dedicación, apoyo y el tiempo destinado para que este proyecto de tesis fuera posible.



Agradezco a mis sinodales: El Dr. Arturo Barba Pingarrón, al Dr. José Alejandro García Hinojosa, al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, al Dr. Ismeli Alfonso López, al Dr. Omar Novelo Peralta, por el tiempo invertido en la revisión de este documento y que gracias a sus correcciones, se obtuvo un mejor resultado del mismo.

Al Dr. Miguel Ángel Suárez Rosales, por compartirme parte de su conocimiento, por su ayuda en el diseño del sistema de sinterizado de materiales densos y porosos, así como con el proceso experimental.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez y colaboradores por su apoyo con las instalaciones de su laboratorio.

A la Dra. Guillermina González Mancera y al Dr. Omar Novelo Peralta por su colaboración en el microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. José Chávez Carvayar y colaboradores por su ayuda con el microscopio estereoscópico.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su ayuda en las pruebas mecánicas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría otorgada, por medio del programa de apoyo a la formación de recursos de alto nivel. Agradezco también al proyecto SENER-CONACYT “**151496**” por el apoyo financiero para la realización del presente proyecto.

Y finalmente, agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por darme formación académica y al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM por hacer posible el desarrollo de este proyecto.

DEDICATORIAS

En especial a mis padres, Beatriz del Carmen Cabrales Hernández y Jesús Flores García, por apoyarme en cada una de las decisiones que he



tomado durante el transcurso de mi vida, por su confianza, por impulsarme a seguir mis sueños y sobre todo por ese gran amor que me regalan día a día. Espero que siempre se sientan orgullosos de mi, como yo lo estoy siempre de ellos.

A la memoria de mis abuelitos, Francisco Cabrales García (Panchito) † y Otilia Hernández Cortez (tilita) † por aquellos consejos, por sus pláticas tan amenas y por todo ese gran amor que me dieron.

A mi tía Graciela Cabrales Hernández, por su apoyo e incondicional ayuda.

A mis hermanas Beatriz, Rocío y Mónica, por su apoyo y numerosas experiencias.

Y finalmente, a todas aquellas personas no mencionadas, ya que sin su ayuda no hubiese sido posible la realización de este trabajo, les doy las gracias.

ÍNDICE

RESUMEN	2
AGRADECIMIENTOS	2
DEDICATORIAS	3
ÍNDICE	4



ÍNDICE DE FIGURAS6

ÍNDICE DE TABLAS10

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA11

INTRODUCCIÓN12

CAPÍTULO 116

MARCO TEÓRICO16

 1.1 MATERIALES POROSOS O CELULARES EN LA NATURALEZA.....16

 1.1.1 Tipos de estructura de materiales celulares naturales.....17

 1.1.2 Propiedades y usos de los materiales porosos naturales21

 1.2 MATERIALES POROSOS ARTIFICIALES.....25

 1.2.1 Estructura de los materiales porosos artificiales.....26

 1.3 ESPUMAS METÁLICAS29

 1.3.1 Propiedades de las espumas metálicas.....29

 1.3.2 Antecedentes de espumas metálicas32

 1.3.3 Métodos de fabricación de las espumas metálicas36

 1.3.4 Fabricación de espumas metálicas por ruta sólida.....38

 1.3.5 Clasificación de espumas metálicas47

 1.3.6 Espumas metálicas más utilizadas.....50

 1.3.7 Aplicaciones de las espumas metálicas54

CAPÍTULO 257

DESARROLLO EXPERIMENTAL57

 2.1 SELECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA.....58

 2.1.1 Polvos de magnesio58

 2.1.2 Material de sacrificio.....58

 2.2 PROCESO DE DISOLUCIÓN Y SINTERIZACIÓN (PDS)59

 2.2.1 Mezcla del polvo de magnesio y carbamida59

 2.2.2 Compactación de la mezcla magnesio-carbamida.....63



2.2.3 Disolución de las muestras en verde.....65

2.2.4 Sinterización de las muestras en verde.....67

2.3. POROSIDAD DE LAS ESPUMAS DE MAGNESIO71

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS OBTENIDAS74

CAPÍTULO 376

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS76

3.1 SELECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA.....76

3.1.1 Polvos de magnesio76

3.1.2 Material de sacrificio.....78

3.2 PROCESO DE DISOLUCIÓN Y SINTERIZACIÓN (PDS)81

3.2.1 Mezcla del polvo de magnesio y carbamida81

3.2.2 Compactación de la mezcla magnesio-carbamida.....81

3.2.3 Disolución de las muestras en verde.....86

3.2.4 Sinterización de las muestras en verde.....90

3.3 POROSIDAD DE LAS ESPUMAS DE MAGNESIO103

3.4 PRUEBAS MECÁNICAS104

CONCLUSIONES107

TRABAJO FUTURO109

BIBLIOGRAFÍA.....110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.-Ejemplos de algunos materiales celulares naturales [1-10].
..... **17**

Figura 2.-Estructuras típicas de los sólidos celulares naturales: a) madera de balsa con celdas cerradas, b) Hueso esponjoso

(espuma de celdas abiertas), c) bóveda craneal de celdas mixtas [7-8, 11] **18**

Figura 3.- Clasificación de los materiales porosos naturales [6-8]. **18**

Figura 4.- Sólidos celulares en la naturaleza: a) madera de balsa, b) corcho, c) Núcleo interno del tallo de una planta, d) Hueso trabecular, e) cráneo, f) Hueso trabecular, g) Púa de puercoespín, h) Iris (Planta) [6-8,14]..... **20**

Figura 5.- imágenes de microscopia óptica de la madera de álamo, a) sección transversal; b) sección tangencial; c) sección radial [18]. **22**

Figura 6.- Huesos con diferente forma de acuerdo a su función [8,10-11]..... **23**

Figura 7.-a) Uso de materiales porosos, b) Bisonte dibujado a partir de carbón mineral, c) imagen del bote del Faraón Keops [18, 19]. **24**

Figura 8.-a) Dibujo del corcho (Hooke) 1665 [6]. **24**

Figura 9.-Diferentes tipos de poros o descripción de las células/ paredes de los poros [2]. **26**

Figura 10.- Comparación entre un sólido celular y un material poroso, a) material celular y b) material poroso [6]. **28**

Figura 11.- Comportamiento de compresión de las espumas [55]. **30**

Figura 12.- Curvas de esfuerzo-deformación para: (a) espuma elastomérica bajo compresión, (b) espuma elástica-plástica bajo compresión, (c) espuma elastomérica bajo tensión, (d) espuma elástica-plástica sujeta a tensión [8]. **31**

Figura 13.- Métodos de fabricación de espumas metálicas [57]. .. **37**

Figura 14.- Pasos del proceso de disolución y sinterización. **41**

Figura 15.- Proceso de disolución y sinterización [53]. **42**

Figura 16.- a) espuma de poros o celdas cerradas, b) espuma de poros o celdas abiertas ["elaboración propia"].	47
Figura 17.- Clasificación de los materiales celulares o porosos [1-5, 20-33].....	49
Figura 18.- Espumas de poro cerrado y abierto de aluminio [26]. .	51
Figura 19.-. Micrografía de un material de magnesio con microestructura poroso [88].	53
Figura 20.- Clasificación de las aplicaciones de los materiales porosos [5].....	56
Figura 21.- Cálculos para determinar la cantidad de materia para llenar el volumen de la pastilladora ["elaboración propia"].	60
Figura 22.- a) Balanza analítica marca Ohaus, modelo Pioneer, b) mortero de ágata.....	62
Figura 23.- a) Pastilladora y b) Prensa hidráulica marca OSYMA, c) Microscopio estereográfico (OLYMPUS SZX16) ["elaboración propia].....	64
Figura 24.- a) y c) Disolución de muestras en verde con agitador magnético, b) y d) Disolución de muestras en verde sin agitador magnético ["elaboración propia].....	66
Figura 25.- a) Dispositivo de sinterización (sinter II), b) Sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos.	68
Figura 26.- Rampa de calentamiento empleada para encontrar la temperatura de sinterización de las muestras.....	70
Figura 27.- Dispositivo sinter II, el cual cuenta con un sistema de vacío, válvulas y manovacuómetro.	71
Figura 28.- a) Picnómetro y b) balanza de densidades, empleados para medir la densidad experimental.....	73
Figura 29.- a) Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo (Jeol JSM 7600F), b) microscopio estereoscópico (marca	

OLYMPUS modelo SZX16) c) máquina de ensayos universales Instron 1125-5500R.....75

Figura 30.-Micrografías de MEB de polvos de magnesio, a) Mg Alfa Aesar a 50 aumentos, b) Mg Alfa Aesar a 100 aumentos, c) Mg Sigma Aldrich a 50 aumentos, d) Mg Sigma Aldrich a 100 aumentos con electrones secundarios.77

Figura 31.-imagen óptica de carbamida esférica.79

Figura 32.- a) Compacto en verde con el 2 % de alcohol, b) compacto en verde sin el 2% de alcohol.....82

Figura 33.-a) y b) Mezcla a 275 MPa, c) y d) Mezcla a 446 MPa, e) y f) Mezcla a 557 MPa.84

Figura 34.- a) Eyección de muestras en verde, b) muestras en verde del polvo de Mg Alfa Aesar, c) muestras en verde del polvo Sigma Aldrich.85

Figura 35.-Muestras en verde con estructura ya porosa, después de la disolución y a diferentes proporciones en volumen.86

Figura 36.- a), b), c) y d) Disolución de muestras en verde a una, dos, tres y cuatro lavadas.87

Figura 37.- Diagrama de Pourbaix del Magnesio [118].89

Figura 38.- a), b) y c) muestras obtenidas después de ser sinterizadas en el dispositivo sinter II.92

Figura 39.- Sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos.93

Figura 40.- Micrografías de MEB de espumas de magnesio, a 540 °C donde: (a) 7 x, (b) 10 x, (c) 50 x y (d)100 x.....94

Figura 41.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 560 ° C. a) 50, b) 100 y c) 250 aumentos.....96



Figura 42.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 580 °C a diferentes aumentos donde: a) 20 x, b) 10 x y c) 50 x.**97**

Figura 43.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 600 ° C. a) 50, b) 100 y c) 250 aumentos.....**98**

Figura 44.-Micrografías obtenidas de MEB a 500 aumentos, de una espuma de magnesio sometida a un tratamiento de 620°C.....**99**

Figura 45.-Micrografías obtenidas de MEB de una espuma de magnesio sometida a un tratamiento de 600°C, donde: a) y b) 25 x, c) 100 x y d) 500 x.**100**

Figura 46.-Rampa de calentamiento óptima para sinterizar las espumas de magnesio.....**101**

Figura 47.- Imágenes a 25 x obtenidas de un micro estereoscopio de las espumas de magnesio a 600 °C durante 2 horas.....**102**

Figura 48.-curvas de esfuerzo-deformación para espumas de magnesio con un porcentaje en peso de magnesio de: a) 50, b) 45.....**105**

Figura 49.-Comparación de las curvas de compresión-de las espumas de magnesio obtenida y reportada en la literatura [87].
.....**106**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Clasificación de los sólidos celulares de acuerdo a su origen.**16**



Tabla 2.-Clasificación de los materiales poros, de acuerdo al tamaño del poro (IUPAC).....**25**

Tabla 3.- % en peso de las mezclas Mg- carbamida.....**59**

Tabla 4.- % en peso y cantidad en gramos de las mezclas magnesio- carbamida.....**61**

Tabla 5.-Propiedades de los polvos de magnesio.....**78**

Tabla 6.- Propiedades de la carbamida.**80**

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.



UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México.
IIM	Instituto de Investigaciones en Materiales.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
PM	Pulvimetalurgia o metalurgia de polvos.
μm	Micrómetro.
mm	Milímetro.
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados.
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Fórmula química de la carbamida.
Mg	Magnesio.
ρ	Densidad.
L	Litro.
mm Hg	Milímetros de Mercurio.
PDS	Proceso de Disolución y Sinterización.
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
MO	Microscopía Óptica.
T_s	Temperatura de sinterización.
T_f	Temperatura de fusión.
NaCl	Cloruro de sodio.

INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos o celulares son tan comunes que muchas veces son ignorados. Así, en la naturaleza podemos encontrar una gran variedad de



materiales porosos capaces de formar estructuras con un bajo peso específico y una alta rigidez como: la madera, las hojas y los tallos de las plantas, el hueso trabecular (esponjoso), el bambú, las esponjas, las rocas, etc.

Durante milenios, los seres humanos han hecho uso de los materiales porosos naturales para crear una infinidad de herramientas. Actualmente, gracias a los avances tecnológicos, la atención se centra en tratar de reproducir sólidos altamente porosos con propiedades y características similares a la de los materiales porosos naturales.

Entre los materiales celulares producidos por el hombre encontramos materiales poliméricos, cerámicos, aleaciones y metales. Así, los materiales porosos metálicos son los de interés para este trabajo, ya que se ha demostrado su aplicabilidad en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología, debido a sus buenas propiedades mecánicas y su peso ligero. Sus aplicaciones van desde suplir huesos humanos (prótesis) hasta componentes de seguridad de automóviles, esto gracias a la incesante mejora en los procesos de obtención y a las propiedades que poseen. Dada la buena manipulación en los procesos de obtención de espumas, se han logrado alcanzar altos rangos de porosidad (40-90 %), lo cual, ha servido para que esta clase de material pueda ser aplicada como adsorbedores de energía o como filtros, de igual forma, al modificar su superficie, los materiales porosos metálicos pueden servir como purificadores a través de la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) o monóxido de carbono (CO).

Debido a lo anterior, el objetivo general de este trabajo es el obtener espumas de magnesio por la vía de metalurgia de polvos utilizando el método PDS, mediante el uso de un sistema de sinterizado de materiales



metálicos densos y porosos. Dentro de esto, se resumen los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar y construir un sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos.
- Caracterizar la materia prima a utilizar.
- “Optimizar” los parámetros de fabricación de las muestras en verde de magnesio.
- Determinar la temperatura “óptima” de sinterización.
- Obtener espumas de magnesio con poros interconectados.
- Caracterizar las espumas de magnesio obtenidas mediante MEB, MO y caracterización mecánica por el ensayo de compresión.

Finalmente, el documento está compuesto por cinco capítulos, el contenido se describe brevemente a continuación:

- **Capítulo 1. Marco teórico**

Se presenta lo referente a los materiales porosos naturales y artificiales: su estructura, propiedades y usos. Además, se hace mención a las espumas metálicas como un caso particular de los sólidos celulares artificiales, por lo que se citan sus antecedentes, las espumas más utilizadas y los procesos para producirlas.

- **Capítulo 2. Desarrollo experimental**

Trata de la metodología experimental propuesta para la producción de espumas de magnesio por el PDS. Se hace referencia de la caracterización por MEB a la que fueron sometidos, tanto los polvos de magnesio como las espumas obtenidas, además de la caracterización mecánica a compresión, llevada a cabo para las espumas de magnesio.



- **Capítulo 3. Resultados y Discusión**

Se muestran los resultados conseguidos del proceso de producción de las espumas de magnesio, así como de su caracterización.

- **Capítulo 4. Conclusiones**

Este capítulo contiene las conclusiones obtenidas, a partir de los resultados mostrados de todo el proceso de producción de espumas y de las técnicas empleadas para caracterizarlas.

- **Capítulo 5. Trabajo futuro**

En esta parte del trabajo, se hace una propuesta para enriquecer la línea de producción de las espumas de magnesio, a través de la metodología empleada.



CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales Porosos o Celulares en la Naturaleza

La mayor parte de los materiales existentes, tanto en la naturaleza como los producidos por el hombre, son en cierta medida porosos y resultan ser tan familiares que muchas veces son ignorados. Es así que los materiales porosos, también conocidos como sólidos celulares son aquellos cuya estructura está constituida por una parte sólida (láminas de paredes delgadas) y otra hueca. La parte hueca se nombra de forma muy genérica como poros o células, las cuales se caracterizan por su forma y distribución [1-6]. Por su parte, Gibson et al. [6-8] dice que un sólido celular es aquel que está formado por una red interconectada de placas y soportes sólidos, los cuales forman las aristas y caras de las celdas. Además, los sólidos celulares, ya sean naturales o fabricados por el hombre, están formados por láminas de paredes delgadas dispuestas en forma de arreglos simétricos y son descritos por la estructura geométrica de las células, que es a la vez forma y tamaño de las células y la manera en que las células se distribuyen [6-10].

En la Tabla 1 se muestra la clasificación de algunos de los sólidos celulares de acuerdo a su origen:

Tabla 1.- Clasificación de los sólidos celulares de acuerdo a su origen.

Origen	Material			
Naturales	Madera	Corcho	Espanja	Hueso
Artificiales	Espumas	Poliuretano	Polietileno	Espumas metálicas



Así, en la naturaleza podemos encontrar una gran diversidad de materiales celulares capaces de formar estructuras con un bajo peso específico, en combinación con sus propiedades particulares. Algunos ejemplos de materiales celulares naturales se nombran en la Figura 1.

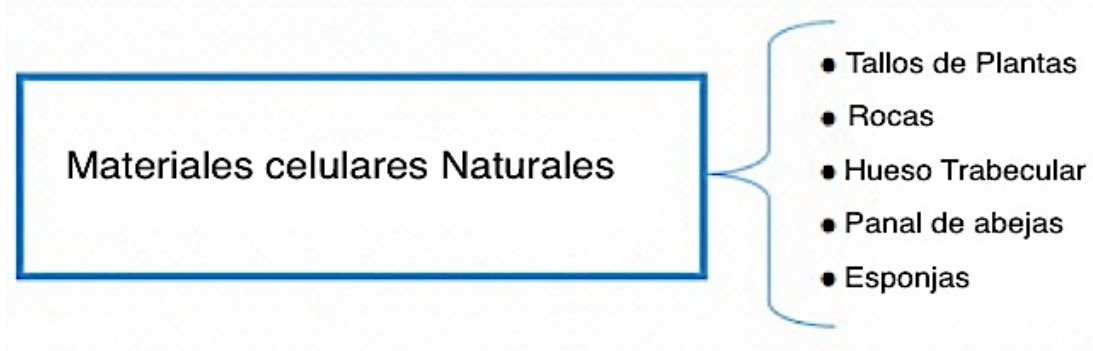


Figura 1.-Ejemplos de algunos materiales celulares naturales [1-10].

1.1.1 Tipos de estructura de materiales celulares naturales

Estos materiales muestran tres estructuras típicas, donde la más simple es un arreglo en dos dimensiones como las celdas hexagonales de los panales de abeja y cuyas **celdas son cerradas**.

En otros casos, las celdas adquieren formas poliedrales y llenan un espacio tridimensional, razón por lo cual esta clase de materiales es nombrada como espumas, en donde [6-8]:

- Si las caras son sólidas y cada una de las celdas está aislada de sus vecinos, se dice entonces que es un material de: **celda cerrada**.
- Y si el sólido, del cual está hecho la espuma, contiene únicamente aristas de celdas (es decir que las celdas estén conectadas a través de caras abiertas), se dice que la **celda es de tipo abierto**. Y, otro tipo de celda es la **mixta**, es decir de celda cerrada y abierta (como el de la bóveda craneal) [6-8].



En la Figura 2 se muestran unos ejemplos de las estructuras típicas que presentan algunos sólidos celulares naturales. La Figura 2 a) muestra la micrografía de la madera de balsa, la cual tiene un arreglo bidimensional de celdas cerradas, Figura 2 b) micrografía de la cabeza femoral (hueso esponjo) cuya estructura es de tipo espuma de celda abierta, la Figura 2 c) muestra la bóveda craneal, la cual, tiene un tipo de celda mixta.

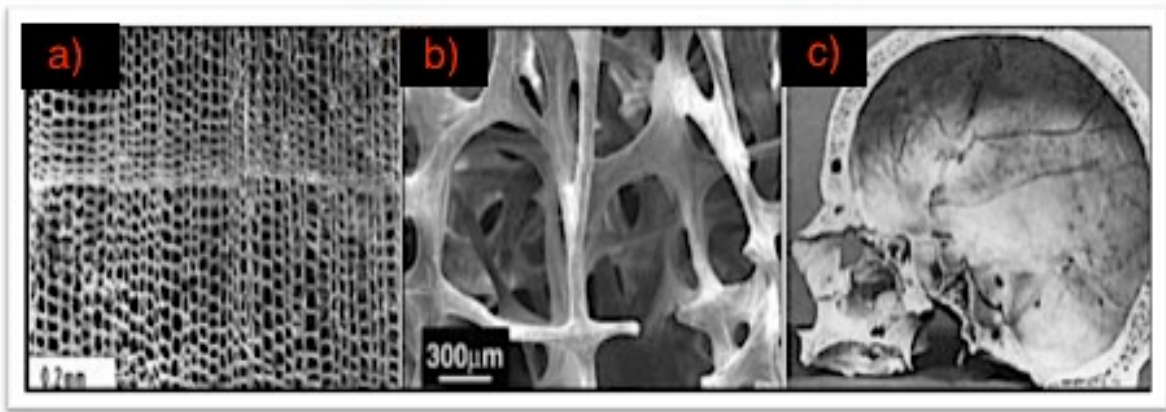


Figura 2.-Estructuras típicas de los sólidos celulares naturales: a) madera de balsa con celdas cerradas, b) Hueso esponjoso (espuma de celdas abiertas), c) bóveda craneal de celdas mixtas [7-8, 11]

De este modo, podemos decir que, los sólidos celulares naturales pueden clasificarse de acuerdo a su estructura como se muestra en la Figura 3.

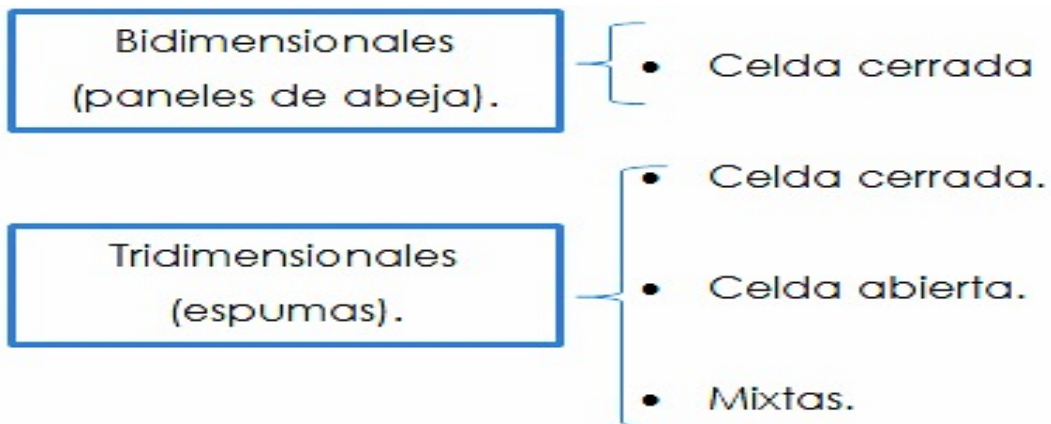


Figura 3.- Clasificación de los materiales porosos naturales [6-8].



El tipo de estructura típica de algunos materiales porosos naturales mencionados anteriormente es la siguiente (ver Figura 4) [6 -14]:

- **La madera y el corcho.-** Este tipo de materiales de células prismáticas, tienen estructuras hexagonales parecidas a las de un panal de abeja, cuyas celdas son cerradas (Figura 4 a) y b)).
- **Los tallos de las plantas y el hueso trabecular.-** Estos materiales tienen estructuras poliédricas, tienen baja densidad y son de células abiertas (Figura 4 c) y d)).
- **Hojas largas y estrechas del iris (planta), y el hueso en forma de carcasa, como en el cráneo.-** Estos materiales tienen centros de estructuras naturales tipo sándwich, es decir con dos caras externas de material casi completamente densos separados por núcleo de peso ligero de un material de tipo espuma (Figura 4 e) y f)).
- **Los tallos de las plantas, púas y plumas de animales.-** Estos materiales son de estructuras cilíndricas naturales y a menudo tienen núcleo en forma de tipo panal de abeja o en forma de espuma, el cual sirve de apoyo a la carcasa cuya estructura es mucho más densa (Figura 4 g) y h)).

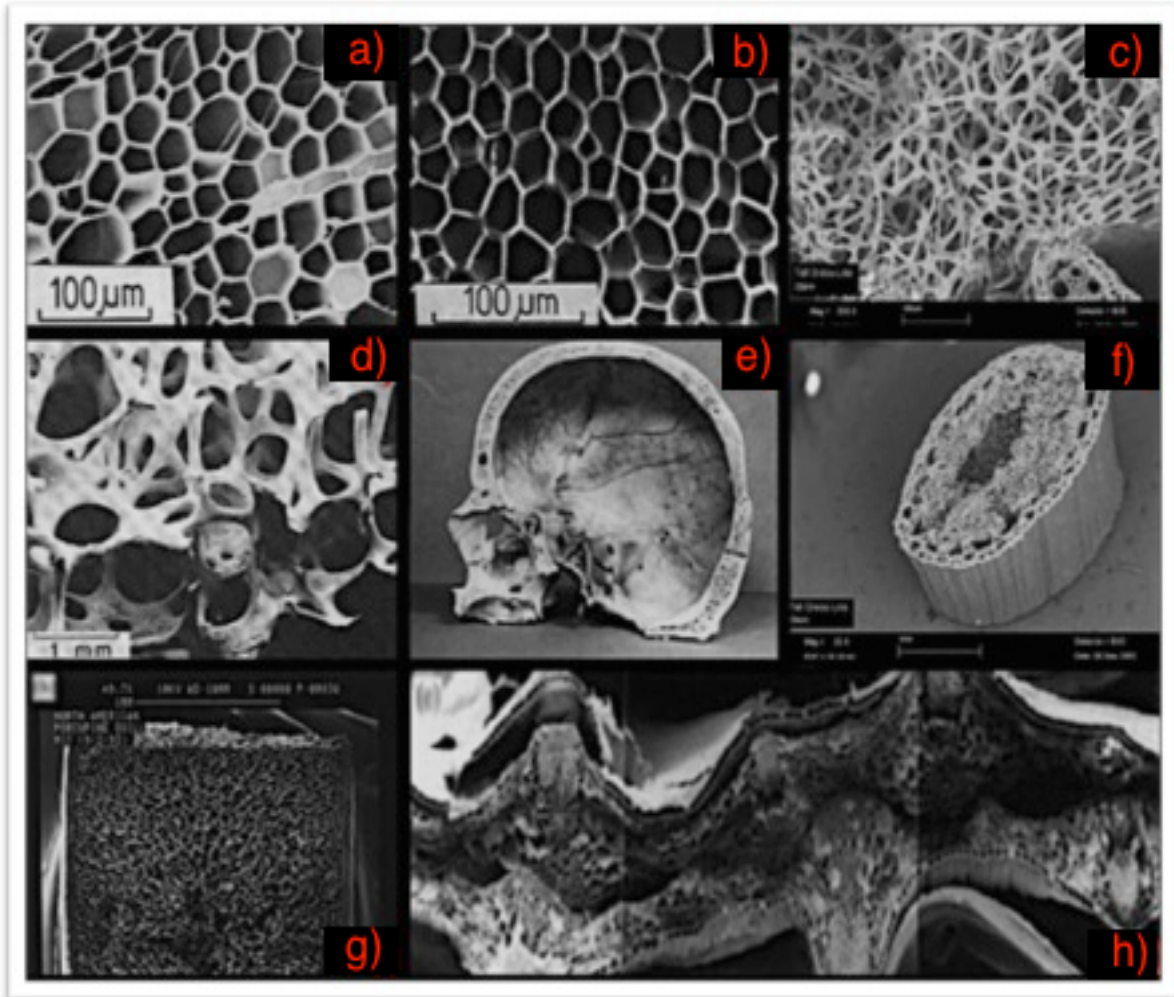


Figura 4.- Sólidos celulares en la naturaleza: a) madera de balsa, b) corcho, c) Núcleo interno del tallo de una planta, d) Hueso trabecular, e) cráneo, f) Hueso trabecular, g) Púa de puercoespín, h) Iris (Planta) [6-8,14].



1.1.2 Propiedades y usos de los materiales porosos naturales

Tanto el tipo y la forma de estructura que adquieren los poros es de gran importancia, ya que de estas van a depender directamente las propiedades que adquieran los sólidos celulares. En general, los materiales celulares naturales presentan propiedades físico-químicas que son tan envidiables como: una buena relación rigidez-peso específico, una alta capacidad para absorber energía, resistencia a la compresión, proveen aislamiento térmico, tienen alto grado de deformación y presentan alta durabilidad al ser sometidos a cargas dinámicas y fatiga [6-15,60]. Dependiendo del tipo de estructura el material puede permitir el paso de fluidos con intención de transportar los nutrientes requeridos. Así, la arquitectura interna de los materiales celulares naturales se adapta a las condiciones de servicio prevalecientes en las estructuras resultantes. Es decir, algunos materiales celulares naturales pueden crecer orgánicamente añadiendo elementos o cambiando la forma de los mismos, dependiendo de sus necesidades. Dado lo anterior, las estructuras tubulares naturales usualmente, presentan un centro del tipo panel de abeja o tipo espuma y soportan una capa exterior más densa e incrementan la resistencia de la cubierta ante la flexión o torsión [6-20, 60].

En el caso de la madera, el hueso trabecular (esponjoso) y el bambú, son materiales porosos anisótropos, es decir sus propiedades mecánicas dependen de la dirección en que se aplique la carga. Así, los materiales celulares naturales explotan la anisotropía para incrementar su eficiencia mecánica, por lo que colocan más materia donde es más necesario resistir las cargas aplicadas. Por ejemplo, los árboles sufren los esfuerzos más altos a lo largo de la longitud del tronco y las ramas al actuar el viento sobre ellos. En el caso de una planta el tallo es el que sufre los mayores esfuerzos, ya que debe mantenerse por sí mismo y, posiblemente soportar también el peso de una flor o una fruta al soplar el viento sin que se doble demasiado



o se rompa. La madera por su parte es mucha más rígida y fuerte en este sentido, a lo largo de todas sus células, esto como resultado de su microestructura celular en forma de panal de abejas, así como la naturaleza compuesta del material de la pared celular sólida [6-20].

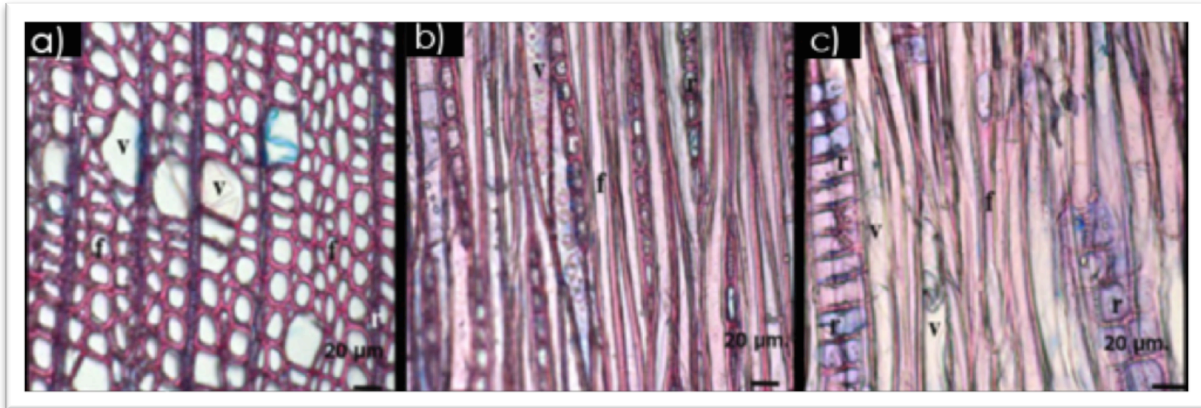


Figura 5.- imágenes de microscopía óptica de la madera de álamo, a) sección transversal; b) sección tangencial; c) sección radial [18].

Por otra parte, los huesos pueden tener muy diversas formas dependiendo de su función respectiva (ver Figura 6). Por ejemplo:

- Los huesos largos encontrados en nuestras extremidades, como el fémur o la tibia (al tener una cubierta de hueso compacto denso con un interior esponjoso) proporcionan la estabilidad frente a la flexión y el pandeo.
- Los huesos planos como los de la bóveda craneal tienen una estructura de tipo sándwich cuya superficie son capas densas de hueso cortical (compacto) y por dentro una estructura delgada de hueso esponjoso, la cual, sirve de refuerzo para proteger los órganos vitales.
- Los huesos cortos como las vértebras o la cabeza del fémur, la carga aplicada se debe principalmente a la compresión [10-11].

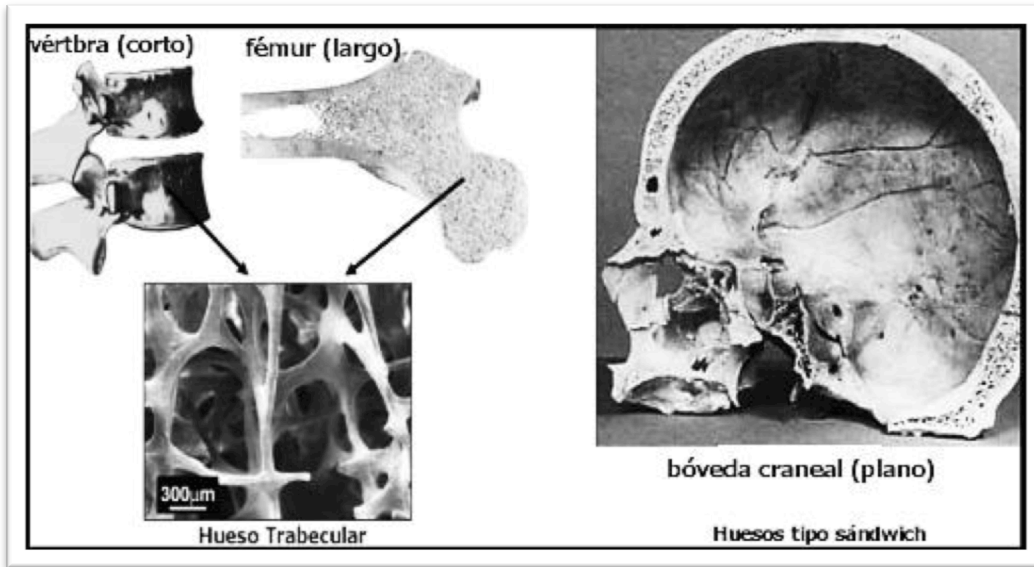


Figura 6.- Huesos con diferente forma de acuerdo a su función [8,10-11].

Debido a las propiedades que presentan los materiales porosos naturales, los seres humanos han hecho uso de estos durante siglos para crear una infinidad de herramientas. Así, los primeros materiales empleados por el hombre fueron: las piedras, los huesos de origen animal, la madera, las arcillas, los cueros, etc., como se muestra en la Figura 7 a). Aunque en algunas ocasiones los materiales eran sometidos a ciertas modificaciones, por ejemplo los dibujos en cuevas antiguas fueron hechos a partir de carbón vegetal, el cual fue producido por la combustión parcial de la madera [6-20]. En la Figura 7 b), se muestra un bisonte dibujado en la cueva de Niaux (salón negro) en Francia a partir de carbón vegetal, cuya antigüedad es de 12 890 años aproximadamente [6-20]. Por su parte los egipcios utilizaron la madera en los artefactos de construcción de sus pirámides durante al menos 5000 años, además de construir unos de los más antiguos botes de madera (cedro libanés), el del faraón Keops. El bote fue enterrado en un foso a los pies de la Gran Pirámide de Guiza y cuya antigüedad data de alrededor de 4600 años aproximadamente (Figura 7 c).

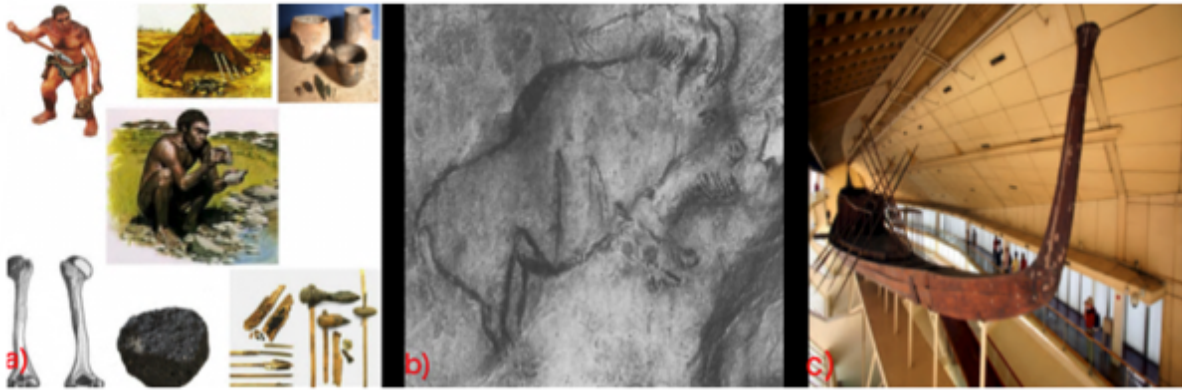


Figura 7.-a) Uso de materiales porosos, b) Bisonte dibujado a partir de carbón mineral, c) imagen del bote del Faraón Keops [18, 19].

Así, cuando Robert Hooke perfeccionó el microscopio, alrededor de 1660, uno de los primeros materiales examinados con estructura celular, fue el corcho (Figura 8 a)), además lo que vio y dibujó, le ayudó a identificar la unidad básica de la estructura de la planta (y de los materiales celulares naturales) a la que denominó célula.

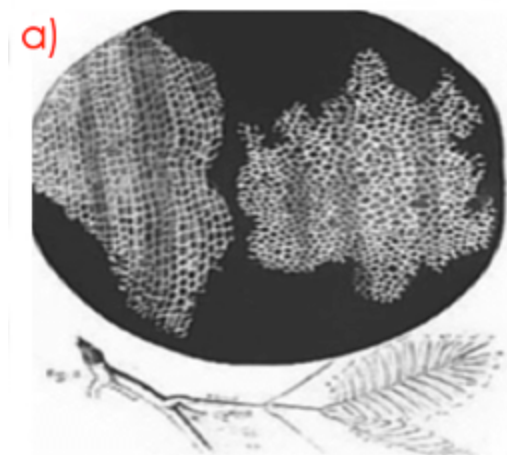


Figura 8.-a) Dibujo del corcho (Hooke) 1665 [6].

Dadas las propiedades de los sólidos celulares naturales y gracias a los avances tecnológicos, los seres humanos centraron su atención en tratar de reproducir materiales altamente porosos, con propiedades y características similares a la de los materiales celulares naturales [6-20].



1.2 Materiales Porosos Artificiales

Tal ha sido la fascinación por las estructuras celulares, que actualmente se destinan diversos esfuerzos al tratar de diseñar estructuras celulares con propiedades similares a la de las naturales. Es así que dentro de los materiales porosos fabricados por el hombre, encontramos materiales de clase polimérica, cerámica y metálica cuyas características principales se mencionan a continuación [1-8, 21-33].

- La forma ordenada o irregular que pueden tener los poros.
- Los diferentes tamaños que pueden presentar los poros (que van desde nanómetros hasta milímetros).
- Las diversas composiciones químicas que se presentan en esta clase de materiales (metales, óxidos, etc.).
- Los diversos procesos de preparación de estos materiales.

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), los materiales porosos se dividen en tres clases, basadas en el diámetro del poro. En la Tabla 2 se muestra dicha clasificación.

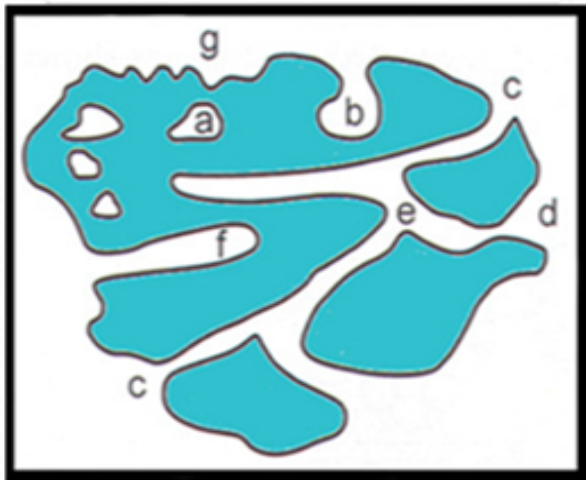
Tabla 2.-Clasificación de los materiales poros, de acuerdo al tamaño del poro (IUPAC).

Clase de poros	Diámetro del poro (d)
Microporos	$d < 2.0 \text{ nm.}$
Mesoporos	$2.0 \leq d \leq 50 \text{ nm.}$
Macroporos	$d > 50 \text{ nm.}$



1.2.1 Estructura de los materiales porosos artificiales

Los materiales celulares artificiales, al igual que los materiales celulares naturales, suelen distinguirse por la geometría individual de los poros o huecos, la cual puede ser irregular, esférica, cilíndrica, cónica o en sección variable. Dichos poros son encontrados deliberadamente e integrados en la estructura de estos materiales y pueden estar ordenados o desordenados. Así, las propiedades de los sólidos porosos van a depender directamente de la forma y de la estructura de las celdas [1-8, 21-25]. En la Figura 9 se muestran los tipos de poros, o las células /paredes de los poros.



Accesibilidad:

- a) Poros cerrados.
- b), c) Poros abiertos.
- d) Poros abiertos.
- e), f) Poros abiertos.
- b), f) Poros ciegos (sin salida).
- e) Entre poros.

Forma:

- b) En forma de bote de tinta.
- c) Cilíndrico abierto.
- d) En forma de embudo.
- f) Cilíndrico cerrado
- g) Áspero

Figura 9.-Diferentes tipos de poros o descripción de las células/ paredes de los poros [2].



Los materiales celulares son sumamente porosos y esto se ve reflejado en la densidad relativa (ρ_r), la cual, es la característica estructural más importante de un sólido celular y es definida como la densidad del material celular (ρ) dividida por la del sólido (ρ_s) del cual, están hechas las paredes y/o las aristas de la celda [1-8, 21-33].

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1)$$

Existen materiales celulares (espumas) de ultra baja densidad que pueden llegar a tener una densidad relativa de 0.001. Materiales celulares poliméricos (espumas) son utilizados para amortiguar, empaquetar y aislar, teniendo densidades relativas que se encuentran entre 0.05 y 0.2; el corcho tiene aproximadamente 0.14; muchas maderas blandas se encuentran entre 0.15 y 0.4. Conforme la densidad relativa aumenta, el espesor de las paredes de las celdas aumentan y los espacios porosos se reducen [7,8].

En este punto resulta oportuno mencionar que, de acuerdo a Gibson [6-8], el hablar de una forma indistinta de materiales celulares o de materiales porosos no es correcto, ya que los sólidos celulares se pueden diferenciar de los porosos teniendo en cuenta el valor de la densidad relativa en ambos casos. Los materiales celulares tienen valores de densidad relativa inferiores a 0.3, siendo lo más frecuente que el valor de esta propiedad este comprendido para estos materiales entre 0.02 y 0.3. La densidad relativa en los sólidos porosos siempre es superior a 0.3 [7,8]. Así, la transición entre un material celular y un material poroso, definiendo el segundo como aquel material que sólo contiene unos poros aislados, varía ligeramente dependiendo del autor, los cuales coinciden en una densidad relativa mucho mayor a 0.3, es decir, que para ser considerado como material celular éste debe tener una porosidad mayor al 40% [1-8, 21-22, 58-59]. En



la Figura 10 se muestra una comparación entre un material celular y un material poroso de acuerdo a Gibson [6].

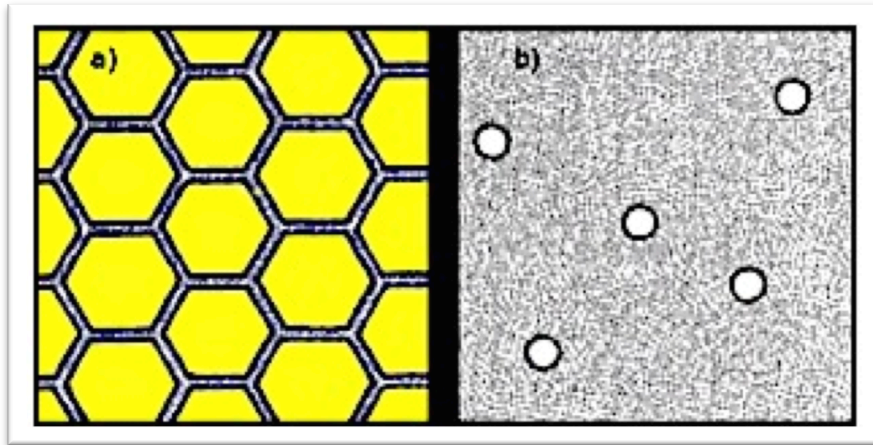


Figura 10.- Comparación entre un sólido celular y un material poroso, a) material celular y b) material poroso [6].

Dado lo anterior, y de acuerdo a Lefebvre *et al.* [4] los términos de materiales porosos o materiales celulares, son términos generales que se refieren a una misma clase de materiales, los cuales, tienen un gran volumen de porosidad o células. Debido a esto, en este trabajo se utilizan de forma indistinta dichos términos. Así, los materiales porosos poliméricos fabricados por el hombre, desde su desarrollo hasta la actualidad, han tenido una amplia participación, ya que tienen extensas aplicaciones como embalaje, aislamiento acústico y térmico, etc [26]. Por otra parte, el desarrollo que han experimentado los materiales metálicos porosos (los de interés para este trabajo) y las aleaciones, ha sido mucho más lento [26]. Fue hasta la década de los 50's en que se mejoraron los procesos de fabricación de estos materiales. Esto ayudo a obtener unas propiedades más homogéneas y costos más bajos, lo cual permitió disponer de estos materiales industrialmente y obtener propiedades relativamente homogéneas. Fue entonces que se propuso un nuevo material, al cual denominaron, espuma metálica [1-8, 20-34].



1.3 Espumas Metálicas

Las espumas metálicas son como su nombre lo indica, materiales metálicos con una estructura porosa (con altos rangos de porosidad de 40 a 98%). Además, pueden formar una estructura abierta de poros interconectados, o bien una estructura de poros cerrados no conectados entre sí. En un sentido más estricto, es conveniente mencionar que son un caso particular de los sólidos celulares, las cuales se caracterizan por contener propiedades muy especiales. Así, las espumas metálicas suelen tener como material matriz diversos metales y sus aleaciones como: cobre, acero, titanio, magnesio, etc. Hasta la fecha, se han sometido a estudio un amplio rango de metales y sus aleaciones para desarrollo como metal celular [20-33].

1.3.1 Propiedades de las espumas metálicas

Las espumas metálicas se caracterizan por presentar propiedades muy especiales, debido a que conjuntan las propiedades de intrínsecas de un material metálico con las derivadas de un material poroso, consiguiendo así una combinación de propiedades (físicas, químicas y mecánicas) únicas, inigualables e inexistentes, que las distinguen de otros. Dichas propiedades dependerán en gran medida a la naturaleza de la matriz y de la densidad relativa. En particular, las espumas metálicas se caracterizan por tener propiedades como [20-33]:

- Elevada capacidad de adsorción de energía por unidad de volumen, durante la deformación plástica.
- Elevada resistencia al fuego, alta temperatura de fusión.
- Buena capacidad de adsorción de vibraciones.
- Baja densidad relativa, aislamiento acústico.
- Porosidad abierta y cerrada.
- Aislamiento térmico.

1.3.1.1 Espumas metálicas bajo compresión

Como se mencionó anteriormente, una de las propiedades de todas las espumas, sin importar el material del cual están hechas, es su elevada capacidad para absorber energía durante la deformación plástica, por lo que para caracterizarlas y para evaluar sus aplicaciones es necesario estudiar su comportamiento en compresión, el cual se muestra en la Figura 11 [6, 8, 55, 91].

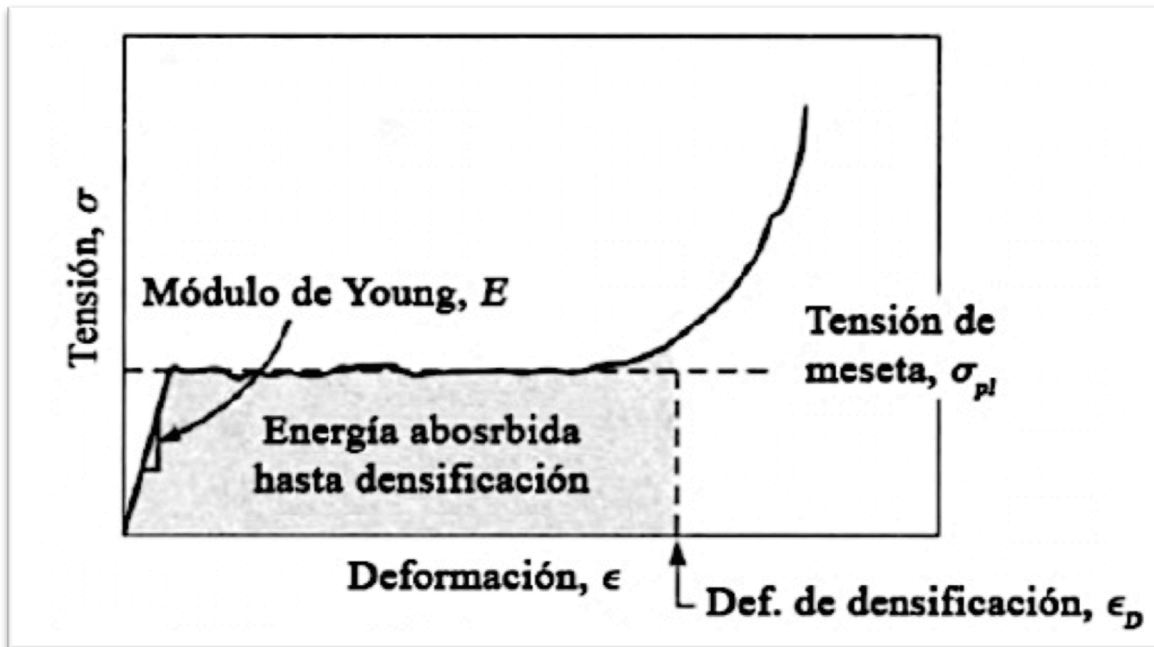


Figura 11.- Comportamiento de compresión de las espumas [55].

Este tipo de gráficas o curvas de esfuerzo-deformación de un sólido celular a compresión, se caracterizan por tener tres comportamientos [6, 8, 55, 91, 92] (Figura 12):

- Lineal elástico, el cual corresponde a la deformación de las aristas o las caras de la celda (Figura 12 a) y b)).
- Esfuerzo de "Plateau o meseta", correspondiente al colapso progresivo de la celda por deformación plástica o fractura frágil, dependiendo de la naturaleza del sólido del cual está formado dicho material (Figura 12 a) y b)).

- Densificación, en la cual se presenta el colapso de las celdas a través del material con la subsecuente carga de aristas y caras unas contra otras (Figura 12 a) y b)) [6, 8, 55, 91,9 2].

Muchos materiales con densidades relativas bajas (10-20%) pueden sufrir grandes deformaciones (70-80%) antes de que la densificación se presente [6]. En tensión, la respuesta lineal elástica es la misma que en compresión, cuando menos para pequeñas deformaciones. Conforme la deformación se incrementa, las celdas se orientan con la dirección de la carga, incrementando la resistencia del material hasta que se presenta la falla (figura 12 c) y d)) [8].

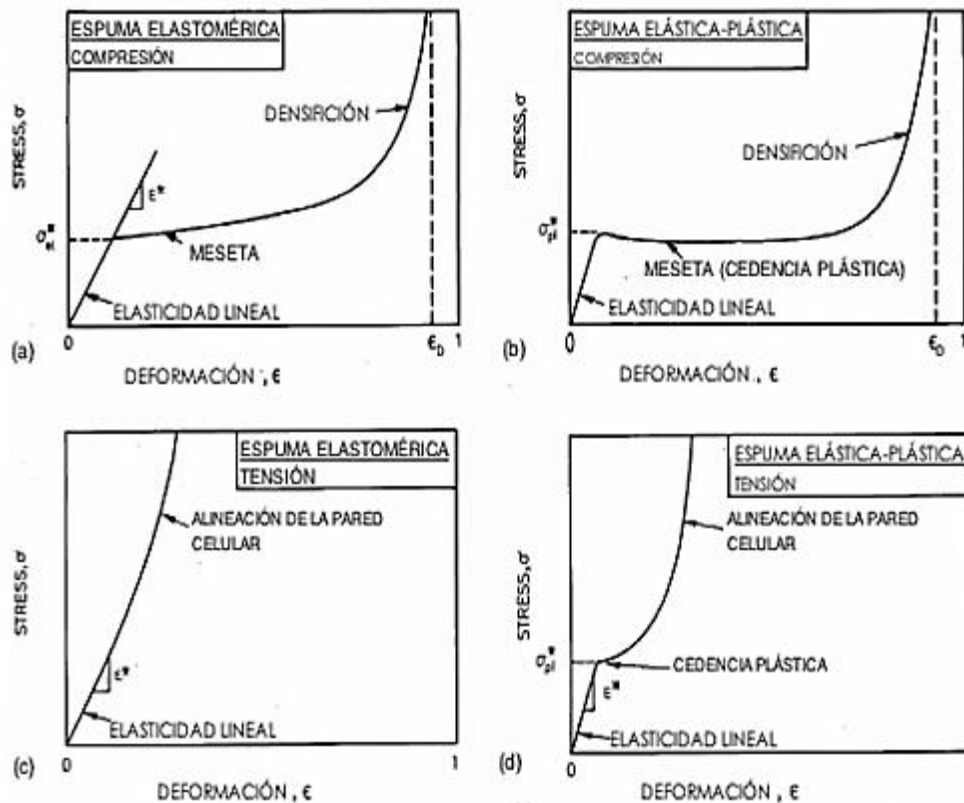


Figura 12.- Curvas de esfuerzo-deformación para: (a) espuma elastomérica bajo compresión, (b) espuma elástica-plástica bajo compresión, (c) espuma elastomérica bajo tensión, (d) espuma elástica-plástica sujeta a tensión [8].



1.3.2 Antecedentes de espumas metálicas

De las primeras evidencias reportadas en la literatura de las espumas metálicas y de las cuales se tiene conocimiento, fue la de Meller en 1923 [34]. El espumado de metales ligeros (Aluminio o aleaciones de aluminio) surgió por medio de la inyección de un gas inerte o por uso de un agente de soplado (ejemplo: carbonato o bicarbonato). Pero, fue hasta 1948, el primer registro de patente de las espumas metálicas, por Benjamin Sosnick [27], que fundió una mezcla de aluminio y mercurio en una cámara de alta presión. Cuando la presión era liberada a la temperatura de fusión del aluminio, el mercurio se evaporaba y se formaba la espuma metálica. Su método aprovechó el disponer de fases intermedias con diferentes puntos de fusión y de ebullición para formar un sólido lleno de poros cerrados. Los usos sugeridos para este nuevo producto aprovechaban las mejoras de la resistencia al impacto de la espuma, así como las propiedades de absorción de calor y sonido. El proceso era bastante costoso y sólo produjo cantidades pequeñas de una espuma bastante irregular; quizás, por eso, no tuvo un desarrollo posterior [35-38].

En 1950 nuevas técnicas fueron desarrolladas, pero todavía era muy difícil controlar la estructura celular de la espuma, por lo que Elliott [39-40] trajo la idea de añadir TiH_2 y ZrH_2 como agente de soplado o agente espumante para las aleaciones de aluminio fundido y así producir espumas metálicas [39-40]. En 1958 se obtuvieron las primeras espumas metálicas con poro abierto [52]. Estas espumas se obtuvieron vertiendo sobre aluminio fundido partículas de sal, que una vez disueltas, daban lugar a una estructura de espuma con poros abiertos más fiable que el método de Sosnick, pero se apreció más como curiosidad científica que como material tecnológico.

En 1959, United Aircraft Corporation desarrolló la patente de un método para hacer espumas, en el cual polvo metálico era mezclado con un



producto formador de gas por descomposición a alta temperatura [53]. Esta mezcla de polvos era compactada, extruida y enfriada, para obtener un metal sólido que contenía un agente en polvo espumante. Cuando este sólido se calentaba a la temperatura de fusión del metal, el agente espumante se descomponía para soltar gas en el metal fundido, creando una espuma metálica. No obstante, enfriar la espuma era un problema, utilizándose agua fría o caliente, volviéndose un desafío la producción de espumas fiables. En 1960, el agente de soplado fue mezclado con polvos metálicos, en lugar de metal fundido, con el fin de producir la espuma metálica. Esto fue realizado por Pashak en 1960 [41].

En 1963 Hardy y Peisker [54], patentaron un método en el cual agregaban los agentes espumantes directamente al metal semi-fundido mejorando la estructura (en el caso de aluminio fundido también agregaron silicio, para aumentar su viscosidad y encapsular el gas). Esto llevó a una disminución en los costos de producción en comparación a la compactación de polvo. Las espumas metálicas obtenidas a partir de metal fundido han centrado el principal interés comercial. Varios centros de investigación y empresas han trabajado en métodos alternativos para producir espumas y han desarrollado con éxito varios procesos basados en la infiltración, deposición, y otros sistemas, con una gama amplia de costos y calidad de espumas.

También una mezcla de metal (Al o Mg), Mg/Cu y polvos de carbonato, se utilizaron como material de partida. La mezcla fue posteriormente extruida y tratada térmicamente para producir la espuma. Más tarde el proceso fue desarrollado por Allen *et al.* [42]. Ellos usaron ZrH_2 , TiH_2 y $CaCO_3$ como agente de soplado. Al lado de metales como Al, Mg o aleaciones, otros metales, por ejemplo la aleación de Pb-Zn fueron espumados por Niebylski *et al.* [43] Se mostró que la agitación durante la adición del agente de



soplado dio como resultado una estructura más uniforme. El pre-tratamiento de agente de soplado se introdujo por la velocidad en 1976 [44]. Patten mostró una forma alternativa para la producción de la espuma, atrapando gas durante el calentamiento del metal y posteriormente por encima del punto de fusión del material. Manteniendo el metal por encima de su punto de fusión permite al gas que se encuentra atrapado, expandirse y que la espuma se produzca [45].

El primer artículo revisado de espumas metálicas y frecuentemente citado es el publicado por Davies *et al.* en 1983 [46]. Este artículo resume los primeros años de desarrollo en la investigación de espumas metálicas. En la historia temprana de la producción de espumas metálicas, un pequeño número de artículos científicos fueron publicados. La mayoría de las citas fueron hechas por Davies *et al.*, de acuerdo a sus patentes. Una segunda etapa de actividad se inició a finales de 1980 con el despegue industrial y aumento gradual del interés científico. En 1987, Akiyama de Shinko Wire Company (Japón), desarrolló un proceso de producción económico para las espumas metálicas [47]. La adición de Ca y TiH_2 combinado(s) con aluminio fundido por agitación, demostró ser un modo de producción más rápido. Este proceso se comercializó de forma rápida con el nombre comercial "ALPORAS". La espuma por inyección de gas fue descubierta en 1990 por Alcan Internacional en Montreal (Canadá). La introducción de gas en un compuesto metálico (que contiene partículas de cerámica) genera espuma en la superficie de la masa fundida. La producción basada en metal y polvos como agente de soplado de material de partida, fue realizada en el Instituto Fraunhofer de Bremen (Alemania) por Baumeister. A este proceso se conoce hoy en día, como ruta de metalurgia de polvos o PM de la producción de espumas metálicas. [48,49].



En el año 2000, se propuso una técnica de procesamiento llamada FORMGRIP que combina algunas de las ventajas del fundido y PM [50]. Se trata de la preparación de un material precursor por la dispersión de gas, del calentamiento subsiguiente de estos resultan en precursores de espumas. Un nuevo enfoque de inyección de gas que conduce a espumas con una excelente uniformidad de tamaños de celda se desarrolló en Kleinreichenbach (HKB), (Austria) [51].

De esto podemos decir que, durante la últimas cinco décadas se han puesto una serie de métodos de obtención para espumas metálicas, en especial entre los años 1980- 1990 se desarrollaron de manera particular métodos por ruta líquida y sólida [57].

Actualmente, se puede disponer de varias técnicas para la obtención de metales celulares en general, así como de espumas metálicas en particular. Algunos de estas técnicas se encuentran aún en la última etapa de desarrollo y algunas de las mismas suelen ser similares a las técnicas empleadas para el espumado de estructuras poliméricas, mientras que otras han sido especialmente diseñadas para el aprovechamiento de determinadas características metálicas.



1.3.3 Métodos de fabricación de las espumas metálicas

Las espumas metálicas pueden ser obtenidas a partir de un metal puro o de una aleación y formar una estructura de poros abiertos o de poros cerrados. Los métodos de fabricación de las espumas metálicas se pueden clasificar en función al estado físico en el que el metal es procesado. Por ello, se definen en cuatro familias de procesos diferentes como se enuncian a continuación (ver Figura 13) [6, 21, 38, 55, 57, 69-71]:

- A partir de metal líquido.
- A partir de una solución de iones de metal.
- A partir de metal sólido en forma de polvo.
- A partir de vapor de metal o compuestos metálicos gaseosos.

Debido a, que existe una gran variedad de métodos para obtener las espumas metálicas, en este trabajo se mencionarán única y brevemente algunos de los métodos basados en la ruta sólida, ya que han avanzado últimamente en lo que ha innovación y optimización se refiere. Y en especial, el de la metalurgia de polvos, por ser uno de los métodos existentes para la fabricación de metales celulares, el cual se ha ido posicionando como uno de los de mayor investigación y evolución, debido a los grandes beneficios otorgados al utilizarlo y proporcionar las facilidades para producir de forma estable espumas metálicas a nivel industrial [6, 21, 38, 55-57, 69- 71].

En este método, el polvo metálico permanece en estado sólido durante todo el proceso. Posteriormente, se le da un tratamiento térmico conocido como sinterización. Los productos presentan, generalmente, porosidades esféricas y abiertas con partículas metálicas interconectadas mediante la formación de cuellos producidos durante el proceso de sinterización [6, 21, 38, 55-57, 69- 71].



Figura 13.- Métodos de fabricación de espumas metálicas [57].



1.3.4 Fabricación de espumas metálicas por ruta sólida

1.3.4.1 Sinterización de esferas metálicas huecas

Se pueden conseguir estructuras altamente porosas empleando esferas huecas individuales, las cuales, se unen sólo por efectos difusivos o son sometidas a procesos de unión, simplemente, llenando los intersticios con polvos metálicos o suspensiones compuestas por metal y aglomerantes que, posteriormente, son sinterizados. Por este método se han conformado esferas de cobre, níquel, acero y titanio. Y pueden ser producidas por varias rutas: por combinación química o deposición eléctrica del metal en esferas de polímero que es removido en un paso posterior, o por el recubrimiento de esferas de polímero (poliestireno) con una suspensión de metal –aglutinante, eliminando el poli estireno y obteniendo cáscaras de metal. Una de las ventajas de las estructuras de esferas huecas es que el tamaño de poros no se distribuye de forma aleatoria, por lo tanto las propiedades físicas y mecánicas de las estructuras resultantes pueden ser más predecibles, que la de las espumas con tamaño de poro aleatorio [5, 21,69-72].

1.3.4.2 Técnica de gas atrapado

Las ventajas que se adquieren al utilizar esta técnica son: los materiales porosos no requieren de material de sacrificio y que el metal jamás llega a ser fundido. Es así, que los polvos metálicos junto con un precursor son comprimidos para crear un material denso, en esta etapa, el gas es atrapado dentro del material compacto. Posteriormente, el material precursor es calentado, produciendo una expansión en el metal, debido a la presión interna generada por el gas atrapado, donde la expansión toma lugar en estado sólido. Este método es utilizado para producir estructuras porosas de titanio, empleadas en la fabricación de componentes para el Boeing [69, 74, 75].



1.3.4.3 Esponjas por lechada

A partir de una suspensión de polvos metálicos, agentes espumantes y aditivos, se pueden producir espumas metálicas por esta técnica. Para llevar a cabo el proceso, la suspensión es mezclada y colocada dentro de un molde, el cual es calentado. La influencia de aditivos y agentes espumantes aumentan la viscosidad y producen la expansión del gas generado. Para el proceso es necesario tener un buen control y preservar la expansión de la suspensión, pues es necesario para posteriormente poder secar y sinterizar. El producto final serán unas espumas metálicas con muy buenas propiedades mecánicas [69, 76, 77].

Gracias a este procedimiento se pueden producir espumas, a partir de polvos de Al usando ácido ortofosfórico H_3PO_4 con hidróxido de $Al(OH)_3$ o ácido clorhídrico (HCl), el cual sirve como agente de expansión [76], logrando así densidades relativas por debajo del 7%, aunque se logran esfuerzos mecánicos deficientes [77], causando frecuentemente la fractura en el material. Las “lechadas” (slurries) son empleadas como una manera alterna para conseguir espumas metálicas de poro abierto. En este caso, espumas poliméricas de poro abierto son agregadas dentro de una suspensión que contiene una mezcla polvos de plata y óxido de plata [78], la espuma se recubre para posteriormente ser secada y calentada sobre una temperatura donde el polímero se quema y sale, de igual manera, las partículas de polvos metálicos comienzan a sinterizar de forma conjunta, logrando obtener un material con estructura celular rígida [69, 76-78].

1.3.3.4 Sinterización de polvos o fibras metálicas

Este procedimiento se basa en la metalurgia de polvos, sirve para obtener materiales porosos y consiste en una serie de pasos como: la preparación de la fracción en peso de los polvos, la mezcla de los polvos, la compactación o moldeo y las sinterización. Además de hacer uso de



polvos metálicos, también es posible utilizar de fibras resistentes a la corrosión y a la temperatura, elaboradas en aceros inoxidable, aleaciones de titanio y aleaciones base níquel [5], Para esta técnica la compactación axial es llevada a cabo en un dado o por rolado antes de la sinterización, lo cual aumenta la resistencia del compacto en verde, debido a la unión en frío de partículas que están en contacto. Posteriormente, en la etapa de sinterización se incrementa aún más la densidad y la resistencia, produciendo piezas con una porosidad fina [5, 70, 78-80].

1.3.4.5 Reacción de sinterización.

Para este procedimiento se toman en cuenta los principios de sinterización y son empleados a sistemas de aleaciones metálicas con diferentes coeficientes de difusión entre sus componentes, logrando que existan reacciones de sinterizado, *in situ*. Aleaciones de Ti + Al, Fe + Al o Ti + Si, son empleadas para la producir estructuras porosas [61, 98, 106].

1.3.4.6 Uso de material de sacrificio

Las espumas metálicas se pueden conseguir usando polvo metálico y un material de sacrificio como formador de poro (partículas, granos o esferas huecas de cerámicos o polímero, sal o incluso metales), el cual, es removido durante el proceso [79-83]. Los polvos metálicos llenan los espacios de una preforma y se pueden compactar a temperatura ambiente o si los materiales de sacrificio resisten el calor, los polvos pueden ser compactados a temperaturas elevadas con el fin de mejorar la unión mecánica entre partículas y empezar el proceso de sinterización. En ambos casos, se obtienen compositos que consisten de una matriz metálica con gránulos del material de la preforma. Para los casos cuando el contenido de metal es bajo, es posible remover el material de sacrificio por completo en un proceso posterior, debido a que la estructura formada por el material de soporte está interconectada. Esto se puede realizar mediante



tratamiento térmico, lixiviación o un disolvente acuoso y es atractivo debido a los bajos costos de producción, el fácil manejo de materiales y distribución uniforme de tamaño [79-83].

Y, dado que en el presente trabajo se plantea el uso de la metalurgia de polvos por medio del método PDS para obtener las espumas de magnesio, a continuación, se mencionará, qué es este método y algunos de los trabajos existentes en la literatura científica.

Este método de producción de materiales porosos, nombrado como Proceso de Sinterización y Disolución (SDP, por sus siglas en Inglés) desarrollado en la Universidad de Liverpool por los investigadores Zhao y Sun [53], los cuales, emplearon éste método para fabricar espumas metálicas con poro abierto y con bajos costos en producción. El proceso hasta la fecha es utilizado para obtener, principalmente, espumas de Al y al ser una de las tantas variantes de la metalurgia de polvos trae consigo los beneficios como bajos costos de producción, una buena uniformidad en las piezas y un buen control de porosidad [53, 57, 61-65, 83]. Dicho proceso, propuesto por Zhao *et al.* [53], consiste en una serie de cuatro pasos que son: el mezclado de los polvos, la compactación de la mezcla para obtener una muestra en verde, la sinterización del compuesto en verde y finalmente la disolución (ver Figura 14). Cabe mencionar que, dependiendo de la materia empleada, tanto el paso de sinterización y disolución pueden ser utilizados en el orden conveniente para el poder llevar a cabo el proceso.

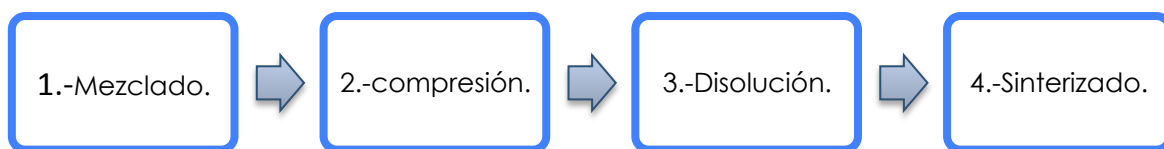


Figura 14.- Pasos del proceso de disolución y sinterización.



Para llevar a cabo el proceso Zhao *et al.* emplearon mezclas de polvos de aluminio ($450 \mu\text{m}$) con NaCl ($300\text{-}1000 \mu\text{m}$) donde el Al tiene 20-75 % en peso. Una vez mezclados los polvos del metal con los de NaCl, compactaron a 200 MPa las mezclas, obteniendo una muestra en verde, la cual pasó posteriormente a ser sinterizada a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cloruro de sodio ($T_f \text{ NaCl} = 801 \text{ }^\circ\text{C}$) y cercana o igual a la temperatura de fusión del metal ($T_s = 610 \text{ a } 660 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego, procedió a la disolución del NaCl en agua, donde se agitó durante 45 min a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ esto con el fin de eliminar el material de sacrificio (NaCl) y para obtener una esponja de aluminio. Gracias al proceso de sinterización y disolución se pueden obtener componentes de una porosidad entre un 40 y un 85 %, además de tener un amplio potencial de aplicación industrial. En la Figura 15 se puede ver el esquema del proceso [53, 57, 61-65, 83].

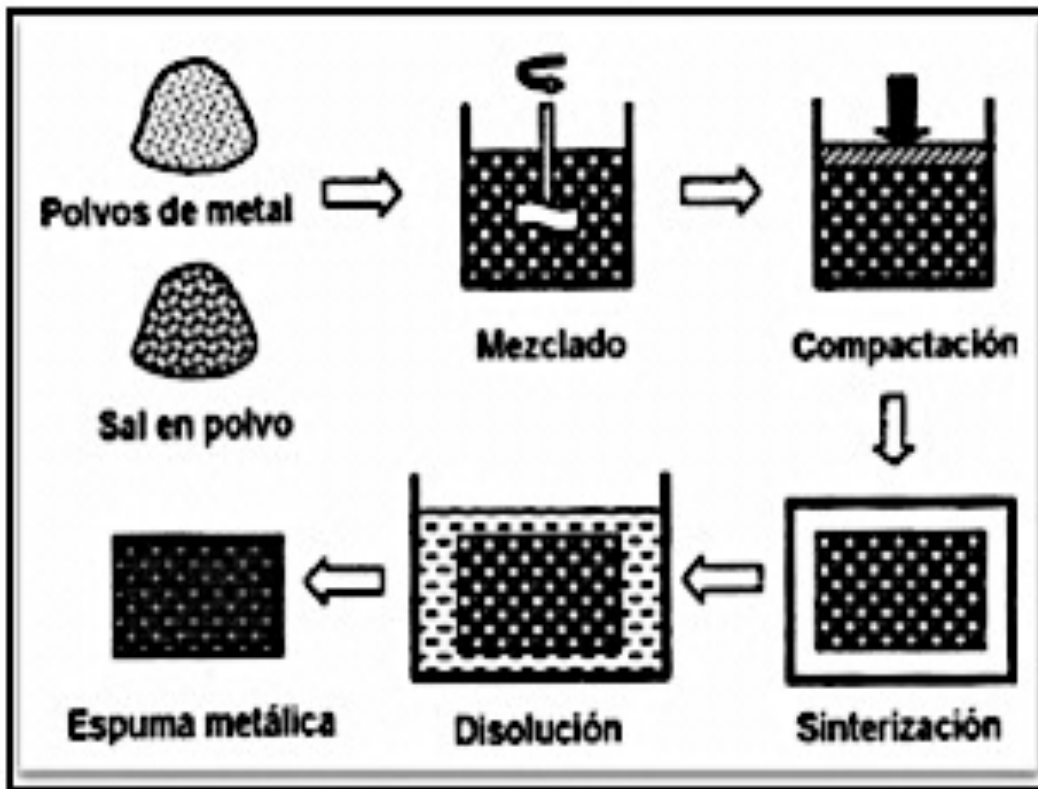


Figura 15.- Proceso de disolución y sinterización [53].



Por su parte, D. X. Sun y Yuyuan Zhao [62] publicaron que para optimizar la aglomeración de partículas de aluminio durante la etapa del sinterizado se puede implementar el uso del magnesio, el cual ayuda a reducir la presencia de óxidos de aluminio. Para lo cual, emplearon aluminio como material matriz (100-400 μm), polvo de Mg (200-500 μm) y NaCl comercial (150-3000 μm). Lo primero que hicieron fue estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de sinterización de las muestras, para lo cual, mezclaron Al con NaCl en proporciones de 20-70 % en peso. Posteriormente, analizaron el efecto producido con la adición de Mg sobre las muestras, en proporciones de 0-0.6 % en peso mezclado con Al y después mezclaron con NaCl con una proporción de 70 % en peso. Para estudiar el efecto producido a diferentes tamaños de poro dividieron NaCl en 6 grupos 150-250, 340-420, 500-600, 710-800, 1200-1500 y 2400- 3000 μm . Las diferentes mezclas fueron compactadas a 200 MPa mediante una prensa hidráulica, la sinterización la realizaron de 600-650 $^{\circ}\text{C}$, variando el tiempo de 2-10 h. Al final, las muestras se colocaron en agua, la cual, fue agitada durante el procedimiento a 95 $^{\circ}\text{C}$, con un rango de tiempo de 2.5-6 h, con el fin de disolver por completo NaCl. Además ellos reportaron que cuando la temperatura de sinterización o la densidad relativa disminuye, se incrementa el tiempo de sinterizado óptimo. También mencionaron que la adición de magnesio al compacto, ayuda en la etapa de la sinterización incrementando la capacidad de absorber energía de la espuma por encima del 50 % en peso. Por último para cualquier espuma de Al la adsorción de energía en condiciones estáticas es mucho mayor que en condiciones dinámicas [62].

Sin embargo, existen trabajos en donde se indica que las espumas de aluminio obtenidas por el método PDS, poseen propiedades mecánicas bajas, lo cual, puede ser debido a, la forma cúbica que presentan los cristales de NaCl empleados. Para aminorar dicho efecto, en su lugar, se



ha hecho uso de partículas esféricas de carbamida o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), la cual, puede ser retirada con antelación a la etapa de sinterización y, cualquier producto remanente puede ser eliminado durante dicha etapa para evitar que se formen productos frágiles [63-64, 85]. Este método ha sido trabajado bastante por Jiang Bin, Wang Zejun and Zhao Naiqin [63-64], quienes obtuvieron esponjas con porosidades entre 50 y 80 % y determinaron que, dependiendo de la distribución de las partículas esféricas de carbamida, se podía controlar más fácilmente la morfología de los poros en la espuma. De igual manera demostraron que las espumas que muestran una forma esférica en sus poros presentan altos valores de esfuerzo a la compresión en comparación con otras formas de poros. Dichas espumas las produjeron a partir de la mezcla de partículas de Al (50 μm) con partículas de carbamida (1mm), la relación entre ambas lo calcularon para lograr obtener una porosidad final del 70%, posteriormente compactaron la mezcla en una prensa a 400 MPa, después removieron la carbamida colocando las muestras en agua a 60 °C por 5 hrs. La sinterización la llevaron a cabo en un horno a vacío ($p=10^{-4}\text{MPa}$) por una hora y variaron la temperatura de sinterización de 200- 570 °C. Las pruebas a compresión fueron realizadas a una velocidad de 3mm/min y las dimensiones de las muestras era de 20mm de diámetro por 20 mm de alto. Los resultados mostraron que dependiendo de la distribución y forma de la carbamida, la morfología de los poros es fácilmente controlable, y que al incrementar la temperatura de sinterización se mejora la unión entre las partículas de Al, de igual manera al controlar la atmosfera de sinterizado lograron obtener valores altos de esfuerzo a la compresión [61-65, 85, 86, 100].

En este punto, es importante señalar que, en la actualidad, debido a la dificultad de trabajar con polvos de Mg sólo unos pocos documentos se han reportado de la producción exitosa las espumas de Mg a través de los



métodos de metalurgia de polvos, ya que el magnesio tiene una alta reactividad con el aire. Además, sobre la superficie del magnesio se forma una capa de óxido estable, la cual, inhibe el proceso de sinterización y a eso hay que agregar que, ha tamaños muy pequeños el magnesio se vuelve pirofórico [87-88, 111-114].

Es así que C. E. Wen *et al.* [87] elaboraron espumas de Ti y Mg por metalurgia de polvos y cuya finalidad era emplearlos como sustitutos del hueso, los materiales empleados fueron polvos de Ti ($\geq 99.9\%$ de pureza, polvo de tamaño $\leq 45 \mu\text{m}$) y polvos de magnesio (pureza: $\geq 99.9\%$, tamaño de polvo $\leq 180 \mu\text{m}$). Partículas de NH_4HCO_3 y partículas de carbamida fueron usadas como material de sacrificio. Las partículas espaciadoras (material de sacrificio) tenían un rango de 200-600 μm y una pureza de 99%. Los polvos fueron mezclados en un mortero de ágata y prensados uniaxialmente a una presión de 100 MPa para obtener el compacto en verde. Después los compactos en verde fueron tratados térmicamente para eliminar las partículas espaciadoras y sinterizar las espumas de Ti y Mg. El tratamiento térmico fue llevado a cabo en dos etapas a 200 °C por cuatro horas y a 1200 °C por dos horas para las espumas de Ti y a 200 °C y 500 °C por dos horas para las de Mg, respectivamente. La porosidad de las espumas de Ti fue de 78% y la de Mg del 50%. Mediante microscopía electrónica de barrido pudieron determinar que el tamaño de los poros (200-500 μm) es el adecuado para aplicaciones en implante. Es decir, que la elección adecuada en el tamaño de poro puede mejorar significativamente la integración del implante con tejido natural. La resistencia a la compresión fue de 35 MPa y el módulo de Young de 5.3 GPa para las espumas de Ti y la resistencia a la compresión es de 2.33 MPa y el módulo de Young es de 0.35 GPa para las espumas de Mg [87]. Además, C. E. Wen *et al.* desarrollaron magnesio poroso con un módulo de Young y resistencia cercanos a los del hueso natural. Las propiedades



mecánicas del material de magnesio poroso, cuyo rango de porosidad varía de 35-55% y con un tamaño de poro de cerca de 70-400 μm fueron investigadas por pruebas de compresión, enfocadas al efecto de la porosidad y del tamaño del poro en el módulo de Young y la resistencia. Los polvos de magnesio (pureza: $\geq 99.9\%$, tamaño de polvo $\leq 180 \mu\text{m}$) fueron usados como material de inicio y partículas de carbamida ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) de cuatro diferentes tamaños (45-100; 100-200; 200-300; 300-500 μm) fueron elegidas como material de sacrificio. El método de fabricación para producir los materiales porosos de magnesio fue el empleado en su estudio anterior, es decir por metalurgia de polvos. Los polvos de carbamida y magnesio fueron mezclados en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de los polvos fue prensada de forma uniaxial a una presión de 100 MPa para formar el compacto en verde. Después los compactos fueron tratados térmicamente a 773 K (500 °C) por dos horas. El resultado de esto fueron, especímenes de magnesio fabricados con una porosidad de 35-55% (tamaño de poro aproximadamente de 250 μm) y tamaño medio de poro de 73, 168, 251, 412 μm (porosidad de 45%). Utilizaron microscopía electrónica de barrido equipado con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) para caracterizar el magnesio poroso. Las micrografías obtenidas por MEB mostraron que la porosidad del espécimen analizado fue de 45% y un tamaño de poro de 168 μm . El magnesio poroso obtenido fue de células abiertas, cuyos poros se encontraban aislados y algunos interconectados. El número de poros aislados aumentó con disminución de la porosidad. Dada su experimentación y las propiedades mecánicas analizadas al magnesio poroso obtenido, concluyeron que el módulo de Young y el pico de la tensión de las muestras, aumenta con la disminución de la porosidad y el tamaño de poro, y que el magnesio poroso es uno de los materiales prometedores para la regeneración de tejido duro [88].

1.3.5 Clasificación de espumas metálicas

Las espumas metálicas contienen poros (cavidades, canales, intersticios) que generalmente son más profundos que anchos. Y como sólido celular tridimensional las espumas metálicas pueden ser clasificadas de manera muy general, de acuerdo a su porosidad en dos tipos (ver Figura 16)[1-5, 20-33]:

- 1) **Poros cerrados.**- son aquellos cuyos poros no presentan dicha interconexión, por lo tanto, se encuentran aislados (Figura 16 a)).
- 2) **Poros abiertos.**- son aquellos que cuentan con comunicación entre ellos y se conectan a la parte exterior del material (Figura 16 b)).
 - i. **Poros penetrantes** son un tipo de poros abiertos, los cuales tienen al menos dos aberturas situadas en dos lados de un material poroso.

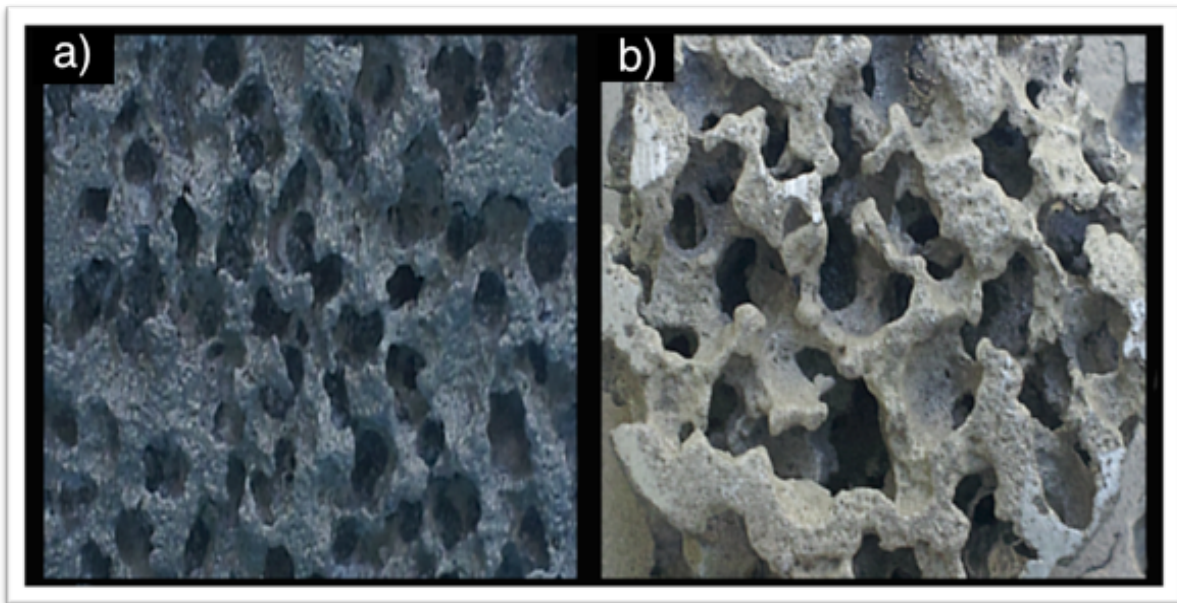


Figura 16.- a) espuma de poros o celdas cerradas, b) espuma de poros o celdas abiertas ["elaboración propia"].



De acuerdo a lo anterior, el tipo de interconexión entre poros es de suma importancia, ya que está relacionado ampliamente con las propiedades finales del material. Por ello, es posible clasificar a las espumas metálicas, de acuerdo con las propiedades que influyen sobre la porosidad, ya sea abierta o cerrada.

Por tanto, las propiedades que se relacionan con un material de porosidad cerrada son la densidad, la conductividad térmica y la resistencia mecánica. Estos materiales poseen valores más altos en módulo de Young, resistencia máxima y adsorción de energía al impacto, por lo que comúnmente son usadas en aplicaciones estructurales. Además, el introducir poros abiertos en un material (producir materiales de poros abiertos) cambia las propiedades del material, por lo que aumentar de la porosidad disminuye la resistencia mecánica. Sin embargo, se promueve una disminución de la densidad y el incremento en el área superficial [1-5, 20-33].

Por otra parte, las espumas metálicas son parecidas a cualquier otra espuma (en relación a las que se forman en bebidas y alimentos y a las fabricadas de polímeros), ya que la mayor parte de su estructura, típicamente entre el 40 y 95% de la misma, está formada por poros que pueden estar conectados entre sí o separadas. A diferencia de las espumas poliméricas, son rígidas [1-5, 20-33].

Aunque el interés en estos materiales es cada vez mayor, existe cierta confusión sobre el término "espuma metálica", que se utiliza a menudo de una manera general para describir materiales que no son espumas en el sentido más estricto, es por esta razón que Banhart propuso la clasificación que se muestra en la figura 17.

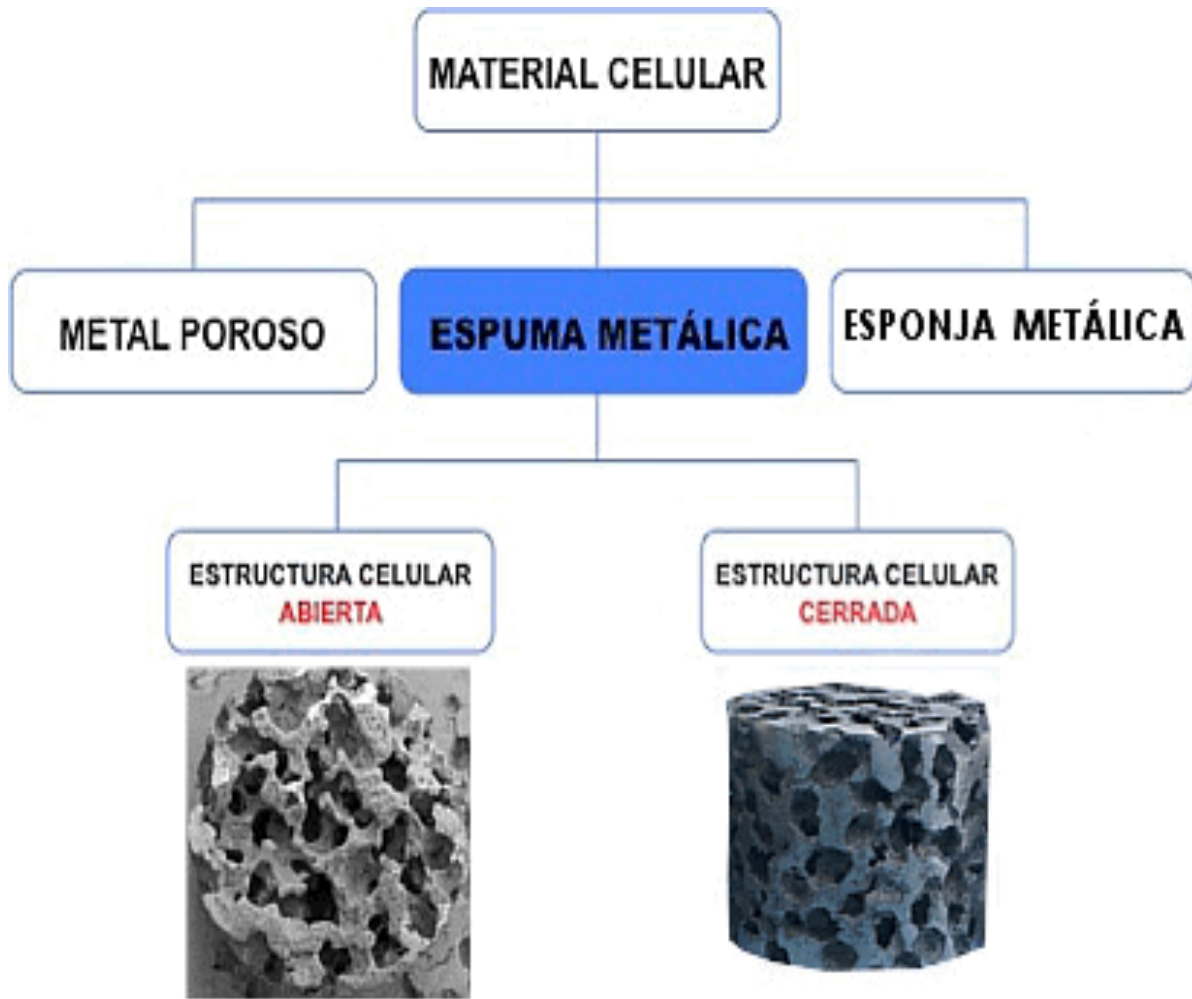


Figura 17.-Clasificación de los materiales celulares o porosos [1-5, 20-33].



1.3.6 Espumas metálicas más utilizadas

Las espumas metálicas, como ya mencionamos anteriormente, son una clase especial de los sólidos celulares, las cuales se caracterizan por contener propiedades muy específicas, debido a que conjuntan las propiedades exclusivas de un material metálico con las derivadas de un material poroso, razón por la cual han adquirido un especial interés para la investigación científica y aplicada durante los últimos años [20-33].

Actualmente, de todas las espumas disponibles, las más utilizadas son las de aluminio y titanio, debido a sus características y usos [26, 97]. En el caso de las estructuras porosas de magnesio, han ido adquiriendo un mayor interés y uso gracias a los nuevos procesos de producción, con los cuales, se puede lograr un mejor control de su reactividad [89]. Y, dado que las espumas de aluminio, titanio y últimamente las de magnesio, son las más utilizadas, a continuación se mencionarán brevemente algunas de sus características y usos.

1.3.6.1 Espumas de aluminio

Dada la buena resistencia a la corrosión, el punto de fusión relativamente bajo, una baja densidad, alta rigidez, son propiedades que favorecen a las espumas de aluminio para que sean fáciles de manipular y compitan con los materiales compuestos, además, estas propiedades son la razón, por la cual, la mayor parte de las investigaciones de espumas metálicas se han centrado en la producción de las de aluminio [26, 51-57]. Además, los poros de las espumas de aluminio suelen ser generalmente esféricos, cerrados y tienden a ocupar del 50-90 % de todo el volumen de la espuma, así, su densidad es de 0,4-0,8 gr/cm³, la cual influye fuertemente en sus propiedades mecánicas y físicas [26,51-57]. Las espumas de aluminio suelen dividirse en dos tipos de estructuras, de poro cerrado y abierto, en la Figura 18 se muestran los ejemplos: [20-33,51-57].

- Poros cerrados: se identifican por tener una gran rigidez, gran aislamiento acústico, etc. (Figura 18 a)).
- Poros abiertos: Las espumas de aluminio de poros abiertos tienen propiedades térmicas especiales, ya que ayudan en la disipación del calor, además pueden ser aplicadas en filtros, catalizadores, etc. (Figura 18 b)).

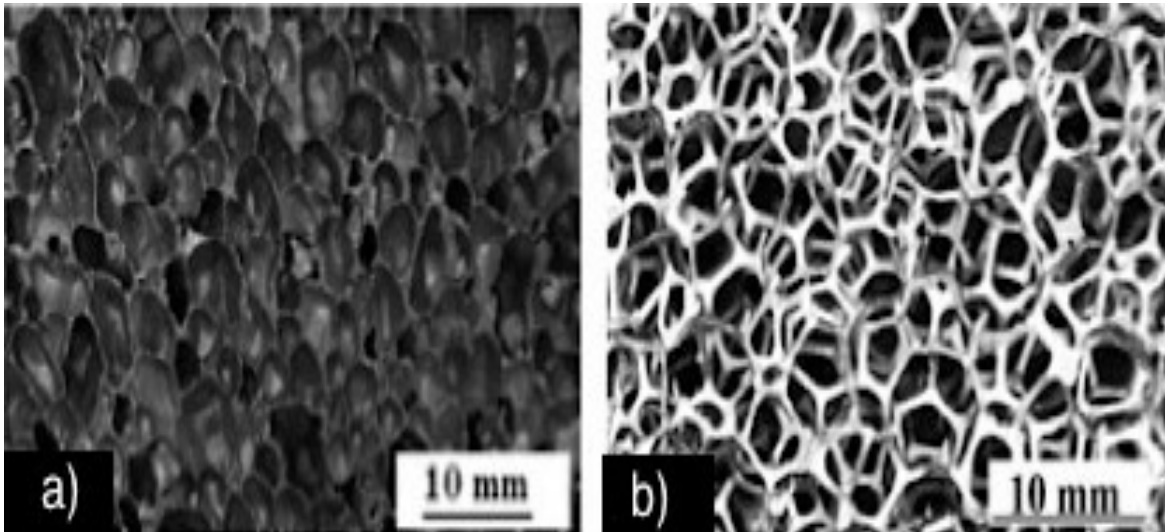


Figura 18.- Espumas de poro cerrado y abierto de aluminio [26].

1.3.6.3 Espumas de titanio

El titanio es un metal de gran importancia, el cual presenta unas muy buenas propiedades mecánicas teniendo en cuenta su excelente ventaja de baja densidad-compensando la resistencia y la rigidez, además tiene una alta resistencia química. Así, las espumas a base de titanio tienen muchas aplicaciones potenciales [97]. Gracias a su estructura, en forma de sándwich generalmente, es empleada en vehículos submarinos, en aplicaciones estructurales, la industria aeroespacial, además la espuma también puede ser un material para usar el titanio sólido en los implantes ortopédicos [97-99].



1.3.6.2 Espumas de magnesio

La baja densidad de sólidos celulares aparece ampliamente en la naturaleza. En la actualidad, los sólidos celulares son fabricados a gran escala por el hombre, al tratar de imitar esta característica. Así, de todas las espumas metálicas existentes, las espumas de aluminio son las más empleadas debido a su peso ligero [26, 89, 97, 107]. Pero, el utilizar magnesio en lugar de aluminio puede hacer espumas aún más ligeras, debido a su baja densidad: $1,74 \text{ g cm}^{-3}$ en comparación a $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ para el aluminio. Además, para una densidad dada, las espumas de magnesio muestran una mayor resistencia que las espumas de aluminio [89]. Por lo tanto, para construcciones livianas las espumas de magnesio tienen un mayor potencial que las espumas de aluminio [26, 89, 97, 107].

Así, las espumas de magnesio son un nuevo tipo de material, cuya porosidad se distribuye al azar dentro de la estructura del magnesio. En comparación con una aleación de magnesio, la espuma magnesio tiene de baja densidad, gran área superficial y buenas características de absorción de energía [87,107]. Se pueden utilizar como materiales estructurales y funcionales. Como material estructural posee características de alta resistencia y peso ligero, además poseen la absorción del sonido, la absorción de energía, aislamiento térmico, amortiguamiento, resistencia al impacto. También tiene un uso potencial en la aviación, aeroespacial, construcción naval, automotriz, campos de la construcción, y muchos tipos de armas y equipos. Por lo tanto, se puede utilizar para la fabricación de los trenes de aterrizaje de naves espaciales, amortiguadores, filtros, silenciadores, electrodos metálicos porosos, cabinas de señales, y así sucesivamente [6, 87, 90, 94, 95].

Por otra parte, microestructuras de poros interconectados en una matriz sólida de magnesio y algunas de sus aleaciones, están siendo utilizadas en



implantes ortopédicos, donde cuyos implantes resultan con una menor densidad y propiedades mecánicas alteradas considerablemente, debido a las propiedades del magnesio, tales como su biocompatibilidad y biodegradabilidad, su resistencia mecánica comparable con la del hueso natural y su peso ligero. El nivel de porosidad de la microestructura puede ser ajustado a la fuerza y el módulo de Young de las partes del cuerpo, y la elección apropiada del tamaño de los poros puede resultar en una mejora significativa de la integración del implante con tejido natural, ya que la introducción de poros grandes pondrá en peligro las propiedades mecánicas del implante, por lo que es inadecuado para aplicaciones con soporte de carga [6, 87, 89, 90, 94, 95]. En la Figura 19 se muestra una micrografía de un material de magnesio con microestructura porosa.

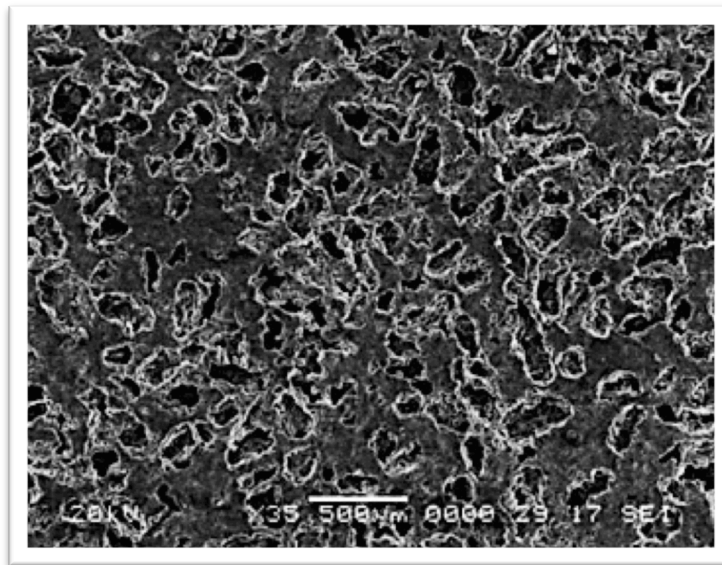


Figura 19.-.Micrografía de un material de magnesio con microestructura poroso [88].

A pesar de tener un gran potencial de aplicación, la producción de espumas de magnesio es relativamente baja a comparación de las de aluminio. Esto es debido principalmente a la alta reactividad del magnesio al exponerse al aire a temperatura ambiente [87, 89, 93, 110-113].



I.3.7 Aplicaciones de las espumas metálicas

Las espumas metálicas son de fundamental importancia en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología, debido al vacío que se presenta en sus dimensiones. Sus aplicaciones van desde suplir huesos humanos (prótesis) hasta componentes de seguridad de automóviles, todo esto gracias a los procesos de obtención y a la combinación de propiedades físicas y mecánicas que poseen han hecho que su campo de aplicación sea en industrias como la automotriz, aeroespacial, náutica, de construcción, civil y médica [6, 9, 10-12, 56, 57].

Por ejemplo, en la industria biomédica se utilizan espumas de Titanio como implantes dentales, ya que el titanio es biocompatible y las propiedades elásticas de la espuma pueden ser adaptadas a la forma del hueso, esto con una apropiada selección de la porosidad [6, 9, 10-12, 56, 57].

Del mismo modo, las espumas magnesio están siendo consideradas como un biomaterial, ya que el magnesio es biocompatible y biodegradable. El nivel de porosidad de la espuma al igual, que la del titanio se puede ajustar con el fin de coincidir con la resistencia del hueso [6, 9, 10-12, 56, 57].

La industria aeroespacial puede cambiar las costosas estructuras llamadas "Honeycomb" por láminas de espumas de aluminio con lo cual puede reducir costos. Una ventaja de los paneles de aluminio es que no están unidos por medio de adhesivos, lo que los hace seguros en el momento de incendios [6, 9, 10-12, 56, 57].

En la industria automotriz, las características y propiedades de las espumas metálicas las hacen de utilidad en la fabricación de vehículos. Debido a su alta capacidad de adsorción de energía, a su alta resistencia al calor y al fuego, a que pueden reciclarse, su buena relación resistencia/peso y



rigidez/peso ayuda a que puedan aplicarse en paragolpes [6, 9, 10-12, 56, 57].

Banhart señala cuatro características importantes que los metales celulares deben cumplir para poder ser adaptados a una aplicación [21]:

1. **Morfología:** ¿Qué tipo de porosidad es necesaria como células abiertas o cerradas, densidad, tamaño de los poros, la forma y fracción de volumen?
2. **Metalurgia:** ¿Es la fundición del metal o la metalurgia de polvos requerida?
3. **Procesamiento:** ¿Existe un proceso para producir el metal celular requerido?
4. **Economía:** ¿Es rentable para la producción de alto volumen?

En general las aplicaciones de las espumas metálicas pueden se pueden clasificar en tres grupos como se muestra en la Figura 20:

1. Funcionalidad.
2. Arte y decoración.
3. Aplicaciones estructurales.



APLICACIÓN DE MATERIALES POROSOS



Figura 20.-Clasificación de las aplicaciones de los materiales porosos [5].



CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como ya se citó, existe una amplia gama de procesos de manufactura, con los cuales, se pueden fabricar las espumas metálicas (mencionados en el capítulo 1)[57]. Sin embargo, en el presente trabajo de investigación, la metodología experimental propuesta, para la producción de espumas de magnesio, se basó en el proceso de disolución y sinterización (apartado 1.3.4.7), ya que al ser una variante de la metalurgia de polvos, podría otorgar una serie de beneficios como el control de la porosidad, además de uniformidad en la producción de las espumas [53, 57, 61-65, 83]. Mediante las técnicas de Microscopia Óptica (MO) y de microscopia electrónica de barrido (MEB) se caracterizó la materia prima utilizada (polvos de magnesio y material de sacrificio), así como las espumas de magnesio obtenidas. Para evaluar el grado de sinterización de las espumas de magnesio se llevó a cabo la prueba de compresión. En este capítulo se presenta el procedimiento experimental para obtener las espumas de magnesio por MP y su evaluación.

El proceso de MP para producir espumas metálicas consiste de cuatro pasos fundamentales, seguidos en el presente trabajo:

1. **Mezclado:** Los polvos metálicos y las partículas esféricas de carbamida se mezclan hasta obtener una mezcla homogénea.
2. **Compactación:** Las mezclas de los polvos metálicos y carbamida se comprimen hasta obtener muestras en verde.
3. **Disolución:** Durante éste paso el material de sacrificio (carbamida) es lixiviado de las muestras en verde.
4. **Sinterizado:** Las partículas metálicas de las muestras en verde se unen al ser sometidas a alta temperatura.



2.1 Selección y análisis de la materia prima

Para producir las espumas de magnesio, de acuerdo al método propuesto, la primera etapa de la investigación consistió en seleccionar y analizar los materiales adecuados para garantizar un buen resultado, los cuales se mencionan a continuación.

2.1.1 Polvos de magnesio

En la producción de las espumas, se emplearon dos tipos de polvo de magnesio (material matriz), donde el primero de ellos fue suministrado por la empresa Alfa Aesar, cuya pureza es del 99,8% y el segundo polvo empleado fue adquirido en la empresa Sigma Aldrich, cuya pureza es del 98%. Los polvos fueron analizados mediante un Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de campo (Jeol JSM 7600F), para observar la morfología, el tamaño y la distribución de las partículas, además, se les realizaron análisis cuantitativos mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) para determinar la composición química y los elementos presentes en el Mg.

2.1.2 Material de sacrificio

Como parte del proceso, fue necesario utilizar un material que sirviera como formador de poros (o material de sacrificio), dentro de la estructura final del material. Así, el material de sacrificio propuesto para la investigación, fue la carbamida o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), debido a su forma esférica, los diferentes tamaños en que puede ser encontrada, por su bajo impacto al medio ambiente, su fácil disolución en agua y bajo precio. La carbamida empleada fue proporcionada por Sigma Aldrich con una pureza de 99%. La carbamida fue sometida a un proceso de cribado para homogenizar el tamaño de las partículas. Así, el tamaño de las partículas empleado fue de 1-2 mm.



Una vez seleccionada y analizada la materia prima a utilizar en la producción de las espumas de magnesio, la segunda etapa de la investigación consistió en aplicar los cuatro pasos del proceso de disolución y sinterización, para cada uno de los polvos de magnesio y su respectiva cantidad de carbamida. El proceso de disolución y sinterización se describe a continuación.

2.2 Proceso de disolución y sinterización (PDS)

2.2.1 Mezcla del polvo de magnesio y carbamida

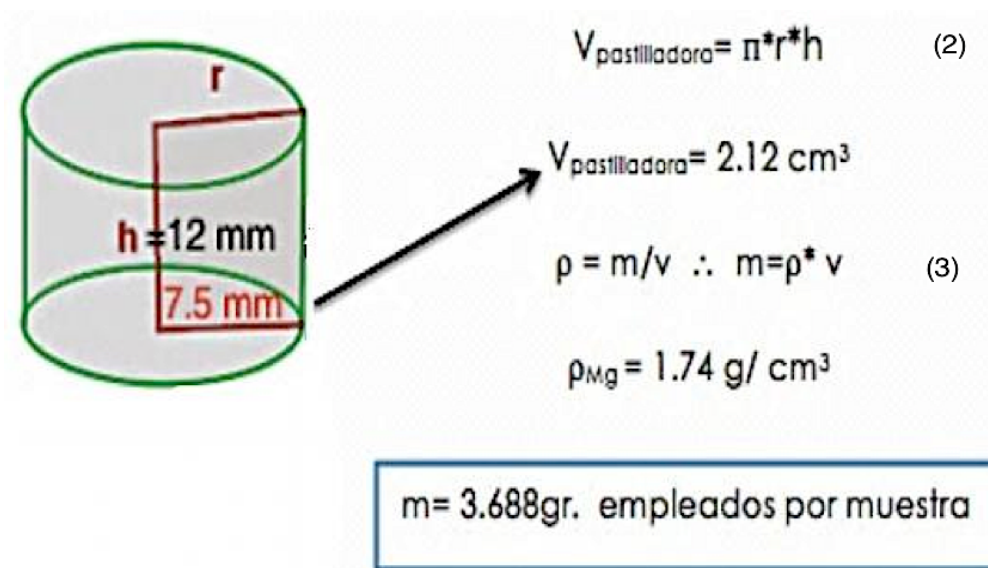
El primer paso del proceso de disolución y sinterización, consistió en la preparación de la mezcla, de cada uno de los polvos de magnesio y la carbamida (1-2 mm), hasta obtener una mezcla homogénea y bien distribuida. Así, para la investigación, fueron seleccionadas las cantidades en % en peso del material formador de poro o sacrificio (carbamida), dentro de un intervalo de 50-60 % (ver Tabla 3).

Tabla 3.- % en peso de las mezclas Mg- carbamida.

# de mezcla	Tipo de material	% en peso	% en volumen
Mezcla 1	Polvo de Magnesio	50%	43
	Carbamida	50%	57
Mezcla 2	Polvo de Magnesio	45%	38
	Carbamida	55%	62
Mezcla 3	Polvo de Magnesio	40%	34
	Carbamida	60%	66



Para determinar la cantidad de materia (en gramos) necesaria a utilizar de cada uno de los componentes de la mezcla, se realizaron una serie de cálculos, los cuales fueron basados en las dimensiones internas de la pastilladora (15 mm de diámetro y 12 mm de altura) utilizada durante el paso de compactación de las mezclas, ver Figura 21.



Donde:

$V_{\text{pastilladora}}$ = Volumen de la pastilladora., ρ = densidad ,

ρ_{Mg} = densidad del magnesio, m = masa , v = volumen

Figura 21.-Cálculos para determinar la cantidad de materia para llenar el volumen de la pastilladora ["elaboración propia"].



De acuerdo con los cálculos anteriores, la cantidad de mezcla (magnesio-carbamida) necesaria para llenar el volumen interno de la pastilladora, fue de 3.68 gramos por muestra. Dicha cantidad fue empleada para cada una de las mezclas hechas durante el proceso de experimentación la investigación.

En la Tabla 4, se muestran las relaciones de la mezcla en % e peso, del magnesio y la carbamida, así como su cantidad en gramos empleada para cada experimento.

Tabla 4.- % en peso y cantidad en gramos de las mezclas magnesio-carbamida.

# de mezcla	Tipo de material	% en peso	Gramos
Mezcla 1	Polvo de Magnesio	50%	1.84
	Carbamida	50%	1.84
Mezcla 2	Polvo de Magnesio	45%	1.656
	Carbamida	55%	2.024
Mezcla 3	Polvo de Magnesio	40%	1.472
	Carbamida	60%	2.208

Para ocupar el volumen de la pastilladora, los polvos de magnesio y la carbamida ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) fueron pesados de acuerdo a las cantidades en gramos mostradas en la tabla 4, para lo que se utilizó una balanza analítica de la marca Ohaus, modelo Pioneer, como se muestra en la Figura 22 a. La mezcla de los polvos se llevó a cabo en un mortero de ágata, como el



que se muestra en la Figura 22 b, durante quince minutos (aproximadamente). Se roció un 2% en volumen de etanol sobre las partículas de carbamida, antes de la etapa del mezclado. El mayor interés en este primer paso del proceso de disolución y sinterización fue obtener una mezcla homogénea y bien distribuida, ya que era necesaria para lograr buenos resultados en la compactación y sinterización, y por tanto, conseguir un compacto sinterizado con una porosidad uniforme [102, 104, 105].

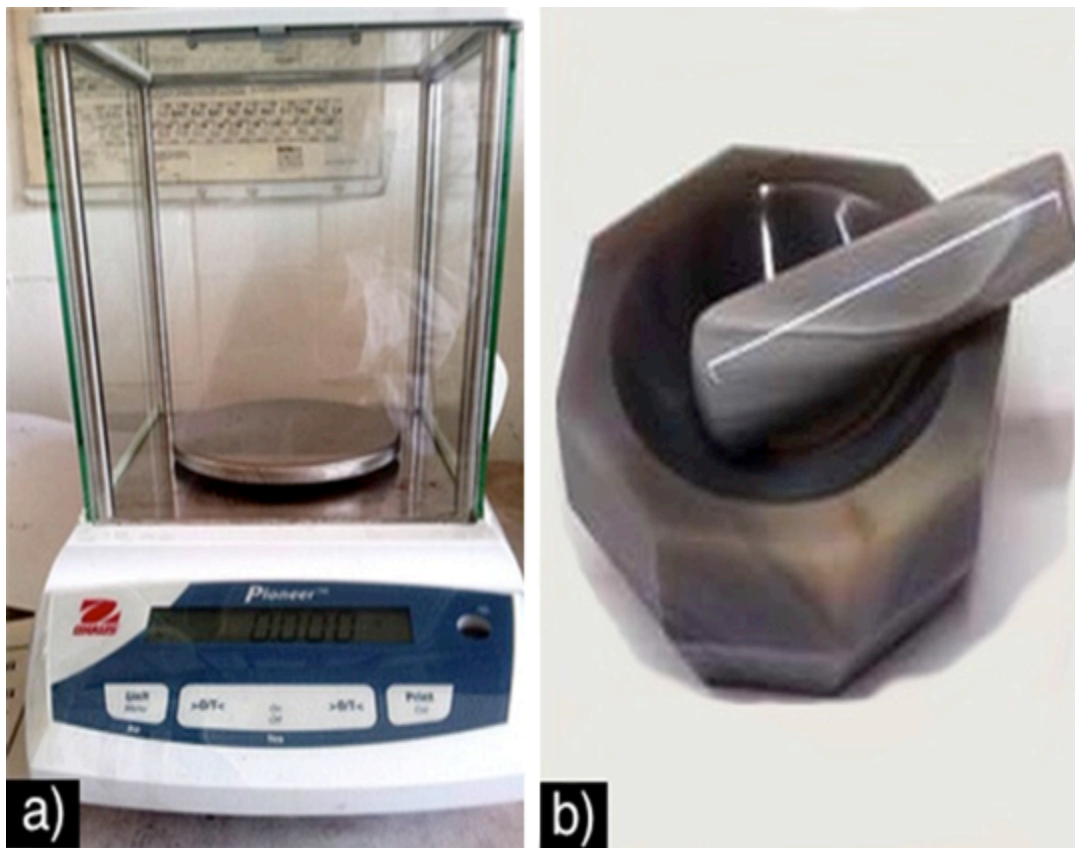


Figura 22.-a) Balanza analítica marca Ohaus, modelo Pioneer, b) mortero de ágata.



2.2.2 Compactación de la mezcla magnesio-carbamida

Una vez obtenidas las mezclas de forma homogénea, bien distribuida y de acuerdo con las proporciones mencionadas en la Tabla 4, éstas fueron colocadas dentro de la pastilladora (mostrada en la Figura 23 a).

Es importante mencionar que la pastilladora (diseñada y utilizada en un trabajo previo a éste [108]) fue realizada en el taller del IIM-UNAM, bajo las especificaciones del ASM Handbook Heat Treating [101], por lo que se seleccionó un acero tipo D2, el cual, fue austenizado a una temperatura de 1023 °C durante 30 min, posteriormente se templó en aceite obteniendo una dureza de 58 RHC. Por último, con el fin de eliminar la posible concentración de esfuerzo y homogenizar la estructura y propiedades de la pastilladora, ésta fue revenida a 450 °C durante 15 min.

Así, el segundo paso del proceso de disolución y sinterización, fue realizado bajo la norma de ASTM B331 [102], por lo que los polvos fueron colocados en frío dentro de la pastilladora y compactados con una prensa hidráulica marca OSYMA (Figura 23 b), a presiones de 278, 446 y 557 MPa durante diez minutos, para conformar una pieza cohesionada (compacto en verde). Para determinar la unión mecánica de los polvos de magnesio, las muestras en verde (piezas cohesionadas) fueron analizadas mediante un microscopio estereoscópico marca OLYMPUS modelo SZX16 (Figura 23 c).

En la Figura 23 se muestran: a) la pastilladora y b) la prensa hidráulica de la marca OSYMA, ambos equipos fueron empleados para la formación de los compactos en verde, c) microscopio estereoscópico marca OLYMPUS modelo SZX16.

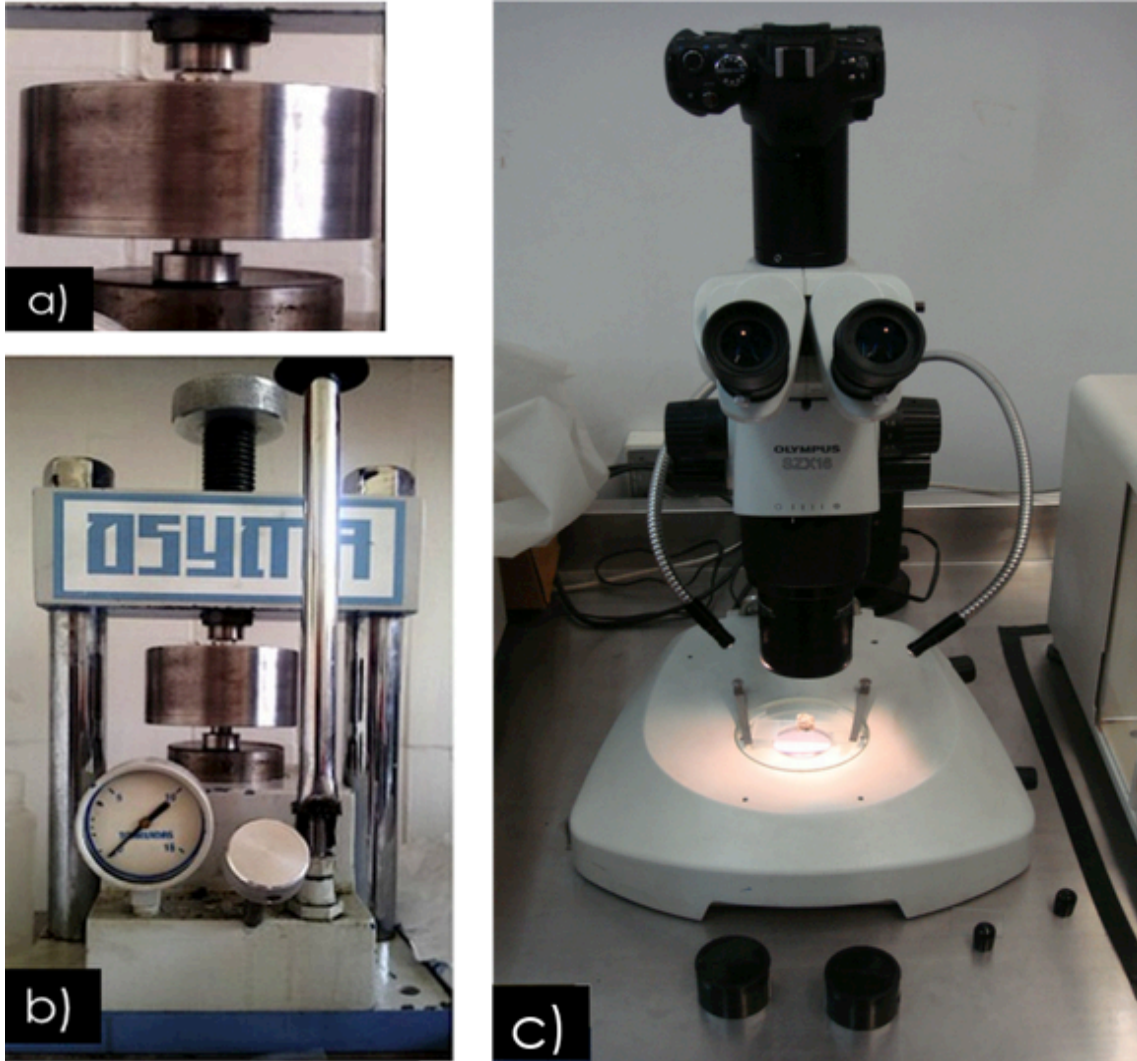


Figura 23.-a) Pastilladora y b) Prensa hidráulica marca OSYMA, c) Microscopio estereográfico (OLYMPUS SZX16) ["elaboración propia].



2.2.3 Disolución de las muestras en verde

La finalidad de este paso consistía en retirar el material de sacrificio del compacto en verde mediante la disolución con agua destilada, logrando así obtener una estructura porosa. La disolución de las muestras fue llevada a cabo con agitador magnético y de forma manual, el procedimiento se describe a continuación.

2.2.3.1 Disolución de las muestras en verde con agitador magnético

En un vaso de precipitado con capacidad de un litro, el cual contenía agua destilada y una barra magnética de agitación, las muestras en verde fueron colocadas en el fondo del vaso de precipitado. Posteriormente, el vaso de precipitado se puso sobre una parrilla de calentamiento con agitador magnético (marca Thermolyne, modelo Cimarec SP131635). El agua destilada contenida en el vaso fue calentada a 60 °C conforme a lo reportado en la literatura [61-65, 85, 86,100] y agitada con ayuda de la barra magnética. Para evitar la saturación del agua con la carbamida y garantizar la lixiviación de las muestras, el agua fue cambiada en lapsos de quince minutos en cuatro ocasiones hasta alcanzar así una hora. Además, las muestras fueron pesadas antes y después del proceso de disolución. En la Figura 24 a y c se muestra el proceso de disolución de los compactos en verde durante el proceso de disolución con la ayuda del agitador magnético.

2.2.3.2 Disolución de las muestras en verde sin agitador magnético

Para retirar la carbamida de las muestras en verde, sin la ayuda del agitador magnético (manual), las muestras fueron colocadas en el interior de un vaso de precipitado con capacidad de un litro, el cual contenía agua destilada. Con ayuda de una espátula, el agua destilada contenida en el vaso de precipitado fue agitada manualmente sobre la superficie, y así generar un vórtice en el fondo del vaso, el cual facilitó la disolución de

las muestras. El agua fue cambiada cuatro veces en lapsos de quince minutos hasta alcanzar una hora, esto con la finalidad de evitar la saturación de carbamida del agua. En la Figura 24 b y d se presenta el proceso de disolución de las muestras en verde, el cual fue llevado a cabo de una forma manual y con ayuda de una espátula. Cabe mencionar que este procedimiento fue realizado durante las primeras pruebas realizadas.

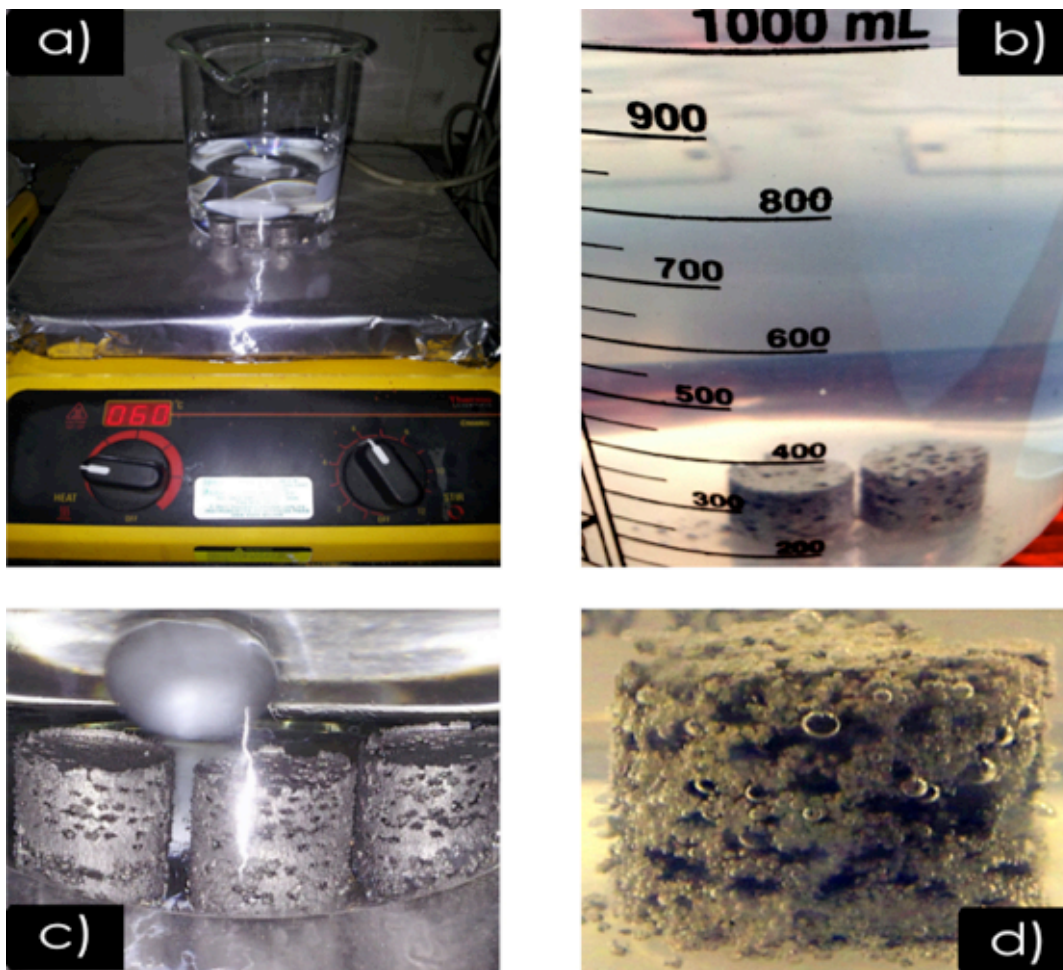


Figura 24.-a) y c) Disolución de muestras en verde con agitador magnético, b) y d) Disolución de muestras en verde sin agitador magnético [“elaboración propia”].

Finalmente las muestras fueron puestas a secar a temperatura ambiente, con el fin de evitar que la humedad presente después del proceso de disolución pueda acelerar la reactividad del magnesio.



2.2.4 Sinterización de las muestras en verde

Habiendo obtenido el compacto en verde con la estructura porosa, el siguiente y último paso del método elegido consistió en el sinterizado de las muestras, ya que después del proceso de compactación y disolución éstas quedan unidas mecánicamente con una baja o pobre resistencia. Así, el sinterizado, en el presente trabajo los podemos definir como un calentamiento que se llevó a cabo sobre las muestras en verde para que las partículas de magnesio pudieran ser unidas por la fusión incipiente de las partículas de Mg vecinas. Por lo tanto, la temperatura y tiempos de sinterizado fueron dos de las variables independientes importantes. El sinterizado se llevó a cabo a una temperatura inferior de la de fusión del metal (generalmente 0.7 Tf y 0.9 Tf) y durante un tiempo suficiente para que las partículas se suelden [103-105, 109]. El gas inerte utilizado durante todo el tratamiento fue gas argón.

2.2.4.1 Sistemas de sinterizado

Para llevar a cabo la sinterización de los compactos en verde con la estructura ya porosa, se utilizaron dos equipos de sinterizado diferentes en donde se pudo controlar la temperatura y la atmósfera de manera eficiente. En la Figura 25 se muestran los dos sistemas de sinterización empleados en la investigación. El sistema de la Figura 25 a nombrado como “*sinter II*” se fabricó de partes de cuarzo, vidrio pyrex (válvulas y tubos, etc.) y un sistema de vacío con el objetivo de mejorar y optimizar el proceso de sinterización. Este dispositivo había sido propuesto y diseñado en un trabajo previo a éste [108], debido a la desventaja más importante de la ruta empleada que es el alto costo de los hornos con atmósfera controlada. Además, fue necesario diseñar y construir un sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos, tal como el que se muestra en la Figura 25 b, para poder llevar a cabo el control de la atmósfera de forma eficiente, debido a la dificultad de trabajar con polvos



de magnesio, dada su alta reactividad con el oxígeno y su naturaleza pirofórica en tamaños muy pequeños, razón por la cual, hay pocos trabajos reportados de la producción exitosa de las espumas de Mg a través de tales métodos [87-88]. Este segundo equipo de sinterizado se fabricó en acero inoxidable grado 316. El acero 316 tiene una gran resistencia a temperaturas altas y muchas veces es utilizado para aplicaciones estructurales y contenedores a presión. Esto nos permite varios periodos de calentamiento y enfriamiento.

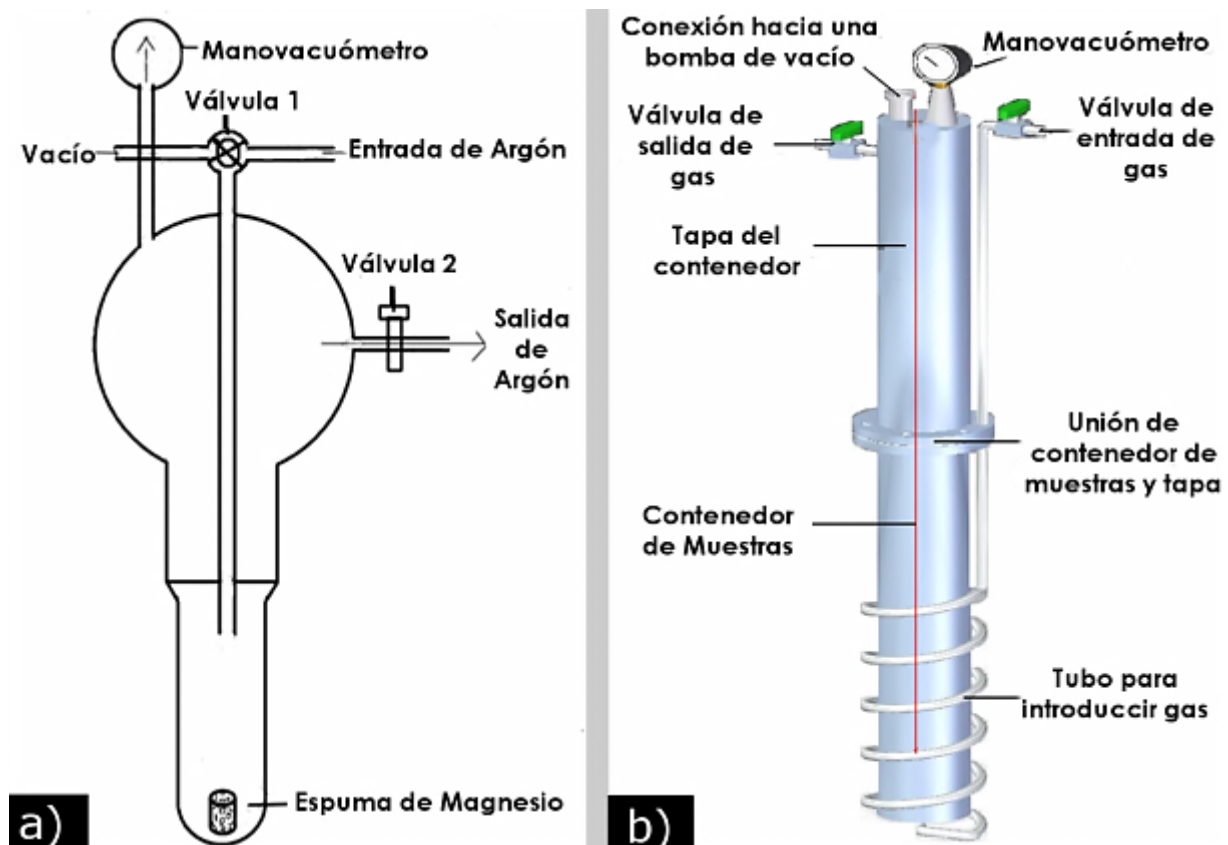


Figura 25.-a) Dispositivo de sinterización (sinter II), b) Sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos.



Así, para llevar acabo la sinterización de los compactos en verde en el sistema de materiales densos y porosos, es necesario asegurarse que la atmósfera de sinterización sea completamente inerte antes de iniciar el tratamiento, para lo cual se realiza una limpieza dentro del sistema, mediante el uso de purgas. Así, las muestras se colocan dentro del contenedor de muestras (ver Figura 25 b) y se cierra con la tapa del contenedor. Posteriormente el sistema de materiales densos y porosos se pone dentro de un horno tubular con resistencias. Para introducir gas argón dentro del sistema de materiales densos y porosos se abre la válvula de entrada de gas (ver Figura 25 b) hacia arriba, el argón es introducido hasta lograr una presión de 5 mm Hg. A continuación se cierra la válvula de entrada de gas hacia abajo y se abre la válvula de vacío en contra de las manecillas del reloj (ver Figura 25 b y 39), la cual está colocada en la bomba neumática modelo M8C Vacuum Pump hasta obtener presiones de -24mm Hg. Después se cierra la válvula de vacío en favor a las manecillas del reloj y se repiten las operaciones mencionadas anteriormente en 5 ocasiones. Posteriormente se abren simultáneamente la válvula de entrada de gas y la válvula de salida de gas (Figura 25 b) para introducir y sacar argón, con lo cual se produce un re-ciclo que se conserva durante todo el proceso de sinterización a una presión de 1 mm Hg (Figura 25 a). Para el dispositivo “*sinter II*” el proceso es llevado a cabo de manera similar (Figura 25 b).

Para encontrar la temperatura adecuada de sinterización de las muestras en verde (con la estructura ya porosa), éstas fueron colocadas dentro del sistema de sinterizado mostrado en la Figura 25 y evaluadas en un rango de 520-620 °C, con incrementos de 20 °C en cada experimento. Así, el sinterizado de las muestras fue llevado a cabo en dos etapas (ver Figura 26): la etapa I, cuya finalidad consistía en garantizar la eliminación de la



carbamida en caso de que existieran algunos residuos, además de humedad, por lo que las muestras fueron calentadas previamente a una temperatura inicial de 25 °C hasta 200 °C, ya que el punto de fusión de la carbamida es de 133 °C. Esta temperatura se mantuvo durante una hora. Para llevar a cabo la etapa II, se incrementó la temperatura a una velocidad de 30 °C/min desde 200 °C hasta la temperatura de sinterización establecida y a un tiempo de permanencia de dos horas. Finalmente, las muestras eran dejadas a enfriar dentro del sistema de sinterizado hasta alcanzar la temperatura ambiente.

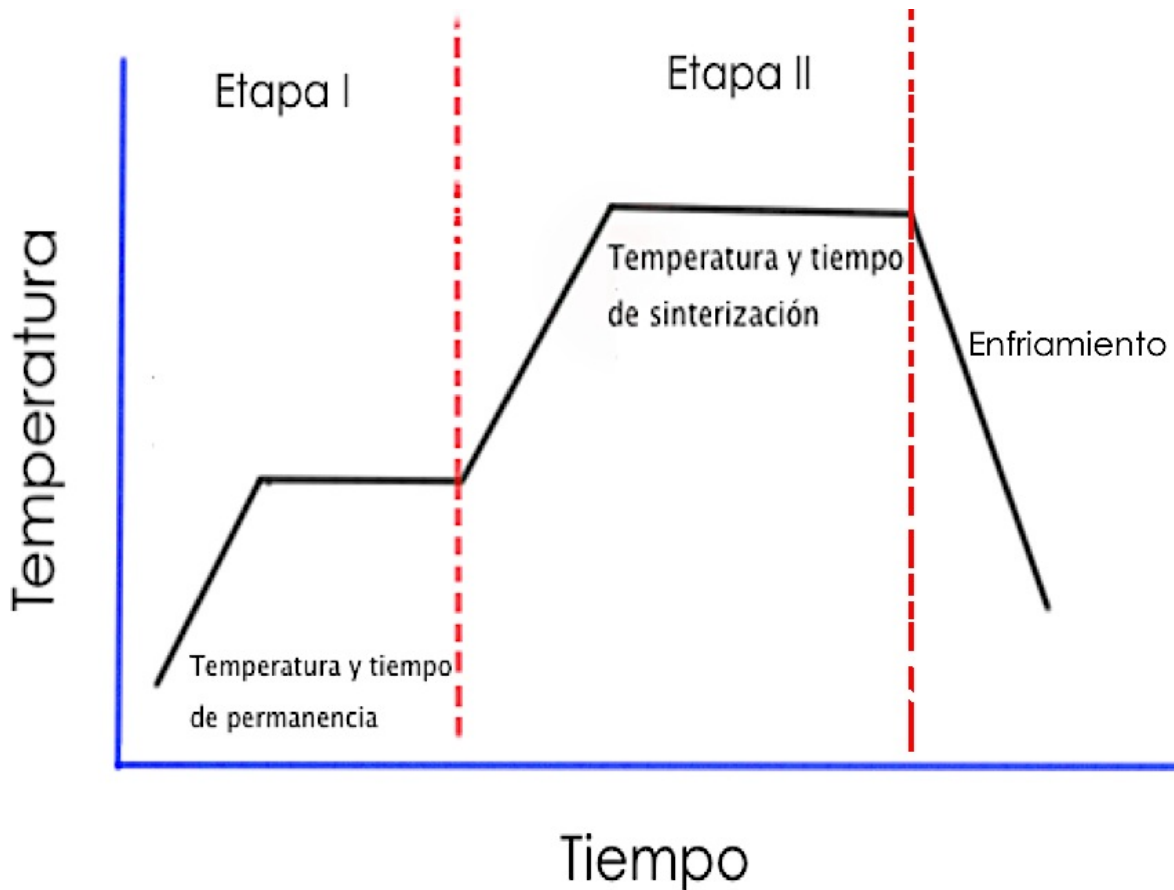


Figura 26.- Rampa de calentamiento empleada para encontrar la temperatura de sinterización de las muestras.



En la Figura 27 se muestra el dispositivo *sinter II* utilizado para sinterizar los compactos en verde durante las primeras pruebas de sinterización y cuyo propósito de su diseño era controlar la atmósfera de forma eficiente, durante la sinterización de metales de bajo punto de fusión.



Figura 27.- Dispositivo *sinter II*, el cual cuenta con un sistema de vacío, válvulas y manovacuómetro.



2.3. Porosidad de las espumas de magnesio

Para la determinación del porcentaje de porosidad de las espumas de magnesio, se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$P = (1 - \rho_e / \rho_t) \times 100 \quad (4)$$

donde:

P : porosidad

ρ_e : densidad experimental

ρ_t : densidad teórica

La densidad teórica (ρ_t) de las espumas de magnesio fue calculada, con el supuesto de que la carbamida se logró lixiviar completamente después del proceso de disolución y sinterización. La densidad experimental de las espumas de magnesio fue obtenida mediante el principio de Arquímedes y que se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_e = (A/A-B)(\rho_o - \rho_L) + \rho_L \quad (5)$$

donde:

ρ_o : densidad del agua (0.99823 g/cm³ a 20 °C)

ρ_L : densidad del aire (0.00212 g/cm³)

A: peso de la muestra inmersa en aire

B: peso de la muestra inmersa en agua

Así, las densidades fueron calculadas partiendo de la ecuación:

$$\rho = m/v \quad (6)$$

donde:

m = masa

v = volumen



Con ayuda de un picnómetro marca Quantachrome Instruments modelo Ultrapyc 1200 e y con una balanza de densidades marca METTLER TOLEDO (con el método de Arquímedes), modelo AB104-S se calculó la densidad experimental de las espumas de magnesio. En la Figura 28 a y b se muestra el picnómetro y balanza de densidades utilizadas para calcular la densidad experimental de las espumas de magnesio. Estos valores se utilizaron para el cálculo del porcentaje de porosidad.



Figura 28.- a) Picnómetro y b) balanza de densidades, empleados para medir la densidad experimental.



2.4. Caracterización de las espumas obtenidas

2.4.1 Caracterización de las espumas obtenidas por MEB y MO

Una vez obtenidas las muestras de magnesio ya sinterizadas, éstas fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia óptica (MO), para lo cual, se usó un Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo (Jeol JSM 7600F) operado a 20 KeV, el microscopio se muestra en la Figura 29 a y se hizo uso de la microscopia óptica mediante un estereomicroscopio (marca OLYMPUS, modelo SZX16) mostrado en la Figura 29 b. La caracterización fue llevada a cabo con el fin de observar la forma y el tipo de porosidad de las muestras, la unión partícula-partícula de magnesio, así como la interconexión y la uniformidad de los poros.

2.4.2. Caracterización mecánica a compresión de las espumas obtenidas

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, las espumas presentan el mismo comportamiento en los ensayos de compresión, por lo que para caracterizarlas y para evaluar sus aplicaciones es necesario estudiar su comportamiento en compresión [91]. Así, las espumas obtenidas fueron caracterizadas mecánicamente por medio de ensayos de compresión, los cuales, se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universales Instron 1125-5500R y cuyo software utilizado es el Instron Merlin Serie Novena . En la Figura 29 c se muestra el equipo utilizado.



Figura 29.-a) Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo (Jeol JSM 7600F), b) microscopio estereoscópico (marca OLYMPUS modelo SZX16) c) máquina de ensayos universales Instron 1125-5500R.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos a partir de lo descrito en el Desarrollo Experimental, para la obtención de las espumas de magnesio. El proceso es realizado con apoyo de la revisión bibliográfica, misma que se encuentra registrada en el Marco Teórico y en el apartado de los antecedentes del presente trabajo.

3.1 Selección y análisis de la materia prima

En la producción de las espumas de magnesio mediante el proceso de disolución y sinterización, una vez tomada en cuenta la selección adecuada de los materiales, como parte inicial se muestran los resultados del análisis de la materia prima utilizada, los polvos de magnesio y el material de sacrificio (carbamida).

3.1.1 Polvos de magnesio

En la Figura 30 se presentan las micrografías de los polvos de magnesio, obtenidas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) a cincuenta y cien aumentos. A partir de estas imágenes se pudo observar la morfología, el tamaño y la distribución que tienen las partículas de magnesio. Como se puede apreciar en la Figura 30 a, el polvo de magnesio suministrado por la empresa Alfa Aesar, tiene una forma más o menos equiaxial (redonda), y una distribución bastante uniforme en cuanto a su tamaño, y cuyo diámetro está entre 400-500 μm (tamaño obtenido mediante software comercial). En la Figura 30 b tomada a cien aumentos se observa que la superficie del magnesio Alfa Aesar es muy uniforme. Por



otra parte, en las Figuras 30 c y d se observan las micrografías del polvo de magnesio proporcionado por la empresa Sigma Aldrich a cincuenta y cien aumentos. Se puede indicar que este magnesio tiene una forma mucho más irregular respecto al polvo de magnesio suministrado por la empresa Alfa Aesar. Además se observa que algunas de las partículas tienen una forma alargada y otras redondas, sus tamaños obtenidos mediante un software comercial tienen un rango de variación que va desde 255-890 μm , asimismo, la superficie mostrada por el polvo Sigma Aldrich es mucho más rugosa que la Alfa Aesar como se aprecia en la Figura 30 d.

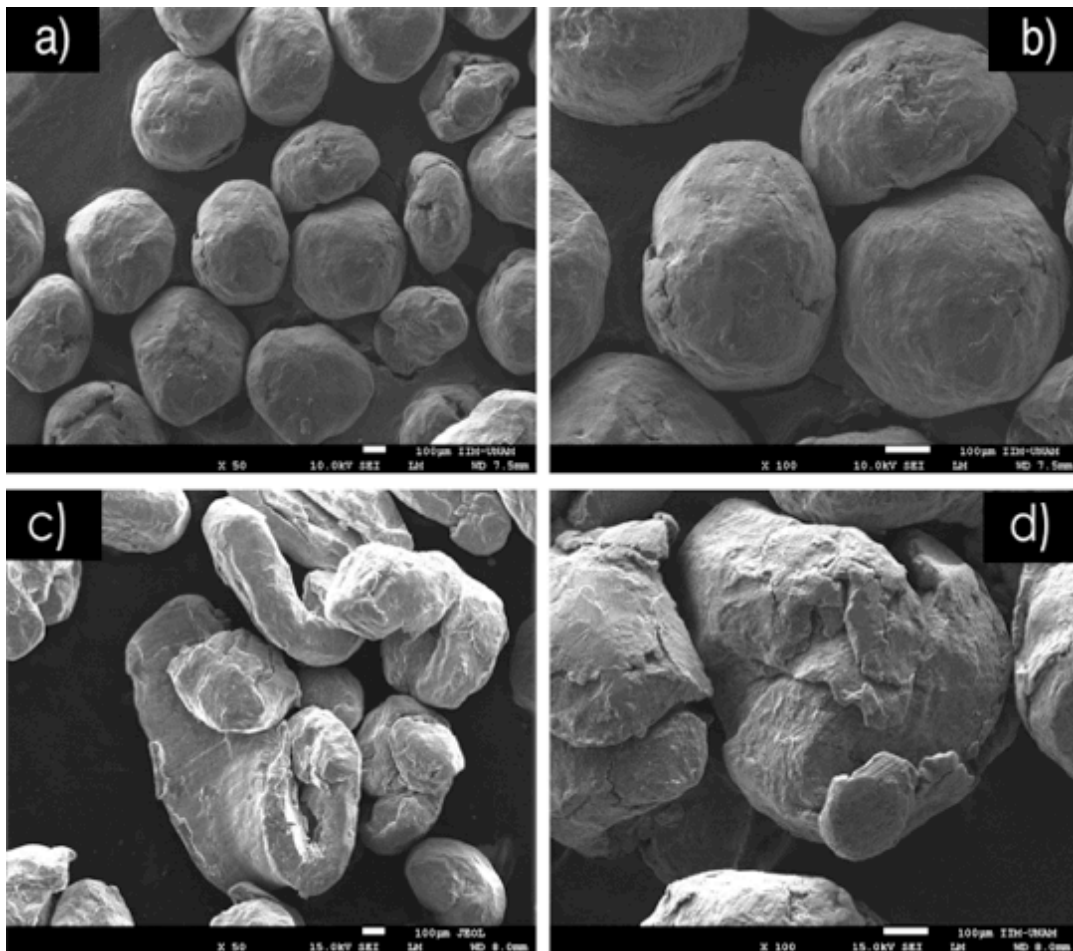


Figura 30.-Micrografías de MEB de polvos de magnesio, a) Mg Alfa Aesar a 50 aumentos, b) Mg Alfa Aesar a 100 aumentos, c) Mg Sigma Aldrich a 50 aumentos, d) Mg Sigma Aldrich a 100 aumentos con electrones secundarios.



Asimismo, los polvos de magnesio (Alfa Aesar y Sigma Aldrich) fueron sometidos a un análisis cuantitativo mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) con el cual, se determinaron los elementos presentes, así como su composición química pues las impurezas que pudieran presentar los polvos afectarían el proceso. En la Tabla 5 se exponen las características que exhiben los polvos de magnesio después del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y los análisis cuantitativos mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

Tabla 5.-Propiedades de los polvos de magnesio.

Propiedad	Mg-Alfa Aesar	Mg-Sigma Aldrich
Pureza	99.8%	98%
Tamaño de partícula	400-500 μm	290-840 μm
Forma de partícula	Esférica en su mayoría	Alargada y redonda
Otros elementos	Oxígeno	Oxígeno

3.1.2 Material de sacrificio

En la Figura 31 se presenta la imagen óptica del material de sacrificio (carbamida) proporcionado por la empresa Sigma Aldrich y cuya pureza es del 99%. En esta imagen podemos observar que la carbamida tiene una forma esférica, homogénea y una distribución de tamaños muy variable. Así, los tamaños del material de sacrificio fueron analizados mediante un software comercial. Los rangos mostrados en la Figura 31 son de 1 y 3 mm.



Además, durante la experimentación, fue necesario someter la carbamida a un proceso de cribado con el fin de homogenizar las partículas y así, poder producir espumas de magnesio con una buena distribución, tamaño y forma de los poros.

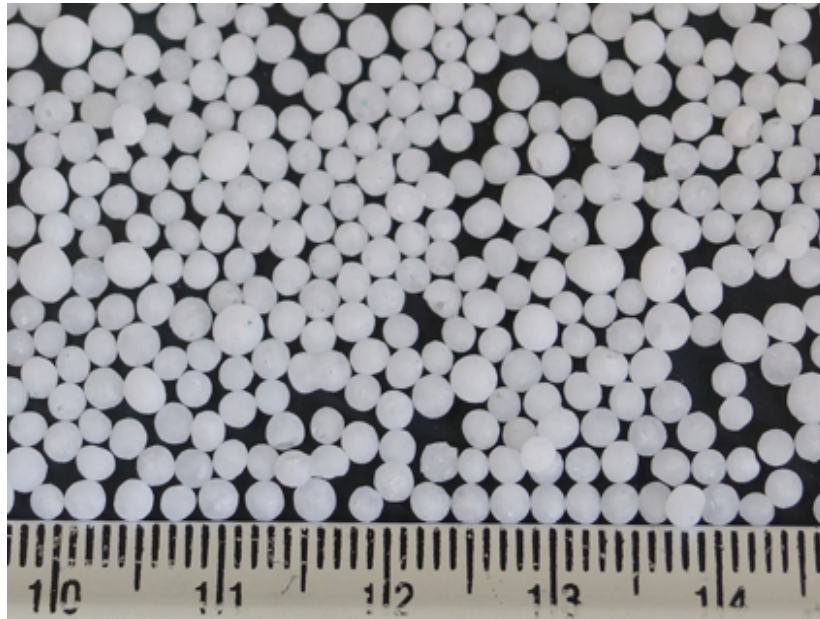


Figura 31.-imagen óptica de carbamida esférica.

Vale la pena señalar que la selección adecuada del material de sacrificio es de suma importancia, ya que el aspecto que toman los poros en las espumas metálicas es repetido de la forma inicial que tiene carbamida durante disolución, además afecta directamente las propiedades finales de la espuma. La carbamida esférica fue usada como material de sacrificio debido a su fácil disolución en agua, su bajo impacto al medio ambiente, por el bajo precio, por los distintos tamaños y formas en las que es encontrada (esférica y en forma de tira). De acuerdo a Jiang Bin *et al.* [63-64], utilizar carbamida esférica en lugar de carbamida en forma de tira mejora la resistencia a la compresión de las muestras. Además, los poros creados en las espumas tienen una forma esférica después de la



disolución, las superficies de las paredes celulares son relativamente lisas y su estructura es más homogénea. Cuando se usa la carbamida en forma de tira, ocurre todo lo contrario, ya que las muestras colapsan muy fácilmente al ser comprimidas, debido a que los poros creados en las espumas tienen un aspecto rugoso y la superficie de las paredes celulares muchas protuberancias y defectos [63, 64, 83]. En la Tabla 6 se muestran algunas de las propiedades de la carbamida marca Sigma Aldrich, la cual fue empleada en la producción de las espumas de magnesio.

Tabla 6.- Propiedades de la carbamida.

Propiedades de la carbamida	
Formula Química	(CO(NH ₂) ₂)
Densidad	1.335 gr/cm ³
Solubilidad	Agua (a 20 °C)
Punto de Fusión	132-135 °C
Pureza	99%

De lo anterior, podemos decir que es necesario llevar a cabo el análisis de los polvos de magnesio, así como el de las partículas de carbamida (material de sacrificio), ya que las variaciones en tamaños, morfologías, composiciones químicas, etc., afectan directamente los sucesivos pasos (compactación, disolución, así como su sinterización y por lo tanto, las propiedades mecánicas de las espumas) del método elegido para la obtención de las espumas de magnesio.



3.2 Proceso de disolución y sinterización (PDS)

3.2.1 Mezcla del polvo de magnesio y carbamida

El humedecer la superficie de las partículas de carbamida con un 2% en volumen de etanol antes de la etapa del mezclado, ayudó a obtener una buena adhesividad. Además, garantizó la unión magnesio-carbamida logrando con esto una mezcla homogénea y bien distribuida. La carencia de la sustancia aglomerante durante la etapa del mezclado, produce la segregación de los polvos, lo cual afecta los sucesivos pasos del método elegido. Tanto el etanol, así como alcoholes superiores, no aceleran la oxidación del magnesio a temperatura ambiente, por tanto pueden ser utilizados ampliamente en la producción de las espumas de magnesio como una sustancia aglomerante [115].

3.2.2 Compactación de la mezcla magnesio-carbamida

En la Figura 32 a se muestra la mezcla compactada obtenida cuando se agrega etanol, observándose una distribución homogénea de las partículas. La ausencia del etanol sobre la mezcla, produce que las partículas se separen durante el llenado de la pastilladora y que los compactos obtenidos adquieran una mala distribución de los polvos de magnesio-carbamida (ver Figura 32 b), los cuales, colapsarán durante la disolución. Este resultado se debe a que el etanol sirve como lubricante para las muestras en verde, ya que facilita la eyección de los polvos una vez compactados [103-105, 109]. En la Figura 32 a se puede observar una muestra en verde (a diferentes vistas), la cual, tiene una buena aglomeración de los polvos de magnesio y carbamida, dada la presencia del 2% en volumen de etanol durante la etapa del mezclado. En la Figura 32 b se observa un compacto en verde (a diferentes vistas), el cual tiene



una mala aglomeración de los polvos de magnesio y carbamida debido a la carencia del 2% de etanol durante la etapa del mezclado.

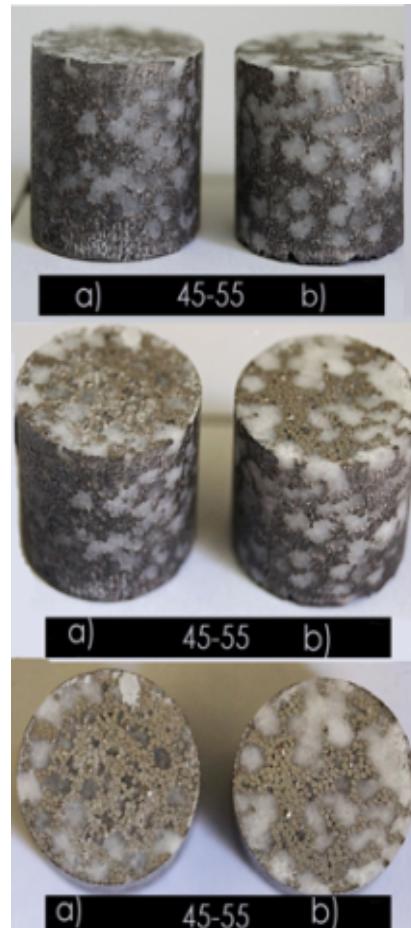


Figura 32.- a) Compacto en verde con el 2 % de alcohol, b) compacto en verde sin el 2% de alcohol.

En la Figura 33 se presentan las imágenes obtenidas con la técnica de Microscopia Estereoscópica de las piezas cohesionadas a cargas de 275, 447 y 557 MPa. La Figura 33 a y b muestra los compactos en verde de los polvos Alfa Aesar y Sigma Aldrich luego de aplicarles una carga de 275 MPa. En la Figura 33 c y d los polvos compactados después de la presión de 447 MPa. En la Figura 33 e y f se muestran los polvos una vez utilizada la presión de 557 MPa. De ésta Figura podemos constatar que a medida que



se aumenta la carga de compresión se produce un reacomodo, lo cual da a lugar un arreglo más eficiente disminuyendo el número de huecos entre los polvos. Tanto las partículas metálicas, así como las de carbamida aumentan los puntos de contacto entre ellas. Esto origina una resistencia mecánica mayor de las piezas cohesionadas e impide que se desmoronen o colapsen durante el proceso de disolución. A partir de esto se pudo determinar la carga óptima de compresión es a 578 MPa para ambos polvos (Alfa Aesar y Sigma Aldrich), con lo cual se garantizó la buena unión mecánica entre las partículas que conforman el compacto en verde.

Además, durante la experimentación se observó que a presiones inferiores de 275 MPa, las muestras en verde del polvo Alfa Aesar, debido a su tamaño y forma esférica, muestran una menor resistencia en verde (durante el proceso de disolución) en comparación con las muestras producidas del polvo irregular Sigma Aldrich. La baja unión mecánica presentada por el polvo Alfa Aesar a presiones inferiores de 275 MPa, es la razón por la cual fue necesario someter las mezclas a cargas mayores. Así, de acuerdo con algunos autores [116-118], el obtener una muy buena resistencia en verde depende directamente, tanto de la morfología, así como del tamaño de las partículas. Pues con el empleo de polvos metálicos de forma esférica, la resistencia en verde se ve mermada, debido a que disminuye el número de uniones mecánicas (zonas de contacto durante la compactación) entre las partículas. En cambio, al utilizar partículas irregulares y de menor tamaño ocurre todo lo contrario, ya que, la resistencia en verde es mejorada, debido a que las uniones mecánicas entre las partículas aumentan, trayendo consigo un mejor acomodo de los polvos empleados.

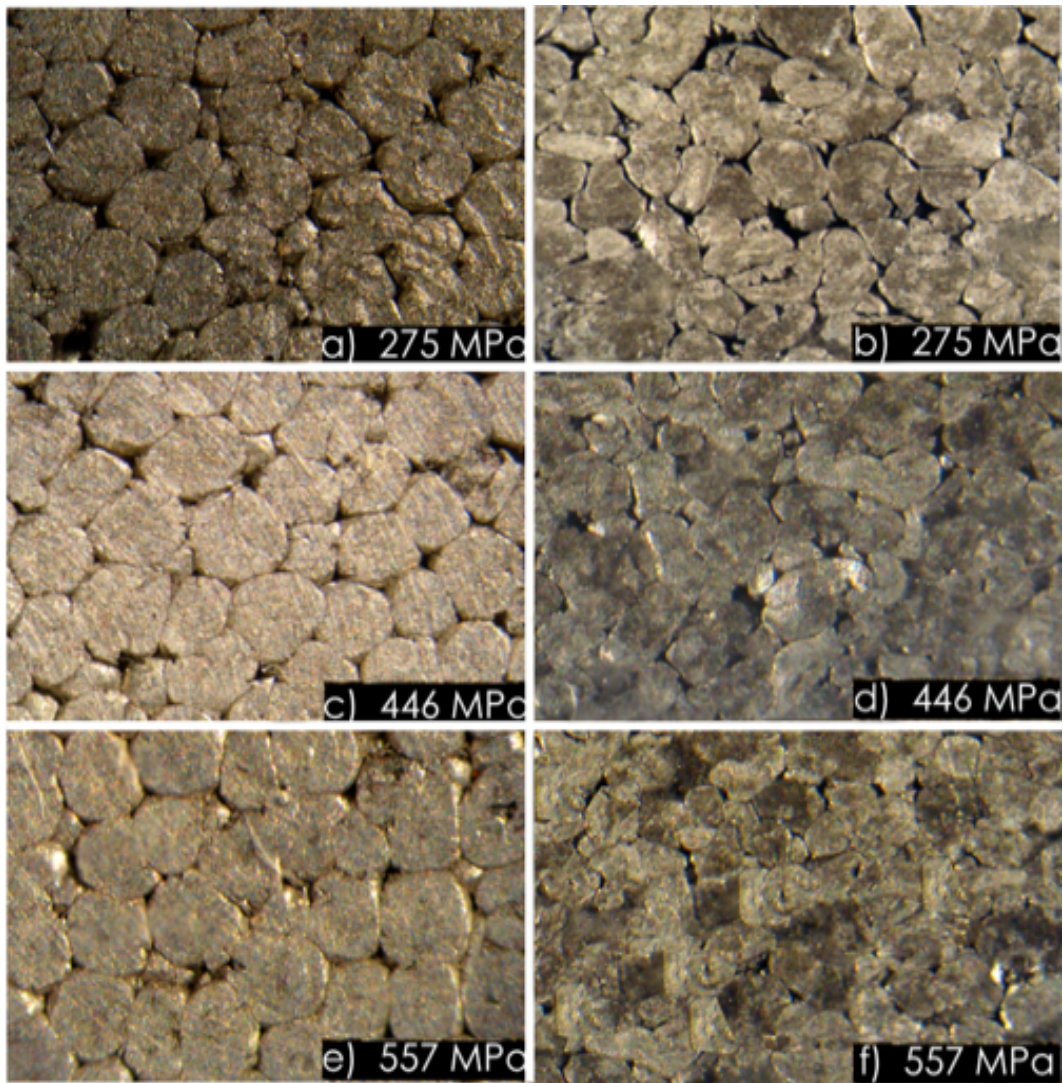


Figura 33.-a) y b) Mezcla a 275 MPa, c) y d) Mezcla a 446 MPa, e) y f) Mezcla a 557 MPa.

En la Figura 34 a) se puede observar una las muestras en verde durante su eyección de la pastilladora. En la Figura 34 b) y c) se presentan las muestras en verde de los polvos de magnesio Alfa Aesar y Sigma Aldrich respectivamente, obtenidas después de su eyección de la pastilladora y las cuales muestran homogeneidad en los polvos.

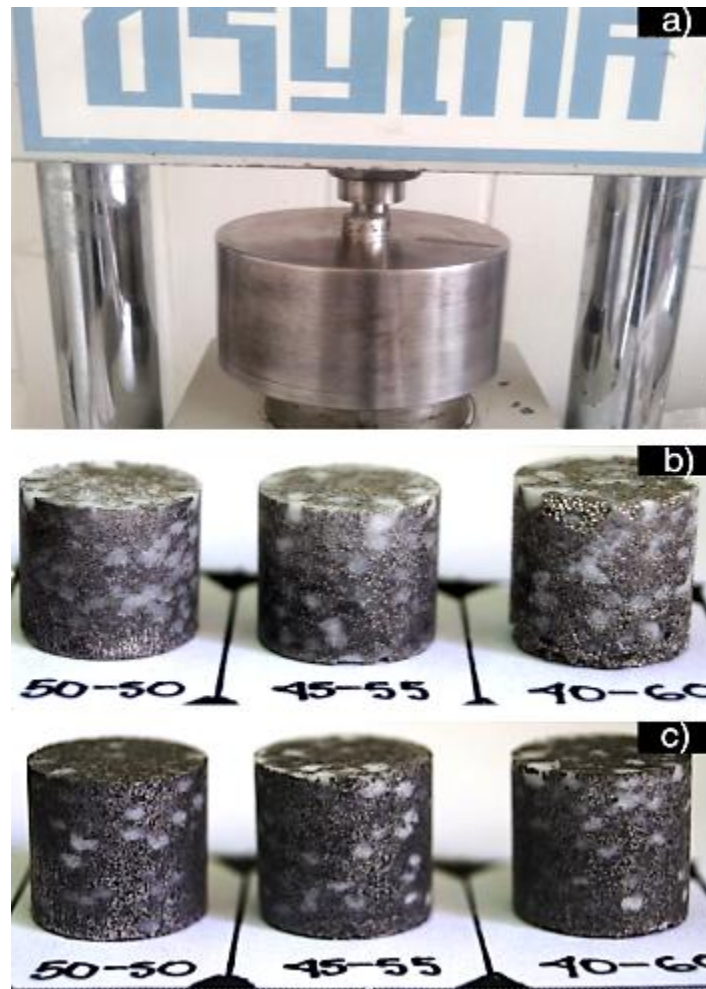


Figura 34.- a) Eyección de muestras en verde, b) muestras en verde del polvo de Mg Alfa Aesar, c) muestras en verde del polvo Sigma Aldrich.

Por otra parte, en la superficie de las partículas de magnesio, al ser expuestas al aire, se forma una capa de óxido de magnesio (MgO). El óxido de magnesio (MgO) es muy estable a temperaturas superiores de la de fusión del magnesio puro. Razón por la cual esta capa debe ser eliminada, además de que dificulta las posteriores etapas de la investigación. Así pues, una forma de hacerlo es rompiendo la capa del óxido a través de medios mecánicos. Durante la compactación, la fuerza que es ejercida sobre el magnesio es suficiente para romper la capa de óxido [110-115, b].



3.2.3 Disolución de las muestras en verde

Con la disolución y el peso (en seco) de los compactos de magnesio, se logró garantizar que la fracción del material de sacrificio sea completamente retirada de las muestras en verde y así obtener una estructura porosa. En la Figura 35 se presentan muestras en verde con la estructura ya porosa, después de la disolución y cuyas proporciones en peso de partículas del magnesio son de 50 (43 % en vol.), 45 (38 % en vol.) y 60 (34 % en vol.) como puede observarse en el etiquetado.

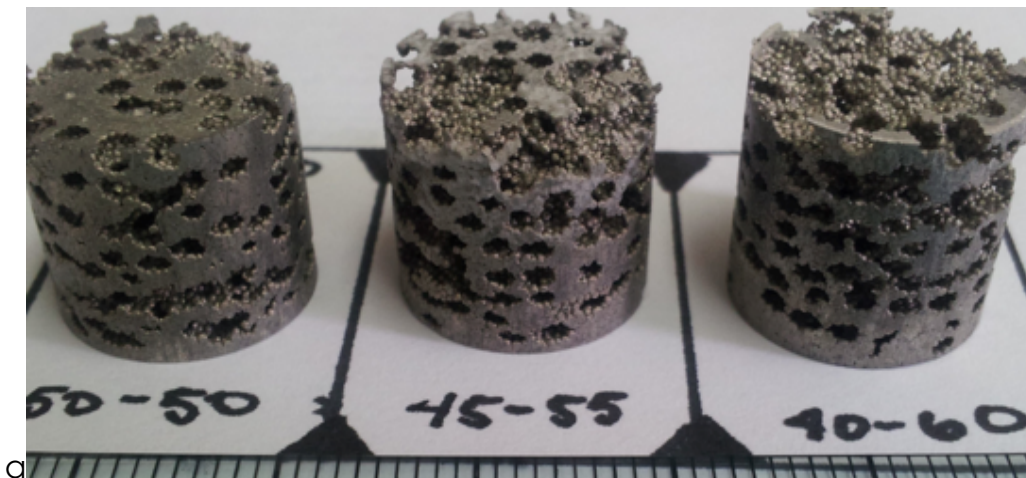


Figura 35.-Muestras en verde con estructura ya porosa, después de la disolución y a diferentes proporciones en volumen.

Tomando como referencia la Figura 35, aquí es importante señalar que durante la experimentación, a pesar de haber hecho los cálculos y las pruebas necesarias para obtener estructuras porosas en verde con un porcentaje en volumen de 43-57, 38-62 y 34-66. Se observó que no era posible la fabricación de la composición 33 % de Mg y 66 % en volumen de carbamida, esto se debió a que la muestra después de la disolución se colapsaba, por lo que era imposible llevarla al proceso de sinterizado.



Con apoyo de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), es posible saber si la carbamida está siendo realmente retirada del compacto en verde después de cada lixiviación. En la Figura 36 a, b, c y d se presentan las micrografías de las piezas cohesionadas después de ser diluidas. En ellas podemos observar que a medida de que el número de lixiviados aumenta, el resto de la carbamida se va eliminando. Por tanto, la diferencia de pesos entre el compacto en verde y el de estructura porosa disminuye. Además, con las micrografías pudimos constatar que para eliminar completamente el material de sacrificio, de los compactos en verde y así obtener la estructura porosa deseada, únicamente son requeridas cuatro lavadas.

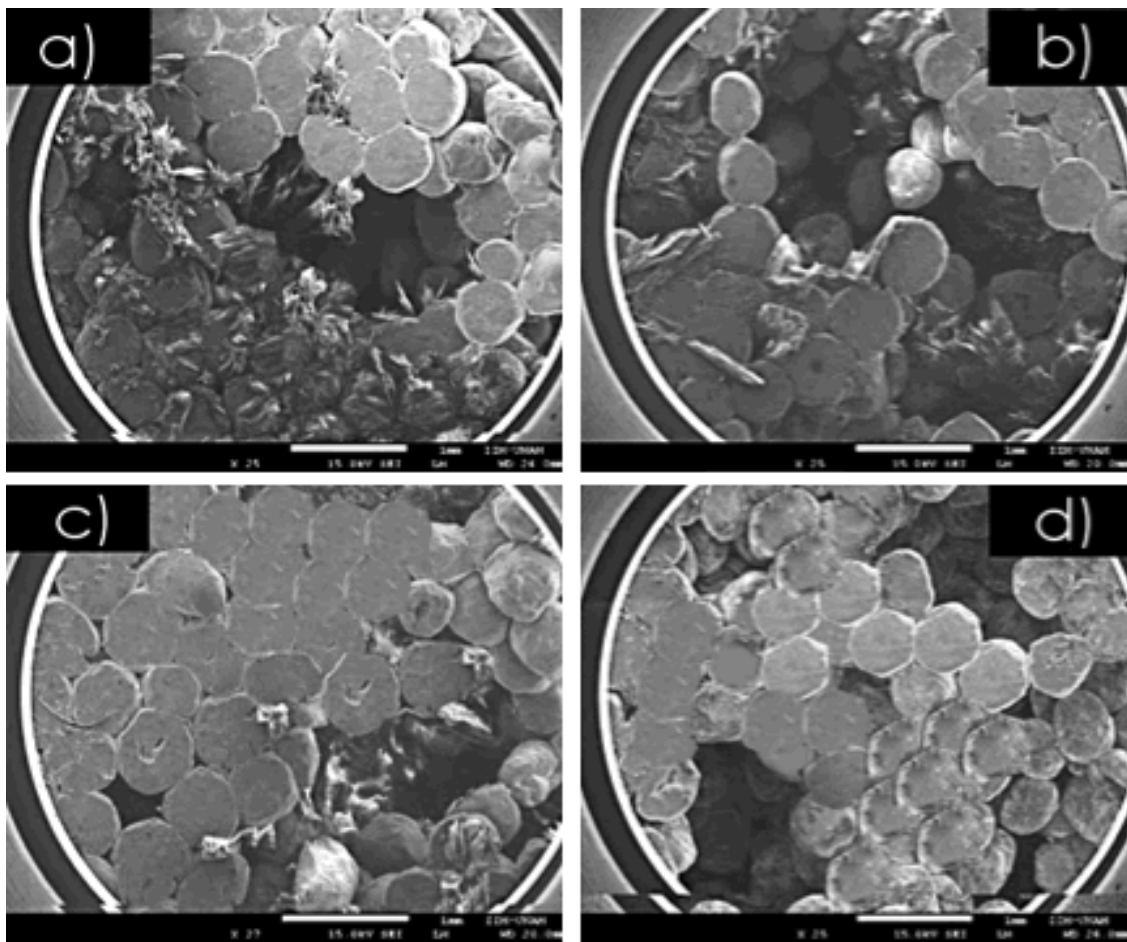


Figura 36.- a), b), c) y d) Disolución de muestras en verde a una, dos, tres y cuatro lavadas.



En este punto es importante mencionar que durante las primeras pruebas de la experimentación, la disolución de las muestras fue realizada en agua natural. Sin embargo, fue necesario cambiarla por agua destilada y desionizada a temperatura ambiente, ya que el agua natural o simple produce una oxidación acelerada de los compactos de magnesio (ver Figura 36 d). De acuerdo con la literatura consultada, las trazas de algunos iones (cloruro, bromuro, sulfato) que pudiese contener el agua activan la oxidación-corrosión del magnesio [111, 115]. De este modo, es mejor llevar a cabo el proceso de disolución del magnesio con agua en condiciones antes mencionadas, ya que de ésta se han eliminado los iones e impurezas, los cuales podrían afectar al polvo. Además, cuando el magnesio es sumergido en agua destilada, la velocidad de corrosión inicial disminuye rápidamente a un valor muy bajo [110-120].

Por otra parte, al exponer los compactos en verde al aire a temperatura ambiente, una capa de óxido se forma sobre su superficie. No obstante, en la disolución del magnesio en ambientes acuosos, ésta capa de óxido puede ser sustituida rápidamente por hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$. De acuerdo al diagrama de Pourbaix (ver Figura 37), el hidróxido de magnesio formado durante la disolución, es muy estable a valores de pH básico, lo cual, trae consigo la pasividad del magnesio. Sin embargo, en la Figura 37 se muestra claramente que la pasividad del magnesio no es permitida en los rangos ácidos y neutros [111-115].

Tomando en cuenta lo anterior, durante las últimas pruebas de experimentación, para lograr la pasividad de los compactos en verde durante la disolución, al agua destilada se agregó hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un pH de 9. Conforme al rango de pH utilizado en la investigación, la pasividad del magnesio es posible (ver Figura 37). De este modo, se considera que al formarse el hidróxido de magnesio durante



la disolución, facilitará la etapa de sinterización, ya que el punto de fusión del $Mg(OH)_2$ es de $350^\circ C$, el cual es mucho menor que el correspondiente al del óxido de magnesio ($1962^\circ C$).

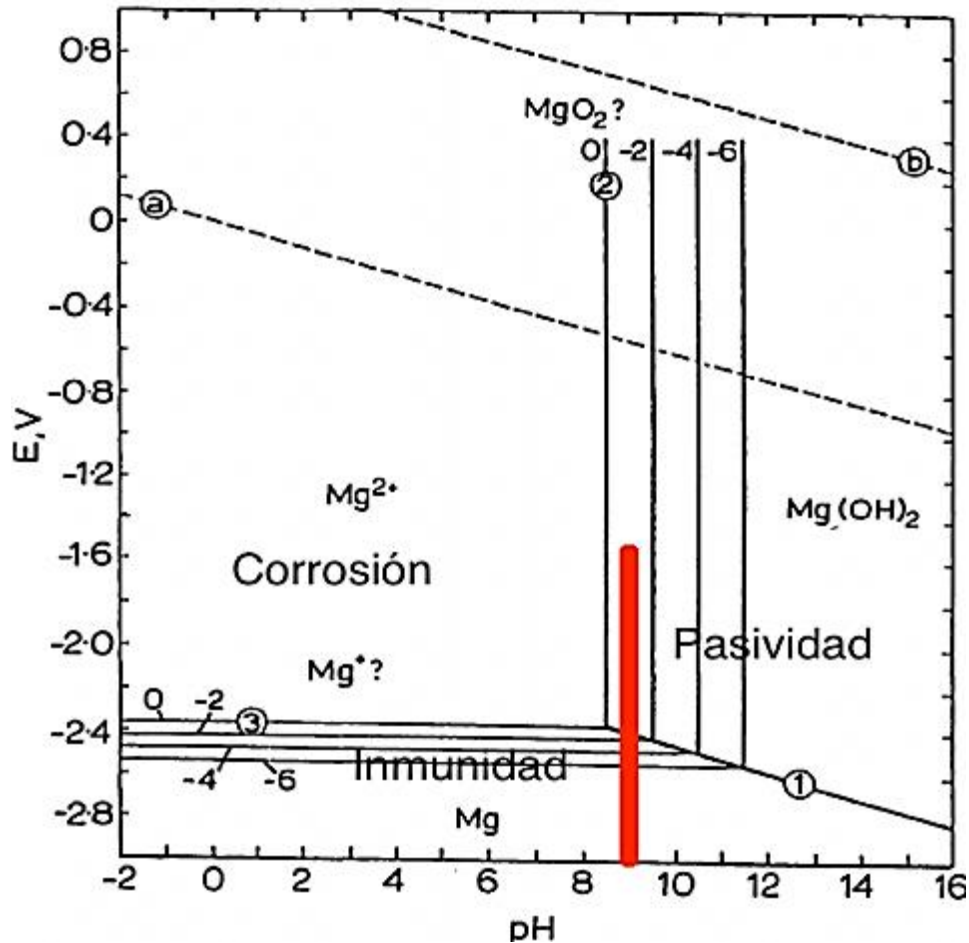


Figura 37.- Diagrama de Pourbaix del Magnesio [118].

Sin embargo, se encontró que, sólo a valores de $8.5-11.5$ pH una película protectora de óxido o/e hidróxido de magnesio puede proporcionar cierta protección. A un pH superior de 11.5 se forma una película estable de $Mg(OH)_2$ que proporciona protección contra la corrosión. Esta protección es altamente dependiente de las condiciones ambientales y el magnesio resulta ser opuesto en carácter al del aluminio ya que es resistente a los álcalis, pero no a ácidos, mientras que aluminio es resistente a los ácidos débiles, pero atacado por las bases fuertes [115, 118].



3.2.4 Sinterización de las muestras en verde

Como se ha mencionado, la sinterización consiste en calentar las muestras en verde, para que las partículas de magnesio puedan ser soldadas entre las caras adyacentes, al incrementar la temperatura a una muy cercana de la de fusión del metal. Este tratamiento térmico permite una mejor unión entre las partículas y por tanto una mayor resistencia a las espumas de magnesio obtenidas.

No obstante, para elaborar las espumas de magnesio a través de la metalurgia de polvos (en especial, el proceso de disolución y sinterización), existe una gran dificultad para trabajar con el magnesio. Puesto que los polvos de magnesio, así como la mayoría de los polvos metálicos, por principios termodinámicos tienen una gran tendencia a oxidarse al estar expuestos al aire. La formación de una capa de óxido sobre la superficie de los polvos hace casi imposible la sinterización en los metales de bajo punto de fusión [109-121]. Pues en el caso del magnesio, su punto de fusión es de 650 °C y el del óxido formado es de 1962 °C, por lo tanto es difícil eliminar el MgO durante la sinterización [109-121]. Esta es la razón por la cual, existen pocos trabajos reportados con la obtención exitosa de las espumas de magnesio por metalurgia de polvos [87-88, 111-114].

Para poder eliminar el óxido de magnesio y hacer efectiva la sinterización de los compactos en verde de estructura porosa, diversos procedimientos han sido implementados a lo largo del proceso de obtención de las espumas de magnesio. El primero de ellos es durante la compactación de las mezclas, donde la fuerza ejercida por medios mecánicos sobre el magnesio fue suficiente para romper la capa del óxido. Sin embargo, después de la compactación las muestras en verde son expuestas al aire, lo cual produce nuevamente la formación del óxido. Pero, durante la



disolución, los compactos en verde se colocan en agua destilada y desionizada, como se mencionó anteriormente, para favorecer que la capa de MgO sea sustituida por hidróxido de sodio. La formación del hidróxido de sodio, puede ser benéfica para la sinterización de las muestras, debido al menor punto de fusión de esta capa, en comparación con la del MgO [110-120]. En la sinterización, el óxido de las muestras se puede combatir, a través del control de la atmósfera con un gas inerte de alta pureza y las temperaturas elegidas deben ser tan altas como sea posible, a fin de obtener resultados visibles. La atmósfera en la que se realiza la sinterización afecta las propiedades finales del compacto. Por lo que puede reducir o minimizar el grado de oxidación en la superficie de las partículas y también es responsable del transporte de todos los vapores del lubricante y residuos procedentes del horno en la sinterización.

Así, una vez analizados los resultados obtenidos mediante el uso del equipo “*sinter II*” se determinó que “fue imposible encontrar la temperatura óptima del tratamiento”. Ya que, el argón llega completamente “frio” al dispositivo, produciendo una variación en la temperatura (disminuyéndola) a la que eran sometidas las muestras. También, debido a que el diámetro reducido del tubo de cuarzo provocaba una mala circulación del argón. Al no lograr tener un buen control de la atmósfera (vapores generados durante la sinterización), el grado de oxidación en la superficie de las muestras aumentó. El óxido formado en la superficie de las partículas provocó que la sinterización no se llevara a cabo. Esto debido al alto punto de fusión del MgO formado en comparación a la del magnesio. Aunado a esto, la falta de la formación de los cuellos metálicos produce que las muestras tratadas térmicamente colapsaran (ver Figura 38 b). Otro factor importante que afectó la sinterización con este dispositivo, fueron los tubos de cuarzo empleados, ya que se contaminaban frecuentemente y por



ende contaminaban las muestras. Fue por esto que los tubos de cuarzo se cambiaban constantemente, dada la fragilidad del material y la contaminación resultante de los tratamientos. En la Figura 38 se presentan algunas muestras obtenidas después de tratar de llevar a cabo la sinterización en el dispositivo *sinter II*. En la Figura 38 a y c podemos observar algunas muestras oxidadas después del tratamiento de sinterización. La Figura 38 b se presenta una muestra desmoronada/colapsada después de la sinterización.

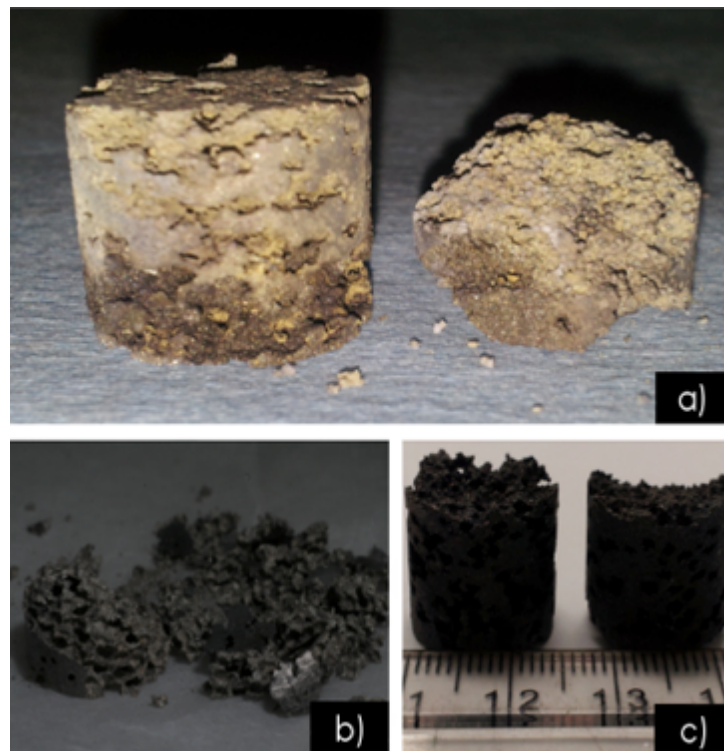


Figura 38.- a), b) y c) muestras obtenidas después de ser sinterizadas en el dispositivo *sinter II*.

Con el equipo *sinter II* resulta imposible mantener un buen control de la atmósfera, por tanto de la temperatura y aunado a esto la fragilidad del dispositivo, al tratar de sinterizar las muestras de magnesio. Por tal motivo fue necesario diseñar y construir un sistema de sinterizado de materiales



metálicos densos y porosos. Este sistema se fabricó en acero inoxidable grado 316, debido a la gran resistencia a altas temperaturas. Para evitar las variaciones de temperatura, debido a que el gas inerte entra "frío" en el equipo, se colocó un serpentín a lo largo del contenedor de muestras (ver Figura 25 b). El serpentín fue colocado con la finalidad de que el argón utilizado se caliente durante el recorrido en el serpentín y llegue una temperatura similar a la que se encuentra el interior del contenedor de muestras, por la parte inferior del equipo. El sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos se muestra en la Figura 39.

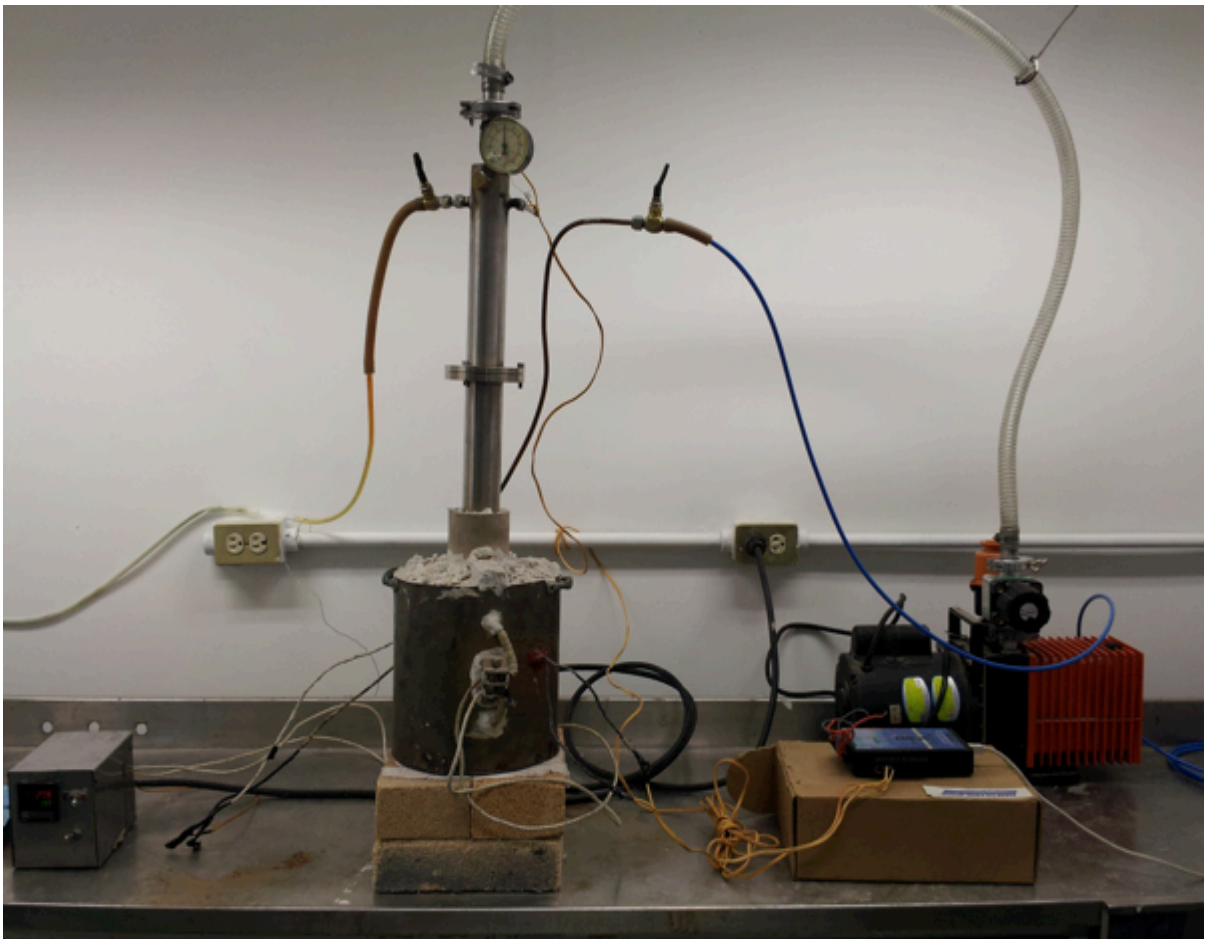


Figura 39.- Sistema de sinterizado de materiales metálicos densos y porosos.



La primer temperatura evaluada, cuyo fin es lograr obtener el punto óptimo de sinterización de las espumas de magnesio fue la de 540 °C. En la Figura 40 se presentan las micrográficas obtenidas mediante MEB de las espumas de magnesio (50% Mg-50% carbamida en peso) a diferentes aumentos. En la Figura 40 a y b, tomadas a 7 y 10 aumentos (debido al tamaño que presentan las muestras), se observa claramente que los poros tienen una muy buena interconexión a esta proporción. En el caso de la forma de los poros se puede apreciar que es esférica en su mayoría debido a la preforma del material de sacrificio, en algunos poros se aprecian deformaciones leves, debido a la presión de 557 MPa aplicada durante la etapa de compactación.

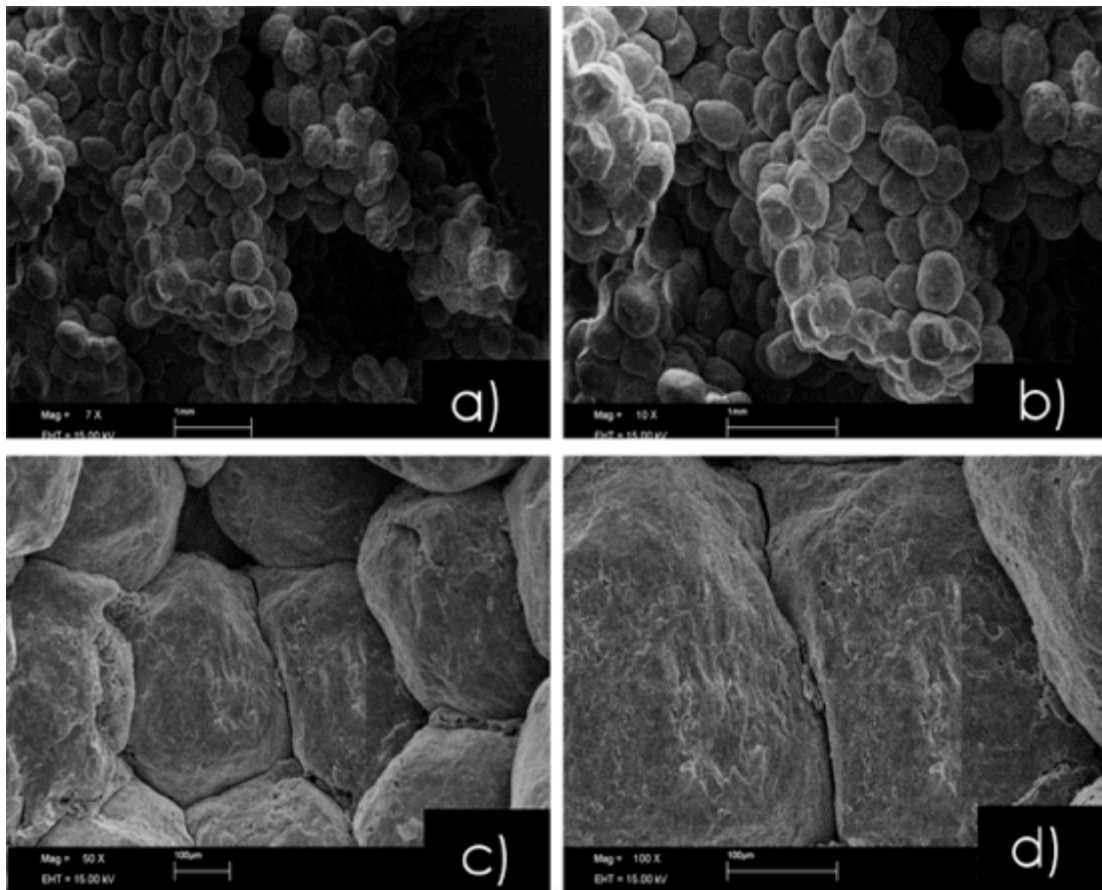


Figura 40.- Micrográficas de MEB de espumas de magnesio, a 540 °C donde: (a) 7 x, (b) 10 x, (c) 50 x y (d) 100 x.



De lo anterior se confirma la importancia de un buen mezclado de los polvos y no de menos importancia la elección adecuada del porcentaje en peso de la mezcla, para así obtener una mezcla homogénea o bien distribuida. De esto depende el poder lograr una buena interconexión de los poros después del sinterizado de las mezclas, como se aprecia en la Figura 40 a y b. En la Figura 40 c y d se presentan las micrografías a cincuenta y cien aumentos, de las espumas de magnesio obtenidas. En ellas se muestra claramente que la mayoría de las partículas de magnesio no existen uniones (cuellos metálicos) a las condiciones de temperatura de sinterización (540°C), ya que hay una separación entre partícula y partícula del orden de $7\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Es importante mencionar que el grado de unión entre las partículas es fundamental para obtener buenas propiedades mecánicas de las espumas obtenidas. De acuerdo a las condiciones manejadas, en cuanto a la temperatura de 540°C , durante esta etapa de la experimentación y a las micrografías obtenidas por MEB, se puede demostrar que es imposible obtener espumas de magnesio de buena calidad. La falta de unión (cuellos metálicos) entre las partículas, produce espumas, las cuales al ser manejadas colapsan con facilidad.

Debido a que a 540°C resultó imposible sinterizar espumas de magnesio, por la falta de la formación de los cuellos metálicos. La segunda temperatura utilizada después del proceso de sinterización fue 560°C . La Figura 41 a, b y c muestra las micrografías de MEB de la misma zona de la espuma de magnesio obtenida después del tratamiento aplicado a 560°C , pero a 50, 100 y 250 aumentos. En las micrografías a y b de la Figura 41 podemos observar que a 560°C los polvos se encuentran en su mayoría todavía unidos mecánicamente, debido a la compactación a la que fueron sometidos antes del tratamiento de sinterización. Solamente en algunos polvos comienza a haber evidencia de la formación de cuellos



que unen los polvos (marcado de rojo en la Figura 41 a y b). Pero, al medir la separación entre partículas, se encontró que la distancia en éstas es menor a la de las muestras sometidas a 540 °C. Así, la distancia entre partícula y partícula, dadas las condiciones anteriores, es de 5 μm . De esto se puede decir que conforme aumenta la temperatura en las muestras aumente el número de uniones partícula-partícula, disminuyendo así la distancia entre ellas.

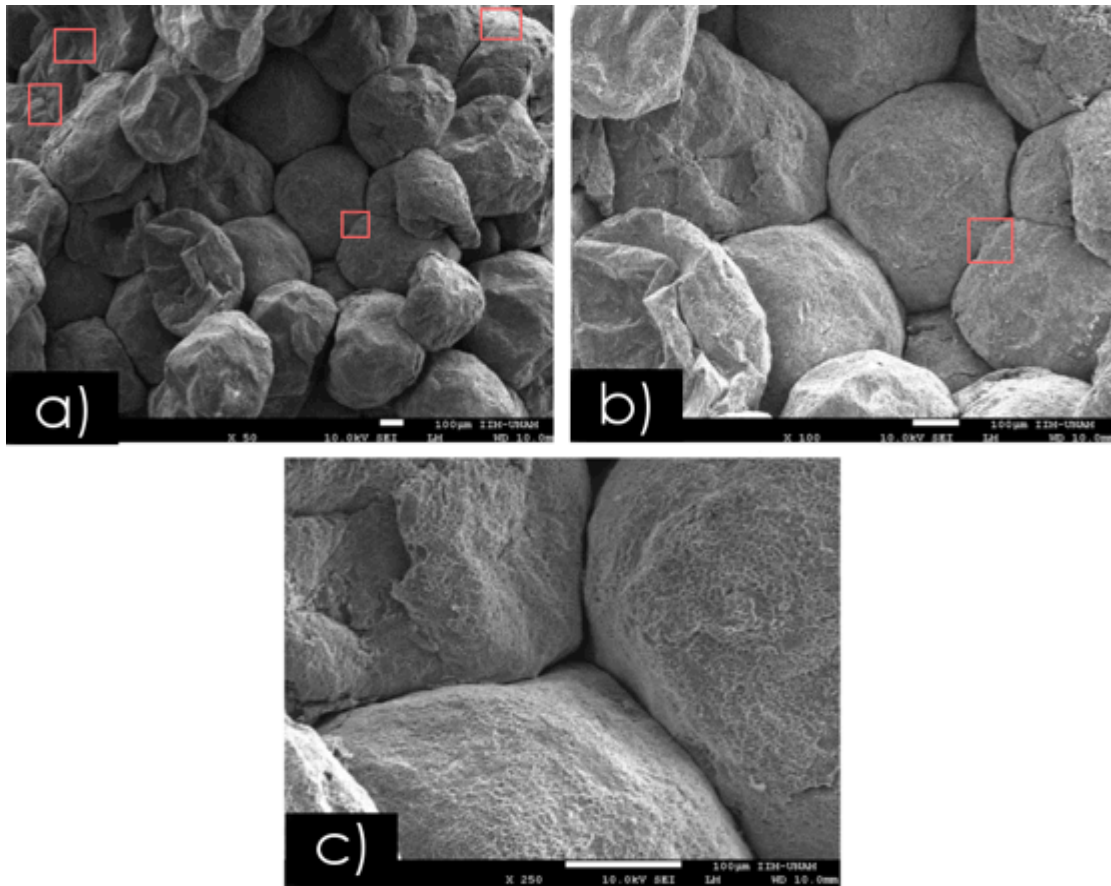


Figura 41.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 560 ° C. a) 50, b) 100 y c) 250 aumentos.

Como ya mencionamos, a 560 °C comienza a haber evidencia de cómo las partículas se van uniendo (figuras 41 a y b). Hasta aquí, podemos confirmar que no se ha encontrado la temperatura adecuada para poder formar homogéneamente cuellos de unión entre cada partícula de Mg y



así obtener una muestra 100% sinterizada. Debido a lo anterior, la tercera temperatura a evaluar después del proceso de sinterización es a 580 °C. En la Figura 42 a y b se muestran las micrografías de MEB a 10 y 20 aumentos, en ellas se muestra que la forma de los poros es esférica. En el caso de la forma de las partículas de magnesio cambia, ya que a 580 °C se presenta una mejor unión entre las partículas, ya no solamente por las presión aplicada durante la compactación, si no por la formación de cuellos metálicos, como el que se muestra en la Figura 42 c. Si bien la formación de cuellos metálicos no es en la totalidad de las partículas, pero si en su mayoría. Si observamos con detenimiento y comparamos la Figura 30 a y b, podemos apreciar claramente como la forma de los polvos a cambiado considerablemente. Lo anteriormente mencionado, indica que la superficie de los polvos presenta un reblandecimiento mínimo, demostrando con esto que el proceso de sinterización se está llevando a cabo.

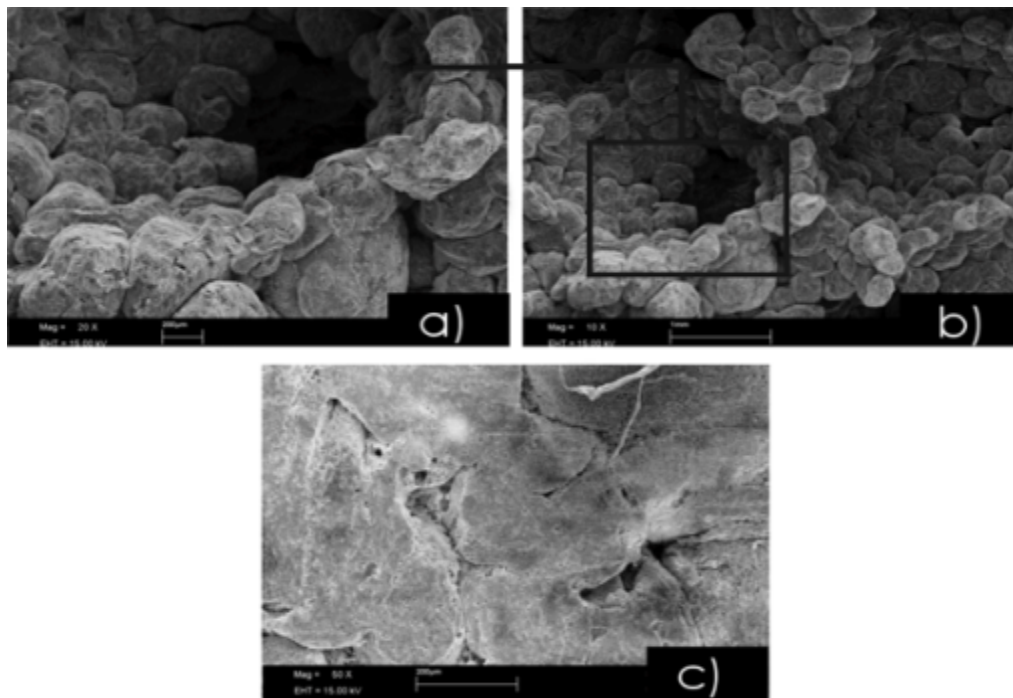


Figura 42.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 580 °C a diferentes aumentos donde: a) 20 x, b) 10 x y c) 50 x.



Al continuar con la evaluación de la temperatura de sinterización, 600 °C fue la cuarta temperatura elegida. En la Figura 43 a, b, c se presentan las micrografías tomadas mediante la técnica de MEB a la espuma de magnesio a 50, 100, 250 aumentos. En las micrografías se muestra claramente que el proceso de sinterización ha mejorado considerablemente, ya que las partículas muestran que han soldado entre las caras adyacentes, lo cual, trae consigo una gran homogeneidad en el sinterizado de los polvos a la temperatura de 600 °C. En la Figura 43 b se observa claramente la existencia de múltiples uniones entre las partículas a pesar del su gran tamaño (400-500 μm). Es así, que al presentar zonas muy sólidas en la estructura de la espuma, ésta mostrara una mayor resistencia mecánica.

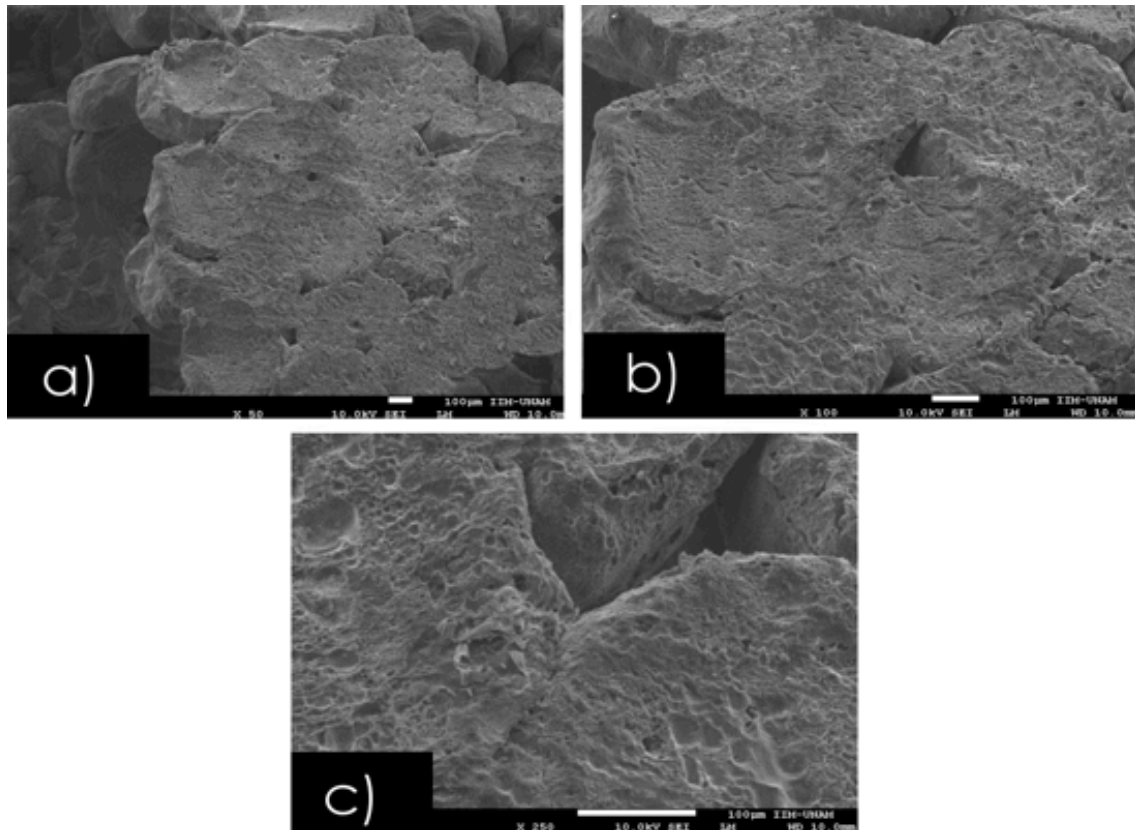


Figura 43.-Micrografías obtenidas de MEB de las espumas de magnesio después del sinterizado a 600 °C. a) 50, b) 100 y c) 250 aumentos.



A fin de garantizar que se ha encontrado la temperatura adecuada de sinterización (600 °C), la quinta y última temperatura evaluada después del proceso de sinterización fue a 620 °C. En este punto es importante mencionar que a 620 °C se confirma la sinterización de las espumas de magnesio. Sin embargo, en la Figura 44 se presenta la micrografía obtenida a partir de MEB a 500 aumentos donde claramente se observa que al someter las espumas a un tratamiento de 620 °C, el magnesio tiende a la volatilización.

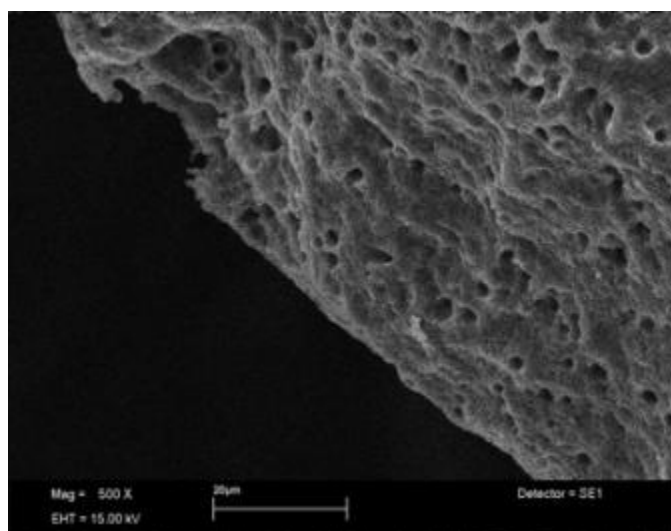


Figura 44.-Micrografías obtenidas de MEB a 500 aumentos, de una espuma de magnesio sometida a un tratamiento de 620°C.

Así, una vez obtenidas las condiciones adecuadas para sinterizar las espumas de magnesio con el polvo Alfa Aesar, para comprobar que estas condiciones sean repetitivas, se sinterizaron muestras en verde a 600 ° C, cuyo polvo empleado fue el de la marca Sigma Aldrich. En la Figura 45 se muestran la micrografías obtenidas de SEM de las espumas de magnesio de polvo Sigma Aldrich a 25, 100, 500 aumentos. En la Figura 45 a y b se muestran las micrografías de las espumas de magnesio a 25 aumentos, en ellas se observa claramente como los polvos están muy bien unidos dada



la formación de cuellos metálicos que presentan. En cuanto a sus poros, estos presentan una buena interconexión. Sin embargo, en las imágenes se puede constatar que estos presentan una amplia deformación debido a la carga de 557 MPa que sufrieron las muestras durante la etapa de compactación. En la Figura 45 c y d, se presentan las micrografías obtenidas de SEM a 100 y 500 aumentos, en ellas podemos observar que a pesar de que las partículas muestran un buen acomodo, las superficies presentan rugosidad. Tal vez la rugosidad se debe por la irregularidad que presentaban los polvos originales (Figura 29 c y d).

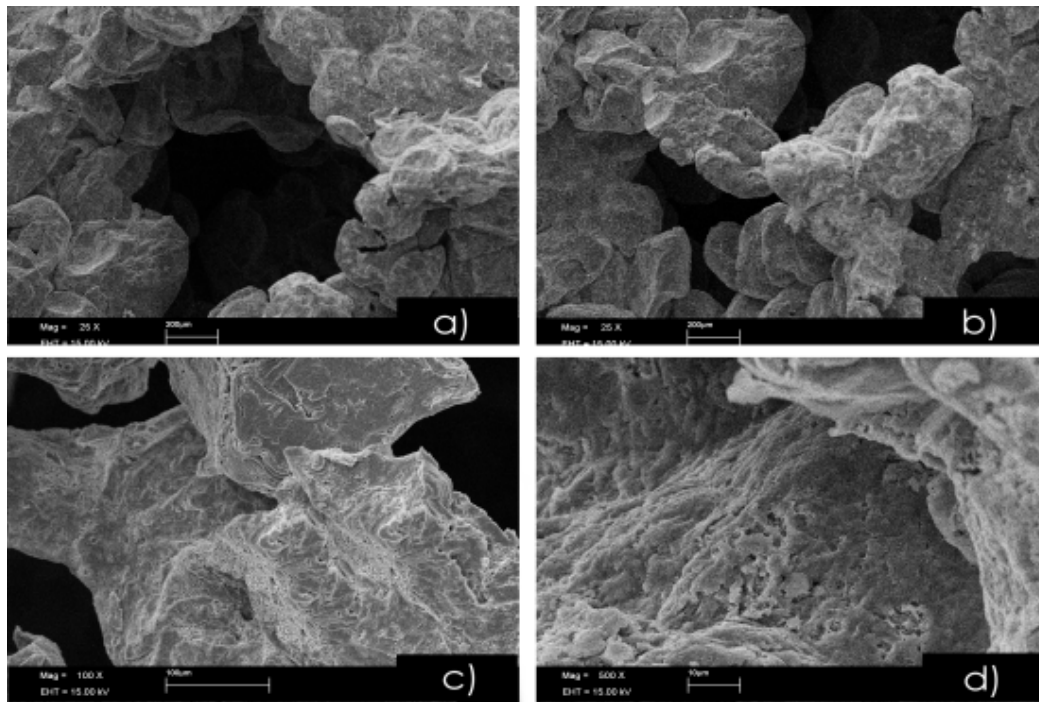


Figura 45.-Micrografías obtenidas de MEB de una espuma de magnesio sometida a un tratamiento de 600°C, donde: a) y b) 25 x, c) 100 x y d) 500 x.

En base a los resultados mostrados, podemos decir que la temperatura más adecuada de sinterización de las espumas de magnesio es a 600 °C (Figura 43 y 45) pues las partículas muestran que existe una muy buena unión entre las caras adyacentes (cuellos formados entre partículas). A temperaturas menores de 600 °C, las espumas están unidas



mecánicamente, pues carecen de la formación de dichos cuellos, por lo cual no se esperará un comportamiento mecánico propio de una espuma metálica. Por el contrario, al llevar a cabo la sinterización a $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, hay formación de cuellos metálicos debido a la fusión incipiente propia del magnesio. Sin embargo, tomando como base la Figura 44 a $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiende a “evaporarse”. En la Figura 46 muestra la rampa de calentamiento encontrada, para obtener las espumas de magnesio a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

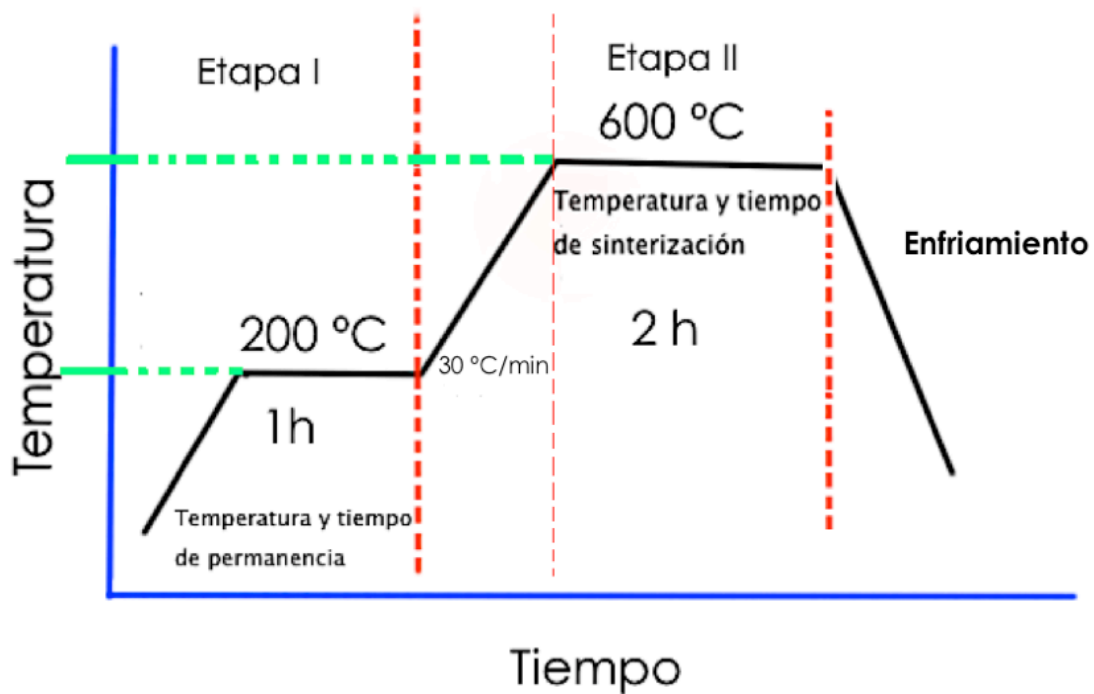


Figura 46.-Rampa de calentamiento óptima para sinterizar las espumas de magnesio.

Por otra parte, para poder corroborar macroscópicamente la porosidad e interconexión de las espumas de magnesio producidas, fue necesario apoyarse de un microscopio estereoscópico como el mostrado en las Figuras 23 c y 28 b. En la Figura 45 se muestran las imágenes obtenidas a partir de dicho microscopio, de las espumas de magnesio con ambos tipos de polvo utilizado (Alfa Aesar y Sigma Aldrich), las cuales fueron sinterizadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando el dispositivo creado para sintetizar materiales densos y porosos.

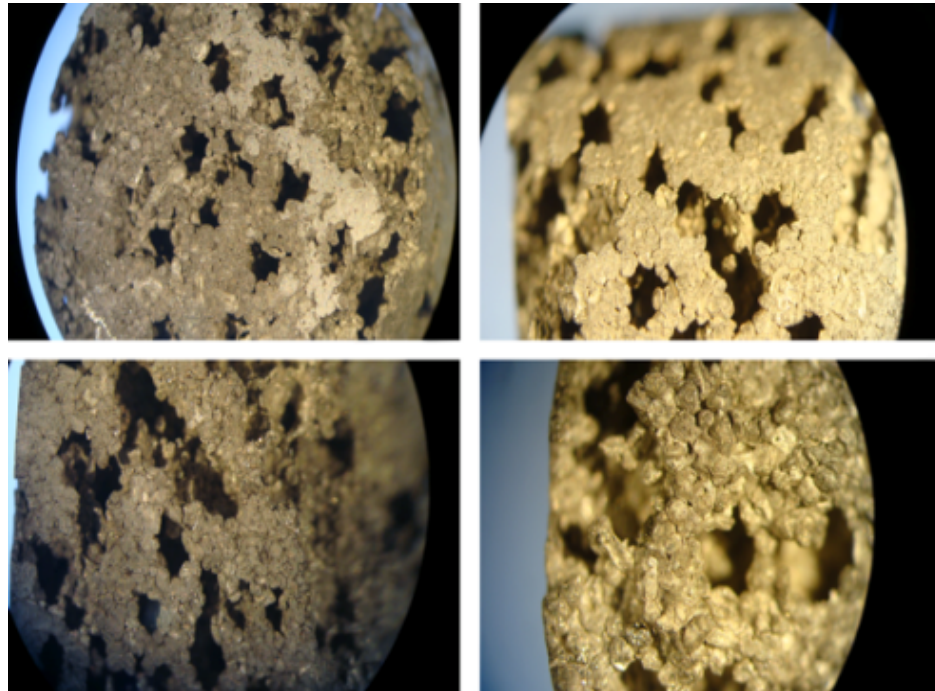


Figura 47.- Imágenes a 25 x obtenidas de un micro estereoscopio de las espumas de magnesio a 600 °C durante 2 horas.

A partir de estas imágenes se pudo confirmar que las espumas de magnesio obtenidas muestran una buena sinterización, sus poros son de tipo abierto, los cuales presentan un alto grado de interconexión. En cuanto a la forma que presentan los poros, ésta sufre pequeñas variaciones, las cuales son atribuidas por las cargas aplicadas durante la compresión de las mezclas.

Con lo anterior, podemos confirmar que gracias al diseño y construcción del sistema de materiales metálicos densos y porosos, se logró tener un mayor control tanto de la temperatura, así como de la atmósfera controlando la reactividad del magnesio y producir así espumas de magnesio puro altamente porosas e interconectadas.



3.3 Porosidad de las espumas de magnesio

Las densidades relativas calculadas de las espumas para las proporciones de porcentaje en volumen de 43 Mg- 57 carbamida y 38 Mg-62 carbamida fueron de 0.388 y 0.364, respectivamente.

En base a la densidad relativa, se determinó el porcentaje de porosidad usando la siguiente fórmula:

$$P = (1 - \rho_e / \rho_t) \times 100 \quad (4)$$

Y sustituyendo los valores de la densidad relativa se obtuvieron los porcentajes de porosidad de 61.18 % y 63.6% para las espumas con las proporciones de porcentaje en volumen de 43 Mg- 57 carbamida y 38 Mg- 62 carbamida respectivamente. Es importante destacar que el porcentaje de porosidad se obtuvo mediante tres métodos diferentes; método de Arquímedes, por picnometría y mediante la relación masa (M)-volumen (V).

De los resultados obtenidos se puede observar que el porcentaje de porosidad de las espumas es ligeramente mayor en una magnitud de 4.18 %-1.6% respecto al porcentaje de carbamida utilizado. Esta pequeña diferencia de porosidad se le puede atribuir a la porosidad que se encuentra entre las partículas esféricas de magnesio y en menor medida a la microporosidad generada en la fusión parcial del magnesio durante la sinterización.



3.4 Pruebas Mecánicas

La aplicación final que se le dé a un material depende en gran medida de las propiedades mecánicas que presente y en el caso de los materiales porosos no hay excepción. Así, para caracterizar y evaluar las aplicaciones de las espumas, es necesario estudiar su comportamiento en compresión. Pues de acuerdo a la gráfica de esfuerzo-deformación a compresión (ver Figura 11), los materiales porosos muestran cierta tendencia caracterizada en tres zonas [6, 8, 55, 91]:

- Zona elástica.
- Zona de absorción de energía.
- Zona de densificación.

Es así que se evaluaron las espumas metálicas obtenidas a 600 ° C, cuyo porcentaje en volumen es 43 Mg- 57 carbamida y 38 Mg-62 carbamida, el magnesio de las muestras es el proporcionado por la empresa Alfa Aesar. En la Figura 47 a y b se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de las espumas de magnesio a 43 y 38 % en volumen. Al comparar las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas de la prueba de compresión con la curva ideal de las espumas (Figura 11) podemos decir, que las espumas de magnesio muestran un comportamiento a compresión del tipo poroso. En la Figura 47 se observan claramente las zonas características. La zona elástica corresponde a la deformación de poros o celdas. Una zona de absorción de energía (Plateau o meseta) que es cuando los poros comienzan a colapsar progresivamente debido a la deformación plástica. Y una zona de densificación en donde la espuma colapsa completamente. De estas curvas se observa claramente que conforme disminuye el número de partículas de magnesio en las espumas disminuyen los valores de cadencia, debido al menor número de uniones partícula-partícula creado. El esfuerzo de cadencia de la espuma con 43.3 % en volumen de magnesio fue de 2.4 MPa y de 1.6 MPa para la de 45% de Mg.

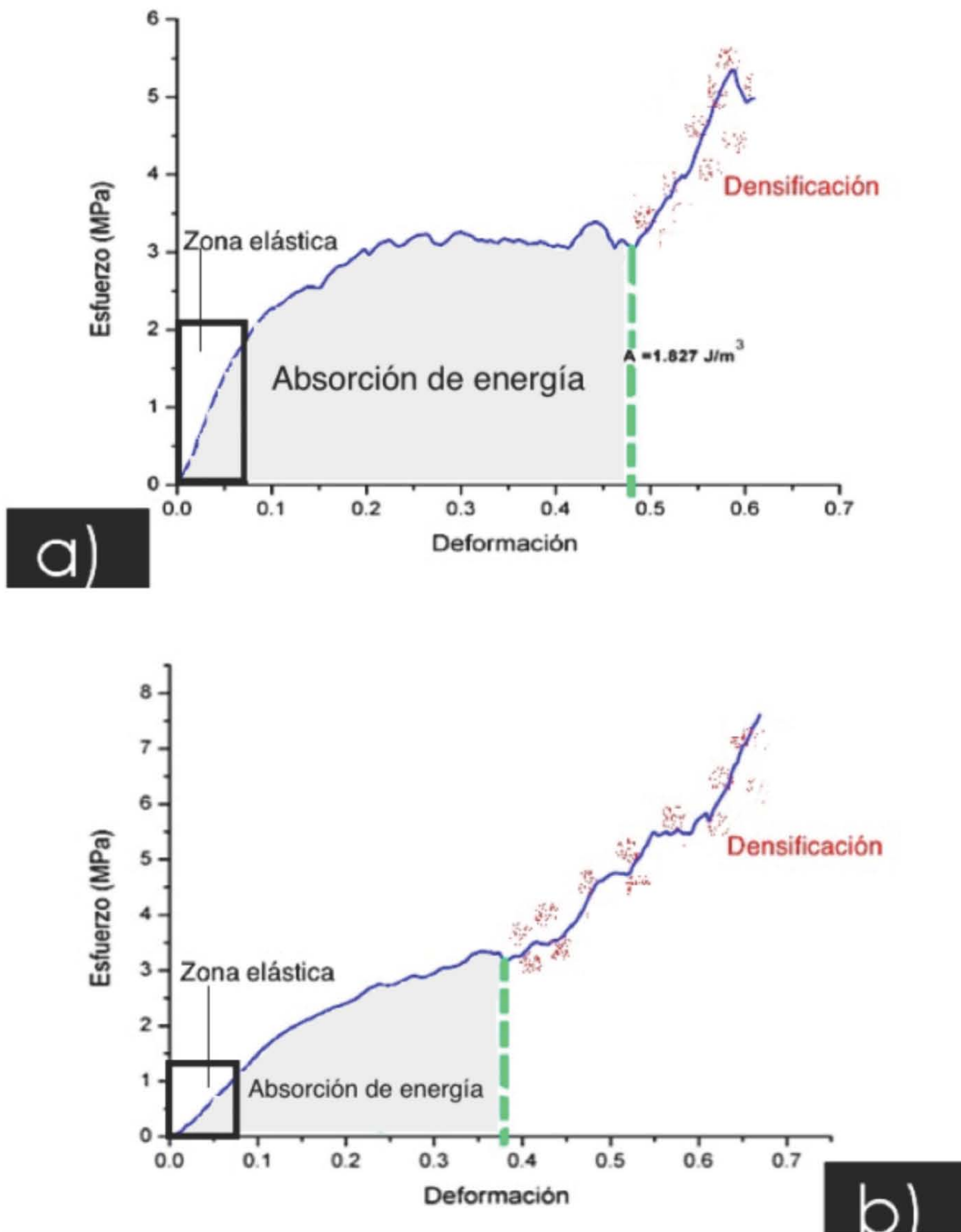


Figura 48.-curvas de esfuerzo-deformación para espumas de magnesio con un porcentaje en peso de magnesio de: a) 50, b) 45.



Al comparar las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas en este trabajo y las reportadas en la literatura [87], se puede decir que las espumas reportadas en este trabajo presentan propiedades a compresión similares o mejores, pues los tamaños de partícula utilizados son mayores a los reportados en la literatura. En la Figura 49 se muestra la comparación de las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas después de las pruebas de compresión y las reportadas en la literatura [87].

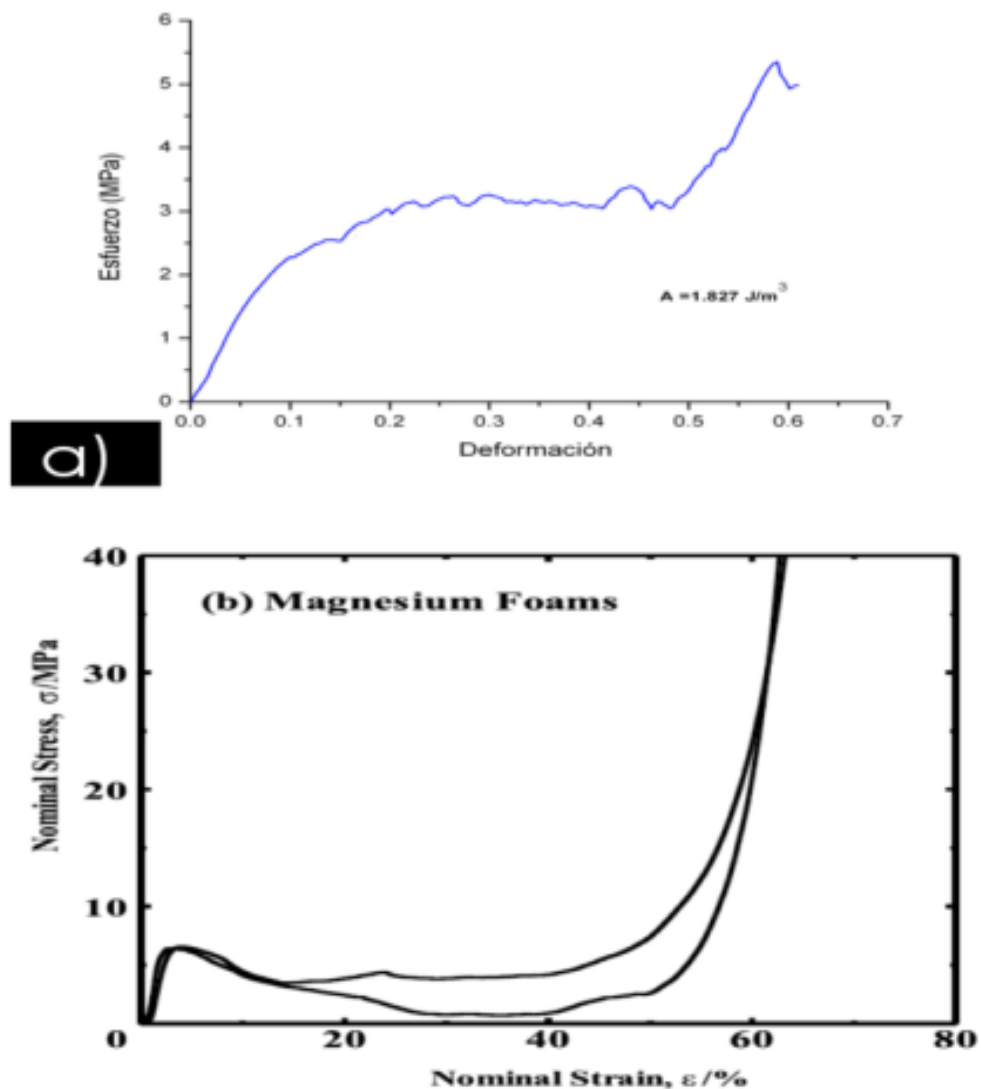


Figura 49.-Comparación de las curvas de compresión-de las espumas de magnesio obtenida y reportada en la literatura [87].



CONCLUSIONES

Para concluir, podemos decir que en base a los objetivos planteados para esta investigación, espumas de Mg con tipos de poro abierto e interconectados, pueden obtenerse utilizando la ruta de PDS. Así, las condiciones encontradas para lograr las espumas magnesio fueron: 1) agregar etanol durante la mezcla, funcionando como adhesivo y así lograr una mezcla homogénea y bien distribuida, 2) La disolución de las muestras en verde fue necesario llevarlas a cabo en un ambiente básico, ya que esto contribuyó a reemplazar la capa de óxido, la cual hace prácticamente imposible la sinterización, por una de $Mg(OH)_2$ de menor temperatura de fusión, 3) La presión de compactación óptima encontrada para la fabricación de la muestra en verde fue de 557 MPa por diez minutos, 4) La temperatura óptima de sinterización es de 600 °C y 5) Una hora, tiempo total del proceso de sinterizado.

La obtención de las espumas de magnesio de poros interconectados se debe en gran parte, al diseño y construcción del sistema de materiales metálicos densos y porosos (equipo). Ya que con este sistema se logró tener un mayor control tanto de la temperatura, así como de la atmósfera, logrando con esto disminuir la reactividad del magnesio en comparación con otros dispositivos. Esta es la razón, por la cual, dicho dispositivo se encuentra en trámite de patente.

Con este dispositivo, la espuma con el mayor porcentaje de porosidad obtenido fue de 63.18 %. Este porcentaje estuvo en función de la cantidad y tamaño de material de sacrificio utilizado, así como las características de los polvos de magnesio.

A pesar de que en este trabajo, los tamaños de las partículas son superiores a las utilizadas en la producción de espumas de magnesio por métodos



similares, al comparar las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas con las de la literatura [87] podemos decir que, las espumas reportadas en ésta investigación presentan propiedades a compresión similares o mejores.



TRABAJO FUTURO

- Mejorar las condiciones en verde para lograr sinterizar espumas de magnesio con un porcentaje en peso de 40 Mg- 60 carbamida y superiores a éste.
- Mejorar la interconexión y las propiedades mecánicas de las espumas al combinar los tamaños del material de sacrificio (grande y chico) durante el mezclado.
- Probar durante la disolución en agua destilada e hidróxido de sodio a un pH superior a 11.5, dado que en la literatura se reporta que la pasividad del Mg (OH)₂ se alcanza únicamente a estos valores, lo cual le da al magnesio protección contra la corrosión.
- Probar la disolución del magnesio en otras soluciones a fin de lograr la pasividad del magnesio y así facilitar aún más la sinterización.
- Caracterizar las espumas metálicas mediante las pruebas de adsorción, con el fin de analizar la posibilidad de utilizar las espumas obtenidas en esta investigación como filtros o absorbedores de CO y CO₂.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kozo I., Komarneni S. and Nanko M., Porous materials: process technology and applications, Kluwer Academic Publishers, **(2008)**.
- [2] Rouquerolt J., Avnir D., Fairbridg C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F, SING K. and. Unger K. K, Pure & Appl. Chem., 66: 8: 1739-1758: **(1994)**.
- [3] Shapovalov V., MRS Bulletin, Porous Metals, April, **(1994)**.
- [4] Lefebvre P., Banhart J., Dunand C., Advanced Engineering Materials, 10(9): 775–787:**(2008)**.
- [5] Schiüth F., Sing K. and Weitkamp J., Handbook of porous solids, volume 1, WILEY-VCH, **(2002)**.
- [6] Gibson J., Ashby F., Cellular solids, structures and properties, Cambridge University Press, **(1998)**.
- [7] Gibson J., Ashby F. and Harley A. B., Cellular materials in nature and medicine, Cambridge University Press, **(2010)**.
- [8] Gibson J., Journal of Biomechanics. 38: 377-399: **(2005)**.
- [9] Meyers M. A., Chen P. Y., Yu-Min L. A., Seki Y., Progress in Materials Science. 53: 1-206: **(2008)**.
- [10] Chen P. Y., McKittrick J., Meyers M. A., Progress in Materials Science. 57: 1492-1704: **(2012)**.
- [11] Fratzl P., Weinkamer R., Progress in Materials Science. 52:1263–1334: **(2007)**.
- [12] Weinkamer R., Fratzl P., Materials Science and Engineering. 31: 6: 1164-1173: **(2011)**.



- [13] Cost, Principles and Development of Bio-Inspired Materials, Published by BOKU – University of Natural Resources and Applied Life Sciences, **(2010)**.
- [14] Currey D. J., Bones, Princeton University Press, **(2002)**.
- [15] Silva et al, International Materials Review. 50: 6: 345-365: **(2005)**.
- [16] Mathias H., Luxner Woez A., Stampfl J, Fratzl P., Heinz E. P., Acta Biomaterialia. 5: 381-390: **(2008)**.
- [17] Rho J. Y., Kuhn Spearing L, Zioupos P. Med Eng Phys. 20: 92–102 **(1998)**.
- [18] Lautner S., Backmann F., Developments in X-Ray Tomography VIII, edited by Stuart R. Stock, Proc. of SPIE. 8506: **(2012)**.
- [19] Clottes J., Journal of Archaeological Science. 20: 223-235: **(1993)**.
- [20] Mathias H., Stampfl J., Heinz E. Pettermann, International Journal of Solids and Structures. 44: 9: 2990-3003: **(2007)**.
- [21] Banhart J., Prog. Mater. Sci. 46: 559–632: **(2001)**.
- [22] Xiao H. et al., Heat Transfer Engineering. 33: 12: 991-1009 **(2012)**.
- [23] Mohamed S. A., Materials Letters. 64: 935-937: **(2010)**.
- [24] Kou D. P., Li J. R., Yu J. L., Cheng H. F., Scripta Materialia. 59, 483-486: **(2008)**.
- [25] Marie E., Fazekas A., Salvo L., Dendievel R., Youssef S., Cloetens P., Letang J. M., Composite Science and Technology. 63: 2431-2443: **(2003)**.
- [26] Gutiérrez J. A., Vázquez J., Revista de Metalurgia, 44: 5: 457-476: **(2008)**.
- [27] Sosnick B., US Patent 2434775: **(1948)**.
- [28] Altenbach H., Cellular and porous materials in structures and processes, courses and lectures. CISM. No. 52: **(2010)**.
-



- [29] Kwan M., Young A., Won S., Yeon C. Y. and Hyung S. K., Materials Transactions. 46: 3: 622-623: **(2005)**.
- [30] Banhart J., Solidification Science, December, **(2000)**.
- [31] Surace R., De Filippis L., Ludovico A. D., Boghetich G., Materials & Design. 30:1878-1885: **(2009)**.
- [32] Christopher P., Matthew O, Vaujour E., Fahmi A., D'Aléo A., Fritz V., Moriarty P., chapter 1 Self-Organised Nanoparticle Assemblies: A Panoply of Patterns, Studies in multidisciplinary. 5: 1-20: **(2008)**.
- [33] Wu Z. and He D., Chinese Sci. Bull. 45:348-352, **(2000)**.
- [34] De Meller M.A., French Patent 615,147, **(1926)**.
- [35] Sosnick B. US Patent-2434775, **(1948)**.
- [36] Davies G. J., Zhen S. J., Mat. Sci. 18:1899: **(1983)**.
- [37] Banhart J., Weaire D., Phys Today. 7:37:**(2002)**.
- [38] Banhart J., Progress Mater Sci. 46: 559-632: **(2001)**.
- [39] Elliott J. C., US patent 4099961: **(1956)**.
- [40] Elliott J.C., US Patent 2,983,597 :**(1961)**.
- [41] Pashak J. F., US Patent 2,935,396: **(1960)**.
- [42] Allen B. C., Mote M. W, A.M. Sabroff, US Patent 3,087,807: **(1963)**.
- [43] Niebyski L. M., C.P. Jarema, US Patent 3,847,591: **(1974)**.
- [44] Speed S.E, US Patent 3,981,720: **(1976)**.
- [45] Patten J.W., US Patent 4,099,961: **(1978)**.



- [46] Zhen S., G.J. Davies, Metallic foams: their production, properties and applications, *Journal of Materials Science*, 18: p. 1899-1911, **(1983)**.
- [47] Akiyama S. et al., US Patent 4,713,277, **(1987)**.
- [48] Jin I., L.D. Kenny, H. Sang, US Patent 4,973,358, **(1990)**.
- [49] Baumeister J., German Patent 4018,360, **(1991)**.
- [50] Gergely V., B. Clyne, *Advanced Engineering Materials*. 2:175-178:**(2000)**.
- [51] Leitmeyer D., H.P. Degischer, H.J. Flankl, *Advanced Engineering Materials*. 4: 735-740: **(2002)**.
- [52] Ashby M. F., A. G. Evans y J. W. Hutchinson. *Solid St. Mat. Sci.* 3: 288-303: **(1998)**.
- [53] Zhao Y. Y., Sun DX. *Scripta Mater.* 44:105: **(2001)**.
- [54] Soboyejo W.O. y Srivatsan T.S., *Advanced structural materials: Properties, Design Optimization, and Applications*, Ed. CRC Press, New Jersey, EE. UU, pp. 103-120: **(2007)**.
- [55] Ashby, M.F. et al. *Metal foams: a design guide*, Butterworth-Heinemann, **(2000)**.
- [56] Davies G.J., Shu Zhen, *Journal of Materials Science*. 18: 1899-1991: **(1983)**.
- [57] Sun D. X., Y. Y. Zhao, *Materials Letters*. 59: 6-10: **(2005)**.
- [58] Marie E., Fazekas A, Salvo L., Dendievel R., Youssef S., P. Cloetens, J. M. Letang, *Composite Science and Technology*. 63: 2431-2444: **(2003)**.
- [59] kaoua S., Dahmound D., Balhadj E. E., Mohammed Azzaz, *Journal of Alloys and Compounds*. 47:147-152: **(2008)**.



[60] Wegst U. G. K. and Ashby M. F., Philosophical Magazine 84: 21: 2167-2187: **(2008)**.

[61] Kubo Y., Igarashi H. Patente EUA 4331477, **(1991)**.

[62] Sun D. X. and Zhao Y.Y., Metallurgical and Materials Transactions B., 34b: 69: **(2003)**.

[63] Jiang B., Zhao N. Q., Shi C.S, Li J. J., Scripta Materialia. 53:781–785: **(2005)**.

[64] Jiang B., Zhao N.Q., Shi C.S., Du X.W., Li J.J., Man H.C., Material Letters. 59: 3333–3336: **(2005)**.

[65] Yang Y. J., Han F. S., Yang D. K., Zheng K., Materials Science and Technology. 23: 4: **(2007)**.

[66] Barletta M., Giserio A., Guarino S., Rubino G., Journal of Manufacturing Science and Engineering. 131: **(2009)**.

[67] Baffi H., Habibolahzadeh A., Materials and Desing. 31: 4122- 4129: **(2010)**.

[68] Hangai Y., Yoshida H., Yoshikawa N., Metallurgical and Materials Transactions A. 43A: 803: **(2012)**.

[69] Fernández P. et Al., Revista de Metalurgia. 44 : 6: 540-555, **(2008)**.

[70] Fernández P. et Al., Revista de Metalurgia. 45(2): 124-142: **(2009)**.

[71] Arrance F.C., Patente EUA 3287166: **(1966)**.

[72] Bram M. et Al, Advances Engineering Materials. 2: 196: **(2000)**.

[73] Jackel M., Patente Alemania. 210770: **(1983)**.



- [74] Kearns M. W. Et Al, Int. J. Powder Met. 24: 59: **(1988)**.
- [75] Martin R. L., Patente, EUA, 5564064: **(1996)**.
- [76] Drolet J. P., Int. J. Powder Met. 13: 223: **(1977)**.
- [77] Kulkarni S. B., Ramakrishnan P., Int. J. Powder Met. 9: 41: **(1973)**.
- [78] Arrance F. C. Patente EUA 3287166. **(1966)**.
- [79] Eisenmann M., Metal powder technologies and applications. ASM Handbook. 7: p. 1031:**(1998)**.
- [80] Göhler H., Löthman P., Waag U., Schneiderei H. y Bernhard E., Proc. 2nd Int. Conf. Cellular metals and metal foaming technology, MIT-Verlag, Bremen, Alemania,, pp. 391-396, **(2001)**.
- [81] Bram M., Stiller C., Buchkremer H. P., Stover D., Bauer H., Advanced Engineering Materials. 2: 196-199: **(2000)**.
- [82] Nishiyabu K., Matsuzaki S. y Tanaka S., Proc. Cellmet, Cellular Metals for structural and functional applications. G. Stephani and B. Kieback (Eds.), Fraunhofer IRB Verlag, Dresden, Alemani. pp. 180-187: **(2005)**.
- [83] Seksak Asavavisithchai, Et. Al., Chiang Mai J. Sci. 36(2): 001-006: **(2009)**.
- [84] Laptev A., Bram M., Buchkremer H. P. y Stöver D., Powder Metall. 47: 85-92: **(2004)**.
- [85] Jiang B., Zejun W., Zhao N., Scr. Mater. 56: 169-172: **(2007)**.
- [86] Jiang B., Zhao N.Q., C.S. Shi y J.J. Li, Scr. Mater. 53: 781-785: **(2005)**.
- [87] Wen C. E., Mabuchi M., Yamada Y., Shimojima K., Chino Y. and Asahina T., Scripta Mater. 45:1147–1153: **(2001)**.



- [88] Wen C. E., Yamada Y., Shimojima K., Chino Y., Hosokawa H. and Mabuchi M., *Mater. Lett.* 58: 357–360: **(2004)**.
- [89] Yang D. H., Y. Shang-Run, W. Hui, M. Ai-Bin, J. Jing-Hua, C. Jian-Qing and W.Ding-Lie, *Mater. Sci. Eng. A* 527: 5405: **(2010)**.
- [90] Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J. and Díaz G., *Biomaterials.* 27:1728-1734: **(2006)**.
- [91] Banhart, et al., *Journal of Material Science.* 33: 1431-1440: **(2008)**.
- [92] Baumeister J., Banhart, et al, *Materials and Design.* 18: 217-220: **(1997)**.
- [93] Xu Z. G., Fu J. W., Luo T. J. and Yang Y. S., *Mater Design* 34:40: **(2012)**.
- [94] Zeng R., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C., *Adv. Eng. Mater.* 10: B3–B14: **(2008)**.
- [95] Jaroslav Čapek, Dalibor Vojtěch, *Materials Science and Engineering C*33: 564–569: **(2013)**.
- [96] Li N. and Zheng Y., *J. Mater. Sci. Technol.* 29(6):489-502: **(2013)**.
- [97] David C. Dunand, *Advanced Engineering Materials.* 6: 6: **(2004)**.
- [98] Wang G. X., Dahms M., *MET TRANS.* 24A: 1517: **(1993)**
- [99] Campoli G., *Materials and Design.* 49: 957–965: **(2013)**.
- [100] Jiang B., N.Q. Zhao, C.S. Shi, J.J. Li. Processing of open cell aluminum foams with tailored porous morphology. *SCRIPTA MATERIALIA.* 53: 781–785: **(2005)**.
- [101] Editorial ASM International, *ASM handbook.* 4: 739-742: **(1991)**.
- [102] ASTM, B331- 95 (Reapproved 2010) "Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction", **(2010)**.
-



- [103] Kalpakjian S., Schmid S. R.. Manufactura ingeniería y tecnología. Cuarta edición. Editorial Prentice. Hall. México. **(2002)**.
- [104] Molera P., Introducción a la pulvimetalurgia, Ediciones Ballaterra. 1-62: **(1977)**.
- [105] Mikell P. Groover, fundamentos de manufactura moderna, McGraw-Hill, tercera edición. 337-355: **(2007)**.
- [106] Krueger B. R., Mutz A. H., Vreeland T., MET TRANS. 23^a: 55: **(1992)**.
- [107] Neu T. R., Mukherjee M., Garcia-Moreno F., Banhart J., 7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams, MetFoam. 133-140: **(2011)**.
- [108] Cadena F. J. H., Tesis "Obtención de espumas metálicas de Al por ruta sólida", IIM-UNAM **(2013)**.
- [109] Upadhyaya G. S., Powder metallurgy technology, Cambridge International Sciencepublishing, Primera edición, **(2002)**.
- [110] Wolff M., Ebel T., Dahms M, Advanced Engineering and Materials. 12: 9: 829-836: **(2010)**.
- [111] ASM Handbook, Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, **(2003)**.
- [112] Gupta M. and Ling Sharon N. M., Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites, John Wiley and Son's Publication, **(2011)**.
- [113] Friedich H., Mordike B., Magnesium technology- metallurgy, Design data, Applications, Springer **(2006)**.



[114] Burke P., tesis “investigation of the sintering fundamentals of magnesium powders”, Department of Process Engineering and Applied Science, Dalhousie University **(2011)**.

[115] Winston R., Uhlig H., Corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering, Wiley Interscience, **(2008)**.

[116] Sánchez F. et al., Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 21: 1: **(2001)**.

[117] D. Poquillón, J. Lemaitre et al., Powder Technology, 126: 65-74: **(2002)**.

[118] Makar G. L. and Kruger J., International Materials Reviews. 38: 3: **(1993)**.

[119] Burke P., Fancelli D., Kipouros G. J., Light Metals in Transport Applications, Ed. M.O. Pekguleryuz. 183-195: **(2007)**.

[120] Yao H. B. et al, Applied Surface Science. 158: 112–119: **(2000)**.

[121] Atrens A. et al, Journal of Magnesium and Alloys. 1: 177-200: **(2013)**.