

## DEFECTOS Y COMPORTAMIENTO REOLÓGICO EN LA MANUFACTURA DE ESPUMAS CERÁMICAS

S.Y. Gómez <sup>(1,2)</sup>, J.A. Escobar <sup>(1)</sup> y O.A. Alvarez <sup>(2)</sup>

(1) Grupo de Materiales y Manufactura (CIPP-CIPEM), Universidad de los Andes, COLOMBIA.

(2) Grupo de Diseño de Productos y Procesos (GDPP), Universidad de los Andes, COLOMBIA.

E-mail (autor de contacto): [sergioyesidg@gmail.com](mailto:sergioyesidg@gmail.com)

### RESUMEN

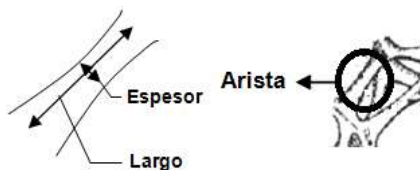
Las espumas cerámicas son materiales cerámicos que poseen estructura celular, los cuales son comúnmente manufacturados por el método de la réplica, método utilizado en el desarrollo de este trabajo. La réplica consiste en utilizar una espuma de poliuretano para copiarla, recubriendo la misma con una suspensión cerámica (polvo cerámico & aditivos), posteriormente se llevan a cabo ciclos térmicos para extraer el poliuretano y sinterizar el cerámico. En este trabajo se desarrollaron espumas cerámicas por el método de la réplica, a partir de polvos cerámicos de  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  (YSZ),  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$  (PSZ). Se estudiaron los macrodefectos de las estructuras y defectos en la superficie de las paredes como los bordes de grano en relación al tamaño de la espuma base y la temperatura de sinterización, por otro lado, se estudió la relación entre los macrodefectos generados en el cerámico, debidos al procesamiento, y las curvas reológicas de las suspensiones cerámicas precursoras. El estudio muestra que la disminución de los defectos macro y micro está dada por la temperatura de sinterización y por el aumento de la dependencia del tiempo de las suspensiones cerámicas precursoras, sin embargo, el último parámetro disminuye en importancia al disminuir el espesor de la pared de poliuretano usada en la manufactura.

**Tópico 4:** Materiales Cerámicos

**Palabras clave:** Espumas cerámicas, reología, método de la réplica, estructura celular.

### 1. INTRODUCCIÓN

Un sólido celular es un material conformado por aristas que forman un arreglo tridimensional que conforma la estructura celular (ver Figura 1.) [1]. Actualmente existen sólidos celulares hechos de polímeros, metales y materiales cerámicos, de estos los más estudiados son los primeros y los cerámicos los menos estudiados; de modo que, el flujo de conocimiento de los sólidos cerámicos es derivado del estudio de las estructuras poliméricas [2]. Las espumas cerámicas (EC) son un subconjunto particular de materiales cerámicos con estructura celular, los cuales tienen propiedades que dependen tanto del material como de su topología [1].



**Figura 1.** Esquema de la estructura de la espuma.

La importancia de las EC se atribuye a las propiedades derivadas de la sinergia de la estructura porosa con el material cerámico. Propiedades que son debidas a la estructura ( $\epsilon > 0.7$ ) (alta área

superficial, alta permeabilidad, baja densidad, etc.), y la inherentes a los materiales cerámicos (resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas, etc.). Estas propiedades hacen posible aplicaciones como: soportes catalíticos [3], filtros para fundición de metales [4], filtros de gases calientes [5], quemadores porosos [6], implantes porosos [7], entre otras.

Las espumas cerámicas son manufacturadas por diferentes métodos: espumación directa, agentes espumantes, réplica y variantes de los mismos [8]. Estos métodos tienen en común el uso de suspensiones cerámicas como punto de partida en las primeras etapas del proceso, sin embargo, difieren en la manera en que se le da forma a la estructura.

El método de manufactura de mayor uso, e implementado en este trabajo, es el denominado método de la réplica, debido a que es económico de implementar y por el alto control de porosidad alcanzado. Este método consiste en la impregnación de una espuma polimérica con suspensiones cerámicas que contengan tanto contenido de sólidos como tipo y cantidad de aditivos apropiados, seguido de un tratamiento térmico, donde se extraen tanto los aditivos como el precursor orgánico, y posteriormente se sinteriza la estructura cerámica remanente.

Una revisión conjunta de trabajos previos en el tema [9-17], sugieren que independiente del material cerámico usado para manufacturar la espuma por el método de la réplica, las propiedades de la pieza final dependen del comportamiento de la suspensión cerámica y de los poros por pulgada (ppi) de la espuma de poliuretano utilizada.

En este trabajo se estudia el comportamiento reológico de las suspensiones cerámicas relacionándolo con la estructura final de espumas cerámicas fabricadas por el método de la réplica. Para ello se investigó la dependencia del ppi y la temperatura de sinterización respecto a la resistencia mecánica y la estructura para un sistema conocido (YSZ), y se manufacturaron otros sistemas con  $Al_2O_3$  y PSZ relacionando los reogramas con la estructura obtenida para diferentes ppi.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIAS PRIMAS

Las suspensiones cerámicas fueron preparadas con los siguientes materiales:

- a) Precursores Cerámicos: zirconia estabilizada con itria (8YSZ 8 mol%,  $D_{50} = 0.6 \mu m$ , TZ-8YS, Tosoh, Japan), zirconia parcialmente estabilizada con itria (PSZ 3mol% Y,  $D_{50}=2.5 \mu m$ , Zircoa, EUA), alúmina ( $Al_2O_3$ ,  $D_{50}=2.3 \mu m$ , Alcoa, Brasil). El precursor es mezclado en forma de polvo junto a los aditivos, conformando la suspensión cerámica, este cerámico a su vez es el material de la espuma final.
- b) Dispersantes: (DS001, Polymer Innovations, EUA), (DS009, Polymer Innovations, EUA), poli-metacrilato de amonio (Darvan C, EUA). Una mayor adsorción del dispersante por parte de los polvos, mejora la eficiencia de empaquetamiento, dando como resultado una pieza en verde con mayor densidad (Liu (2000)), además la presencia del dispersante disminuye la sedimentación en los sistemas de suspensiones cerámicas (Park et al. (2002a)).
- c) Aglomerantes: (WB4053, Polymer Innovations, EUA) y (WB4101, Polymer Innovations, EUA), poli-vinil acrilato (PVA, VETEC, Brasil). Este aditivo sirve para aumentar la resistencia en verde de la pieza (Hotza and Greil (1995)), además de ayudar a volver más lento el proceso de sedimentación (Park et al. (2002b)).
- d) Solventes: Agua destilada, etanol al 97 v/v% y alcohol isopropílico (IPA). Se usa solvente con el fin de proveer un medio viscoso para obtener la consistencia requerida para conformar los polvos.

Se tomaron 4 formulaciones de suspensiones cerámicas para el desarrollo de este trabajo, las cuales se utilizaron para fabricar las espumas cerámicas, estas se encuentran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Formulaciones de las suspensiones cerámicas

Sistema	Cerámico	%p/p Sólidos	Aglomerante	% p/p Aglomerante	Solvente	Dispersante
Z1	PSZ	80	WB4101	3.5	Etanol	DS009
Z2	PSZ	80	WB40B-53	3.5	IPA	DS005
A1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	WB40B-53	3.5	IPA	DS005
YSZ	YSZ	80	PVA	0.5	Agua	Darvan C

## 2.2. PROCESAMIENTO

Las suspensiones cerámicas de YSZ fueron preparadas como se muestra en el trabajo [17]. Las suspensiones cerámicas de los sistemas Z1, Z2 y A1 fueron preparadas por medio de la mezcla de las materias primas mostradas en la Tabla 1 para cada suspensión. La mezcla se realizó con un agitador de alto corte (BYK, Dispermat, Alemania) con una geometría de perfil dentado de 30 mm de diámetro. Las muestras fueron agitadas durante 5 min con una velocidad de 1800 RPM para romper posibles aglomeraciones. Las materias primas para cada sistema fueron pesadas antes de mezclarlas con una balanza analítica con una precisión de  $\pm 0.005$  g (Analytical, Sartorius, India).

Las suspensiones cerámicas fueron usadas para recubrir espumas de poliuretano (PUF) (FoamPartner GmbH, Suiza) de 10, 20 y 65 poros por pulgada (ppi), este proceso se denomina impregnación. La impregnación consistió en sumergir una PUF de 25x25x25 mm en una suspensión cerámica, comprimiendo la PUF simultáneamente, con el fin de llenar de suspensión toda la estructura porosa. Posteriormente, cada PUF impregnada fue sometida a compresión manual para remover el exceso de suspensión y promover una estructura de celda abierta. Posteriormente las muestras fueron secadas a temperatura ambiente por un período de 24 h.

Las espumas impregnadas y secas, fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno de alta temperatura (1700°C, MHI, EUA). El tratamiento térmico consistió en subir la temperatura a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min hasta alcanzar 500 °C, después con una velocidad de 10 °C/min hasta 1600 °C y 2h a la temperatura máxima. Lo anterior tiene la finalidad de extraer el material de soporte (la PUF) y los aditivos, y finalmente sinterizar la estructura cerámica remanente. En este documento las espumas cerámicas se nombran de la misma forma que su suspensión precursora, con el fin de que sea de fácil referencia para comparar los resultados encontrados para la suspensión y para las espumas manufacturadas.

## 2.3. CARACTERIZACIÓN

**Suspensiones Cerámicas:** Las mediciones reológicas fueron realizadas en los sistemas de suspensiones cerámicas (Z1, Z2, A1), en un reómetro rotacional (AR-G2, TA Instruments, EUA) con una geometría de discos paralelos de 20 mm con distanciamiento entre placas de 1000  $\mu$ m. Se llevaron a cabo pruebas en estado estacionario, con un barrido en velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) entre (0.1-300)  $s^{-1}$  en 600s, tomando la prueba en subida y descenso en el rango de velocidad descrito con el fin de evaluar la dependencia del tiempo de las muestras por medio de la histéresis. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 25°C utilizando una trampa de solventes para evitar la evaporación de la muestra. Las muestras se sometieron a un pre-tratamiento con el cual se alcanzó reproducibilidad en la toma de datos y un porcentaje de variación inferior a 1 %. El pre-tratamiento consta de un cizallamiento a una velocidad de 1  $s^{-1}$  durante 60s, y equilibrio de la muestra durante 60s.

**Espumas Cerámicas:** Las micrografías de las espumas fueron realizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) (JSM-6490LV, Jeol, Japón). Para los ensayos mecánicos bajo

compresión fueron utilizadas espumas de poliuretano de 10 y 20 ppi con dimensiones  $10 \times 10 \times 4,5 \pm 0,1$  cm y muestras de espumas cerámicas de YSZ manufacturadas acorde al trabajo (Gómez et. al) con dimensiones  $2,1 \times 2,1 \times 2,1 \pm 0,3$  cm, con diferentes temperaturas de sinterización (1500, 1550 y 1600 °C) y ppi (10 y 20). Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente, usando una máquina de ensayos universal (Instron, Model 4202, Canton, MA EUA), la velocidad de compresión fue constante a 1 mm/min.

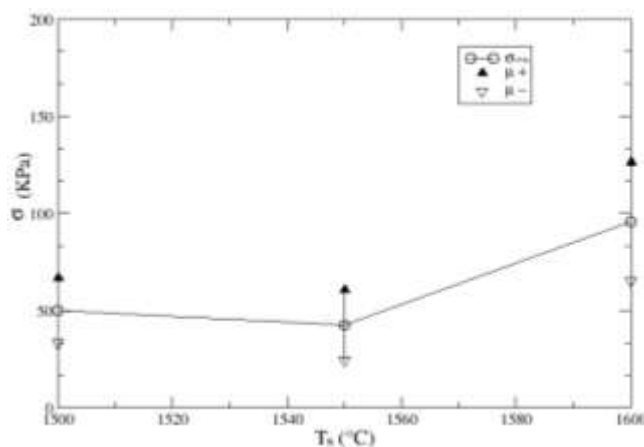
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN & PPI VS RESISTENCIA

Se realizó un análisis factorial con un 95% ( $\alpha=0.05$ ) de confianza para con espumas cerámicas a sinterizadas a diferentes temperaturas (1600°C, 1550°C, 1500°C) y diferente ppi. Dado que el valor alfa escogido fue de 95% de confianza de todos los valores de probabilidad, valores de P por debajo de 0.05 son significantes. Como se puede observar en la Tabla 2, tanto el tipo ppi de la espuma como las interacciones entre los dos parámetros estudiados resultaron ser no significantes, por lo que se argumenta que el tamaño de celda no es un factor influyente en términos de resistencia mecánica.

**Tabla 2.** Análisis de varianza de las pruebas de compresión.

Fuente	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
<b>Modelo Experimental</b>	15867.26	5	3173.45	3.18	0.047
<b>ppi espuma</b>	1531.97	1	1531.97	1.53	0.239
<b>Temperatura de sinterización</b>	10960.32	2	5480.16	5.49	0.020
<b>Interacción</b>	3374.96	2	1687.48	1.69	0.225
<b>Error Puro</b>	11970.75	12	997.56	-	-
<b>Total</b>	27838.02	17	-	-	-



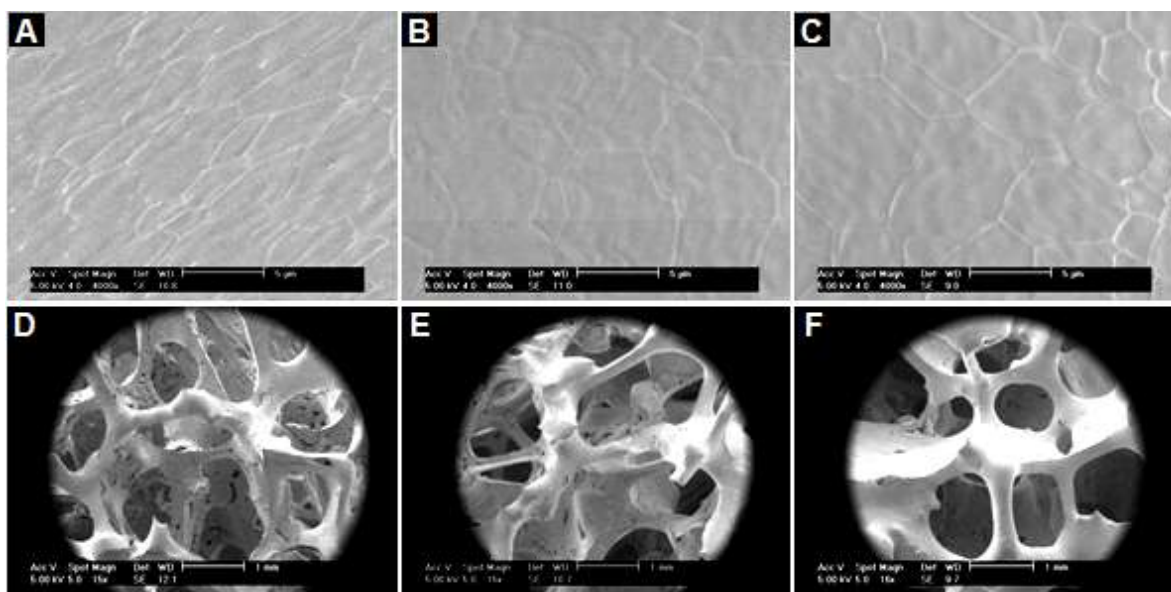
**Figura 2.** Resistencia vs Temperatura Sinterización espumas de YSZ,  $\pm \mu$  intervalo de confianza.

Algunos autores han relacionado la resistencia con la porosidad de la espuma [18], en este caso las espumas poseen porosidad y espesor de arista similar y distinto largo de arista. Sin embargo, según el trabajo [9], el largo de arista podría favorecer la nucleación de una grieta de mayor tamaño en el proceso de manufactura, además, un espesor menor debería favorecer la estructura, dado que se necesita extraer menos material de soporte. Por otro lado, el análisis mostró que la temperatura de

sinterización es significativa ( $P = 0.02$ ). Los resultados de la Figura 2 indican que la temperatura de  $1600^{\circ}\text{C}$  mejora las propiedades mecánicas y es más favorable en el proceso de manufactura.

Las Figura 3 muestra las micrografías de las espumas cerámicas obtenidas (micrografías de la pared celular). La macroestructura muestra una disminución de defectos macroestructurales para  $1600^{\circ}\text{C}$  de temperatura de sinterización, estructura de celda abierta (sin obstrucciones en las caras de la estructura) e interconectada.

Respecto a la microestructura las fronteras de grano tienden a reorganizarse formando ángulos de  $120^{\circ}$  entre las fronteras colindantes. A temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  (Figura 3A) la microestructura se organiza en ángulos dispares teniendo como centro el punto de encuentro de los bordes de grano. En la figura 3B (sinterización de  $1550^{\circ}\text{C}$ ) las fronteras de grano tienden a tener una organización más homogénea y con granos más grandes comparando con su análoga a menor temperatura. Finalmente a  $1600^{\circ}\text{C}$  (Figura 3C) se observa que las fronteras están más definidas y tienen un arreglo con mayor homogeneidad comparando con las otras micrografías. Suponiendo que las tensiones superficiales de cada frontera de grano tienen valores similares, el análisis microestructural revela un estado meta-estable a  $1600^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.** Macro y microestructura de las espumas de YSZ (23 PPI) temperatura de sinterización, 1500 (A, D), 1550 (B, E) y 1600 (C, F)  $^{\circ}\text{C}$ . Abajo macroestructura (16X), arriba microestructura (4000X).

Los resultados aquí obtenidos concuerdan con las pruebas de compresión, dado que se evidencia una mejora estructural con el aumento de la temperatura de sinterización de las espumas cerámicas. Se observa una disminución de grietas al aumentar la temperatura de sinterización lo que incrementa la resistencia mecánica, disminuyendo la probabilidad de propagación de grietas que son las causantes de la fractura en los materiales [9].

En el trabajo [19] se muestra un mejoramiento de las propiedades mecánicas con el aumento de la temperatura de sinterización como el mostrado en este documento pero con espumas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  evidenciando que estos resultados son similares para otros cerámicos usados. La temperatura ayuda a que la fuerza motriz de la difusión sea mayor, permitiendo que el proceso de sinterización corrija una mayor cantidad de defectos macro y microestructurales, por lo que este efecto es esperado en los sólidos celulares manufacturados.

### 3.2. COMPORTAMIENTO REOLOGICO, PPI Y ESTRUCTURA

En la Figura 4 se muestran las espumas cerámicas fabricadas con PSZ, donde se observa que el número de aristas por celda (Figuras 4 A y B), varía entre 4 y 6 con predominación de 6, por otro lado, se muestra la conectividad de aristas (número de aristas que se encuentra en un vértice) con un valor de 3 en general. Los resultados encontrados son típicos de una estructura tetradecaédrica [1], indicando que no existen cambios en los parámetros morfométricos de las espumas debido a las diferencias en la formulación. Sin embargo, en la Figura 4B se puede ver que la espuma del sistema Z2 presenta una mayor homogeneidad en las aristas respecto a Z1, fenómeno atribuido a las propiedades de las suspensiones cerámicas precursoras.

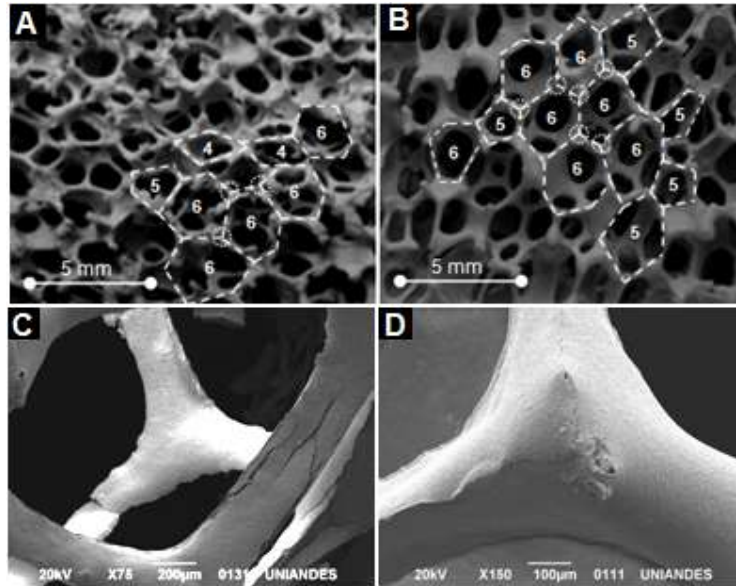


Figura 4. Macroestructura de las espumas cerámicas de 20 ppi. A,C) Z1; B, D) Z2.

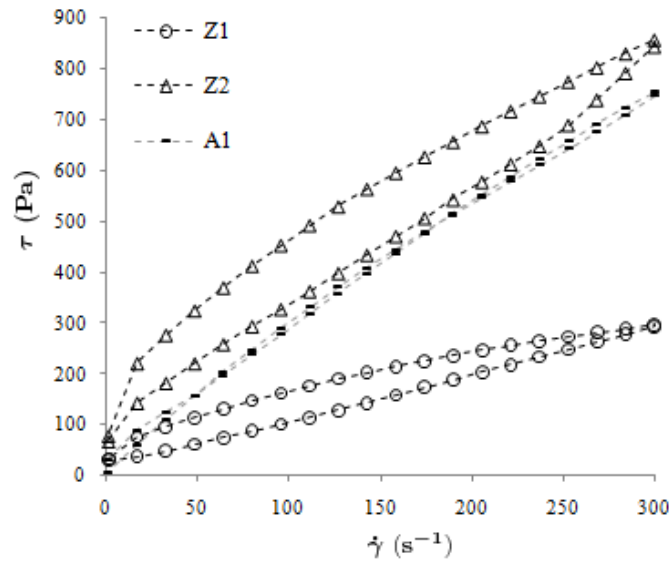
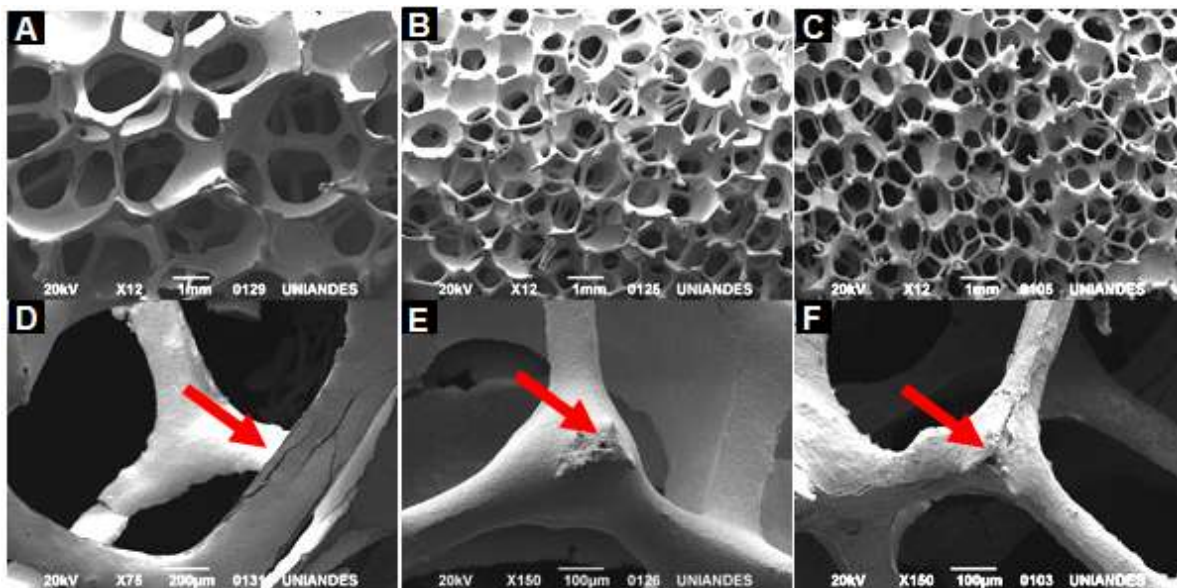


Figura 5. Curvas de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) vs. velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) de las suspensiones cerámicas Z1, Z2, A1.

Investigaciones previas indican que entre menor es el tamaño de celda de la PUF, menor es el grosor de los vértices y lo mismo pasa cuando introducimos menos sólidos en suspensión [18], apuntando a que las variables que determinan el espesor cerámico son el espesor de arista de las PUF y la viscosidad de la suspensión. Con el fin de corroborar los resultados, se manufacturaron espumas cerámicas con PUF de 65 ppi y 20 ppi con el sistema Z1 y A1.



**Figura 6.** Micrografías de espumas de los sistemas: A,D) Z1 20 ppi. B,E) Z1 65 ppi, C,F) A1 65 ppi.

Las micrografías obtenidas, mostradas en la Figura 6, muestran que en la manufactura de espumas cerámicas a partir del sistema Z1, al utilizar un mayor ppi se consigue una menor densidad de defectos. Las espumas manufacturadas a partir de A4 con 20 ppi se destruyeron durante los ciclos térmicos indicando un resultado similar al hallado con la suspensión Z1. La resistencia de las espumas cerámicas está dada por los defectos que estas presenten, que es independiente del largo de las aristas (L) [18,20]. Sin embargo, debe mostrarse una tendencia cuando hay una densidad alta de defectos, porque dado un largo de aristas mayor, hay una mayor probabilidad de encontrar defectos de mayor magnitud [20].

Los resultados corroboran que las características requeridas de la suspensión en la manufactura, dependen del espesor de la arista de las PUF, donde el factor AH disminuye en importancia al disminuir el espesor de las aristas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se manufacturaron con éxito espumas cerámicas con diferentes precursores cerámicos (YSZ,  $Al_2O_3$ , PSZ). En primer lugar se evidencia una competencia entre la disminución de defectos macro y microestructurales en el proceso de sinterización de estos cerámicos, además que la resistencia mostrada por las espumas es afectada por la temperatura de sinterización pero no por el ppi para espesores de arista iguales. Se encontró que comportamientos con mayor dependencia del tiempo de las suspensiones cerámicas precursoras medido a partir de la magnitud del área de histéresis, se reflejan en el cerámico final como una disminución en la formación de grietas. Por otro lado, el espesor de arista de la espuma de poliuretano es un parámetro que muestra una dependencia con el requerimiento de histéresis, dado que entre menor es el mismo, menor importancia tiene el parámetro área de histéresis de la suspensión cerámica precursora.

## REFERENCIAS

1. L. J. Gibson, M. F. Asbhy, "Cellular solids: structure and properties"; 1997, Cambridge University Press.
2. M. F. Asbhy, "Cellular Solids – Scaling of Properties" en: M. Scheffler y P. Colombo (Eds.), "Cellular Ceramics, Structure, Manufacturing, Properties and Applications". 2005, Wiley-VCH, p. 3–17.
3. J. T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, "Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop"; *Applied Catalysis A: General*, Vol. 204 (2007), p. 19–32.
4. Z. Taslicukur, C. Balabana, N. Kuskonmaz, "Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene"; *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27 (2008), p. 637–640.
5. O. Rigo, J. Otubo, C. Moura, P. Mei, "NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt"; *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163 (2005), p. 116–120.
6. D. Trimis, O. Pickenäcker, K. Wawrzinek, "Porous burners"; en: M. Scheffler y P. Colombo (Eds.), "Cellular Ceramics, Structure, Manufacturing, Properties and Applications". 2005, Wiley-VCH, p. 484–508.
7. N. Bobkova, N. Zayats, T. Kolontaeva, G. Pun'ko, G. Zakharevich, "Porous glass ceramic bioimplants"; *Journal Glass and Ceramics*, Vol. 57 (2000), p. 11–13.
8. J. Binner, "Ceramic foams"; en: M. Scheffler, P. Colombo (Eds.), *Cellular Ceramics, Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Wiley-VCH, p. 31–56.
9. D.D. Brown, D. J. Green, "Investigation of strut crack formation in open cell alumina ceramics"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77 (1994), p. 1467–1472.
10. L. Montanaro, Y. Jonrand, G. Fantozzi, A. Negro, "Ceramic foams by powder processing"; *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18 (1998), p. 1339–1350.
11. X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, "The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics"; *Materials Research Bulletin*, Vol. 37 (2002), p. 541–553.
12. X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, "Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84 (2001), p. 1654–1656.
13. X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, "Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 323 (2002), p. 232–238.
14. X. Pu, X. Liu, F. Qiu, L. Huang, "Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87 (2004), p. 1392–1394.
15. C. Rambo, E. de Sousa, A.P.N de Oliveira, D. Hotza, "Processing of cellular glass ceramics"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89 (2006), p. 3373–3378.
16. Rodrigues, J. B., Moreno, R., 2007. Rheological behavior of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. *Applied Clay Science* 37, 157–166.
17. Gómez, S., Escobar, J., Alvarez, O., Rambo, C., de Oliveira, A., Hotza, D., 2009. ZrO<sub>2</sub> foams for porous radiant burners. *Journal of Materials Science* 44 (13), 3466–3471.
18. J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaey, R. Mortelmans, "Strong ceramic foams from polyurethane templates"; *Advances in Applied Ceramics*, Vol 104 (2005), p. 4-9.
19. H. Yong-sheng, L. Jian-bao, W. Qiang-min, T. Ke, "The effect of sintering temperatures on alumina foam strength"; *Ceramics International*. Vol. 28 (2002), p. 755–59.
20. R. Brezny, D. Green, "Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74 (1991), p. 1061–1065.