



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 052**

51 Int. Cl.:
C22C 1/08 (2006.01)
B22C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08709042 .9**
96 Fecha de presentación : **15.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118328**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Procedimiento de producción de un artículo metálico poroso.**

30 Prioridad: **16.02.2007 PCT/IB2007/050519**
02.11.2007 PCT/IB2007/054453

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2011

73 Titular/es: **Ecole Polytechnique Fédérale de
Lausanne (EPFL)**
EPFL-SRI, Station 10
1015 Lausanne, CH

72 Inventor/es: **Mortensen, Andreas y
Goodall, Russell**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 052 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un artículo metálico poroso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cuerpos metálicos altamente porosos, incluyendo materiales denominados espumas metálicas, metales microcelulares, esponja metálica, o estructuras de armaduras reticulares metálicas, siendo todas estas estructuras metálicas, a modo de orientación, con al menos el 10 % (y normalmente mucho más) de porosidad. Se han desarrollado un intervalo amplio mejor de vías de procesamiento para preparar tales materiales metálicos porosos (como se describe en, por ejemplo, Metal Foams: A Design Guide, M F Ashby, A G Evans, N A Fleck, L J Gibson, J W Hutchinson, H N G Wadley, 2000, Butterworth-Heinemann, [J Banhart, Progress in Materials Science 46 (2001) 559 - 632], <http://www.metalfoam.net/>).

Antecedentes de la invención

15 Más específicamente, la invención se refiere a la producción de tal material o estructuras mediante un procedimiento de fundición que implica la infiltración de metal fundido alrededor de un molde refractario separable o soporte espacial que define la estructura de espuma. Existen ya varias vías de procesamiento para espumas de metal que caen en esta clase, revisado por ejemplo en [M F Ashby, A G Evans, N A Fleck, L J Gibson, J W Hutchinson, H N G Wadley "Metal Foams: A Design Guide" Butterworth-Heinemann, Boston, (2000)], [J Banhart, Progress in Materials Science 46 (2001) 559-632], [Y Conde, J-F Despois, R Goodall, A Marmottant, L Salvo, C San Marchi & A Mortensen, Advanced Engineering Materials 8 (9) 795 - 803 (2006)]. Debido a la porosidad interconectada del complejo, que excede normalmente un 40 % del volumen total del artículo, los requerimientos de tal molde o soporte espacial y por lo tanto procedimientos mediante los que están hechos en general diferentes de los usados para dar forma a las fundiciones huecas.

25 Un procedimiento que usa fundición con cera con un precursor polimérico se describe en [Y Yamada, K Shimojima, Y Sakaguchi, M Mabuchi, N Nakamura, T Asahina, T Mukai, H Kanahashi & K Higashi, Journal of Materials Science Letters, 18 (1999) 1477 - 1480]; también se supone que este es el procedimiento usado para producir "Espumas metálicas Duocel " comercializados actualmente por ERG Materials and Aerospace Corporation (<http://www.ergaerospace.com/>), [M F Ashby, A G Evans, N A Fleck, L J Gibson, J W Hutchinson, H N G Wadley "Metal Foams: A Design Guide" Butterworth-Heinemann, Boston, (2000)]. En este procedimiento, una espuma orgánica de celda abierta, por ejemplo, poliuretano se carga con una suspensión refractaria, normalmente un compuesto de moldeado de fundición con cera, que se cura después de lo cual se usa un tratamiento térmico para hacer denso el molde y retirar el precursor polimérico inicial. El metal se funde en el molde así formado, y el material del molde se retirará después usando procedimientos convencionales, por ejemplo, mediante agitación mecánica o con un chorro de agua.

30 La patente de Estados Unidos N° 3052967 citada por [J Banhart, Progress en Materials Science 46 (2001) 559 - 632] describe un procedimiento de fabricación de una espuma que usa una preforma de partículas de arena mantenidas juntas con un ligando que se decompone a altas temperaturas, permitiendo que la arena se desplace.

35 Si la fundición es suficientemente rápida, después se pueden usar granulados de polímeros sinterizados como la preforma con aluminio. Después de la fundición, se usa un tratamiento de pirólisis térmica para retirar el polímero. Este procedimiento, por ejemplo, se describe por Fraunhofer Institute en Bremen, http://www.ifam.fraunhofer.de/index.php?seite=/2801/leich_tbauwerkstoffe/offenporoese-strukturen/&lang=en.

40 De manera alternativa, se puede usar la sinterización de polvo de metal alrededor de los soportes de espacio separables. El polvo de metal deseado se mezcla con una cantidad suficiente de partículas de un material que se puede separar o bien mediante agua o un tratamiento térmico adecuado, antes de la sinterización del polvo para producir un material cohesivo. Durante esta fase las partículas de soporte espacial mantienen la porosidad en la espuma. Ejemplos de soportes espaciales usados incluyen sal [Y Y Zhao, D X Sun, Scripta Mater. 44 (2001)] y urea [B Jiang, N Q Zhao C S Shi, J J Li, Scripta Mater. 53 (2005) 781 - 785] (ambos eliminados mediante disolución en agua).

45 Un procedimiento relativamente simple usa granos de sal de mesa normal para definir la porosidad de la espuma, como se describe en las Patente de Estados Unidos N° 3236706 y US 3210166. Si los granos se percolan, entonces después de la infiltración de los espacios intergranulares con metal fundido y y solidificación de esto último la sal se puede eliminar mediante disolución en agua. La investigación ha desarrollado este procedimiento para variar la porosidad de la espuma (en el intervalo 0,6 - 0,9), forma de poro (usando diferentes formas dentro del conjunto de formas de cristal posibles), y tamaño de poro (en el intervalo 5 µm - 2 mm), véase [C San Marchi & A Mortensen, Acta Materialia 49 3959 (2001); C San Marchi, J-F Despois & A Mortensen, Acta Materialia 52 2895 (2004); J-F Despois, Y Conde, C San Marchi & A Mortensen, Advanced Engineering Materials 6 (6) 444 (2004); C

Gaillard, J-F Despois, & A Mortensen, Materials Science and Engineering A 374(1-2) 250 (2004); R Goodall, A Marmottant, L Salvo & A Mortensen, Materials Science and Engineering A 465 (1 - 2) 124 (2007)]. Sin embargo, el procedimiento está limitado por el tamaño y la forma de los cristales de sales disponibles, el hecho que los granos de sal mayores de aproximadamente 0,5 mm de diámetro no se puedan compactar de la misma forma que los granos más pequeños, y la baja tasa de eliminación de la preforma mediante disolución.

Sumario de la presente invención

El propósito de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un artículo con al menos el 10 %, preferiblemente el 40 % o más, de porosidad interconectada que use un soporte de forma que combine (i) facilidad de dar forma; (ii) suficiente resistencia a las temperaturas de fusión de metal combinada con la inactividad química en contacto con metal, y (iii) eliminación fácil y rápida, de manera económica y que en ninguna momento produzca contaminación o emisiones de daño ecológico.

Las realizaciones de la presente invención proporcionadas en la reivindicación 1 proporcionan un procedimiento para producir un artículo de metal o aleación que contiene al menos un 10 % porosidad interconectada, usando una preforma, comprendiendo este procedimiento:

- mezclar un ligando orgánico, un agente humectante y un material granular, para obtener una pasta moldeable que combina un 10 % en vol o más de dicho material granular, disolviéndose dicho material granular fácilmente en un disolvente líquido, y siendo dicho ligando orgánico termodegradable;

- dar a la pasta moldeable la forma de una preforma aireada y proporcionar un espacio de poro abierto para que el metal o la aleación se infiltren;

- evaporar dicho agente humectante y hornear dicha preforma hasta una temperatura suficiente para degradar el ligando orgánico y crear una red de porosidad abierta interconectada en la preforma;

- llenar dicho espacio de poro abierto con un metal líquido o una aleación metálica.

El procedimiento de manera ventajosa usa una pasta o masa moldeable o que contiene un material fino, preferiblemente humedecido por agua y soluble en agua, material refractario, y un ligando orgánico preferiblemente formando un material que se puede carbonizar para ayudar a la unión. Esta pasta o masa se puede formar usando muchos procedimientos posibles, incluyendo por ejemplo técnicas de dar forma a una masa de la industria alimentaria o procedimientos de dar una forma libre tridimensional controlada por ordenador, en la forma y tamaño deseado de la porosidad en el artículo metálico poroso. Después se hornea para endurecer mientras se mantiene esta forma. Esto lo hace adecuado para uso como un soporte espacial soluble para colocarse en un molde para la fundición de metal. Por ejemplo, a la masa se le puede dar la forma de numerosas esferas pequeñas de un tamaño controlado, que después se combinan mediante empaquetado simple en una preforma con la porosidad y tamaño de poro de fracción de volumen correctos.

El soporte espacial o preforma se calienta después al aire para provocar el endurecimiento del material de moldeado, con un tratamiento térmico adicional para retirar las sustancias volátiles que de otra manera se introducirían en la fundición y para reducir la cantidad total de la fase de ligando presente. Después se coloca en un molde y el metal se funde, bajo presión si es oportuno, manteniendo esta presión los poros suficientemente pequeños dentro de la pasta o masa horneada que hace que la preforma no se llene con el metal. Después de la solidificación y el mecanizado (si se requiere), la preforma se retira por contacto con un disolvente líquido, preferiblemente agua, para liberar el artículo metálico que contiene el 40 % o más por volumen de porosidad interconectada. La naturaleza del soporte espacial producido por la presente invención provoca un incremento significativo en la velocidad de esta última operación mediante una combinación del tamaño de gránulo constituyente fino, la humectabilidad en agua y la porosidad interconectada del material del soporte espacial descrito en el presente documento. Se puede usar otro líquido distinto de agua (por ejemplo, alcohol u otros disolventes). El disolvente y el material granular se puede elegir de tal manera que el disolvente humecte bien el material granular.

De acuerdo con una característica particular, el tamaño de los poros abiertos dentro del material de preforma es más fino en un factor igual a o mayor que tres comparado con dicho espacio de poro abierto.

De acuerdo con una característica particular, la preforma aireada se coloca en un molde y posteriormente dicho espacio de poro abierto se llena, preferiblemente por un procedimiento de baja presión, con metal líquido o una aleación metálica, por ejemplo aluminio o una de sus aleaciones, y después de la solidificación del metal o la aleación, todo el material de preforma se elimina del metal solidificado o la aleación solidificada mediante lavado lavándolo con un disolvente líquido tal como agua. Con tal procedimiento, se puede obtener una espuma metálica que tiene tamaños de poros mayores que 1 mm con un alto grado de control. Por encima de este tamaño con procedimientos convencionales, las partículas de sal tienden a agrietarse en lugar de deformarse durante la fase de

compactación de la preforma, haciendo difícil el control de forma de poro o fracción de volumen de poro. El ligando orgánico y el agente humectante superan esta limitación de los procedimientos convencionales.

De acuerdo con otra característica, la pasta moldeable esencialmente consta de partículas solubles de NaCl y un ligando que contiene carbono. Los carbohidratos, preferiblemente una mezcla de harina de grano molida, son ejemplos de compuestos para el ligando. Se puede dar forma a la pasta que incluye tales partículas de NaCl o material granular similar que puede resistir el contacto con el metal fundido durante la fundición, que es otra ventaja importante de la presente invención. Las partículas de sal pueden estar molidas hasta un diámetro inferior a 150 μm pero, usando este procedimiento, se pueden usar partículas de pasta mayores para producir mayores preformas (que tienen dimensiones de varios centímetros o más).

En el procedimiento descrito en el presente documento, se pueden obtener artículos de metal de alta porosidad después de la disolución del material de preforma. Los tiempos de disolución son muy cortos en el presente procedimiento comparado con los procedimientos convencionales, donde la velocidad del procedimiento de lixiviación está limitada por la difusión en distancias del orden de varios diámetros de poro. La razón de por qué la disolución se puede obtener tan rápidamente (en lugar de varios días con los procedimientos convencionales para piezas de unos pocos centímetros de anchura) es la porosidad interna del cuerpo horneado de la preforma. Esta porosidad interna se crea mediante evaporación del agente humectante y / o por pirólisis del ligando. La evaporación y la pirólisis se puede realizar mediante un tratamiento térmico, normalmente a temperaturas de 400 - 500 $^{\circ}\text{C}$ para las preformas diseñadas para producir a luminio altamente poroso. El ligando orgánico, por ejemplo un componente de harina, se llega a pirolizar y gran parte del carbono restante se elimina mediante reacción con oxígeno. Estos deja detrás una preforma de sal moldeada, que contiene muchos poros finos.

De acuerdo con otra característica, la pasta para obtener pasta moldeable contiene un 5 - 20 % en peso de ligando orgánico, un 50 - 80 % en peso de material granular y un 15 - 25 % en peso de agua como agente humectante. Se ha adaptado una composición de este tipo para facilitar darle forma al material de preforma e incrementar la velocidad de la eliminación de la preforma por disolución.

De acuerdo con otra característica, la evaporación comprende calentamiento de la pasta durante 1 - 5 horas a al menos una temperatura entre 100 $^{\circ}\text{C}$ y 500 $^{\circ}\text{C}$ para pr ovocar el endurecimiento. La preforma se puede calendar a 100 - 200 $^{\circ}\text{C}$ a primero, después de lo cual la preforma endurecida se calienta a 400 - 500 $^{\circ}\text{C}$ durante hasta 16 horas adicionales para reducir el resto de carbono procedente del ligando.

De acuerdo con otra característica, el proceso de dar forma comprende dar a la pasta moldeable la forma de bolas discretas que se comprimen conjuntamente para producir dicha preforma aireada. De manera alternativa, a la pasta moldeable se le puede dar forma de cilindros discretos u otras formas adecuadas que se comprimen conjuntamente para producir dicha preforma aireada.

De acuerdo con otra característica, metal altamente poroso producido por la presente invención se combina con al menos un material de tratamiento térmico de cambio de fase, por ejemplo parafina. El material compuesto resultante combina buena conductividad térmica (debido al metal poroso) con una capacidad de almacenamiento térmico (debido al material de cambio de fase) y puede ser útil en aplicaciones de tratamiento térmico.

Más generalmente, el artículo de metal poroso se puede usar para muchas aplicaciones tales como filtración, intercambio de calor, aplicaciones acústicas (en absorción de sonido por ejemplo), catálisis (como materiales de soporte de catalizador), o su combinación. Conductos o componentes similares también se pueden alojar en el artículo de metal poroso.

De acuerdo con otra característica, un artículo de metal poroso producido de acuerdo con el procedimiento se combina sin costuras con un artículo de metal denso simplemente mediante fundición del metal en un molde que deja espacio abierto a continuación de la preforma preparada de acuerdo con el presente procedimiento. La fundición resultante después caracteriza dos regiones, una densa y una altamente porosa, conectadas sin costuras; esto asegura mayor resistencia y mayor conductividad en la interfase entre los materiales porosos y densos. Tales características pueden ser de gran ventaja en, por ejemplo, aplicaciones de transferencia por calor de materiales producidos pos la presente invención.

La preforma es adecuada para producir un artículo o aleación de metal que contiene al menos el 10 % de porosidad interconectada, caracterizada porque comprende:

- un cuerpo horneado que contiene espacios huecos y esencialmente que comprende partículas de un material granular y un ligando que contiene carbono, siendo dicho cuerpo horneado soluble en agua,

- una primera porosidad abierta definida por los espacios huecos de dicho cuerpo y diseñados para ser infiltrados con un metal líquido o aleación de metal; y

- una segunda porosidad abierta que corresponde a una retícula de espacios finos entre partículas de cuerpo adyacentes que hace la preforma y diseñada para llenar con agua.

Mediante el uso de un ligando que contiene carbono, a la preforma se le puede dar forma fácilmente de manera que se obtenga un artículo o aleación de metal que contiene un alto nivel de porosidad interconectada. Además, la porosidad abierta fina presente dentro del cuerpo horneado hace que la operación de lixiviación sea mucho más fácil.

De acuerdo con otra característica, los mayores espacios entre partículas en el cuerpo son del orden de 100 μm . De acuerdo con lo anterior, la porosidad abierta fina no está infiltrada con metal o aleación fundida.

El procedimiento también proporciona un artículo de metal altamente poroso que contiene espacios huecos de forma definida regular producida mediante fundición de metal fundido en un molde, producido usando dicho procedimiento, en el que los poros tienen un diámetro de 3 - 7 mm y la porosidad representa el 60 - 95 % del volumen del artículo. Un artículo poroso que tiene tales poros no se puede obtener fácilmente con procedimientos convencionales ya que las partículas de sal grandes son a menudo de forma irregular y se agrietan cuando se comprimen conjuntamente en lugar deformarse, y de este modo proporcionan poros con solamente pequeñas ventanas entre ellos. Además, se pueden producir artículos de tamaños grandes con una porosidad abierta de este tipo. Por ejemplo un artículo con longitud de $L > 5\text{cm}$ y otra dimensión característica $D > 4\text{ cm}$ (D puede ser de diámetro o de tamaño más largo de una sección). Los artículos metálicos porosos de tales dimensiones y que contienen espacios huecos de forma definida regular no se pueden producir de manera industrial con procedimientos convencionales debido a la dificultad en controlar la forma del poro y también el mayor tiempo que después se requiere para la etapa de disolución.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica durante la descripción que seguirá, proporcionada a modo de ejemplo no limitante, con referencia los dibujos anexos.

Breve descripción de los dibujos

FIG. 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento de acuerdo con la invención a modo de ejemplo;

FIG. 2 es una imagen al microscopio electrónico de barrido de una sección transversal a través de una esfera producida mediante el procedimiento, después de tratamiento térmico;

FIG. 3 muestra una serie de imágenes que ilustran el colapso rápido de una esfera de 5 mm de diámetro de porosidad como se muestra en la figura 2, cuando se introduce en un vaso de precipitados de agua corriente a temperatura ambiente.

Descripción detallada de la invención

En las diversas figuras, se usan las mismas referencias para designar los elementos que son idénticos o similares.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fundición de un artículo de metal poroso 10. Con relación a la Fig. 1, el procedimiento se realiza mediante el uso de una preforma 11 que define la forma y distribución espacial de porosidad interna 12. Con el fin de que el tamaño y la forma de los poros en el material se controlen bien, este procedimiento especifica que la preforma 11 se realice a partir de una pasta 20 o masa que, después de la dar la forma 21 adecuada y del tratamiento calor (22a, 22b), deja detrás un patrón refractario con suficiente resistencia mecánica e inercia química a altas temperatura para resistir el contacto con metal fundido 23 durante la fundición, y una retícula de poro interna interconectada que, combinada con buena humectabilidad y solubilidad en agua, provoca que se disuelva rápidamente. La velocidad de esta última etapa aumenta de manera significativa sobre otros soportes espaciales solubles por el hecho que la preforma 11 también contiene un retícula más fina de porosidad interconectada y está humedecida por el disolvente 24, que por lo tanto es arrastrado rápidamente por las fuerzas capilares en la preforma 11. Esto provoca que la fase soluble se disuelva rápidamente en el disolvente 24, de manera que la preforma 11 se colapsa poco tiempo después.

La pasta 20 se realizará a partir de partículas 25 de un material refractario soluble en un disolvente adecuado 24, una cantidad pequeña de este disolvente 24 y un aditivo orgánico 26 para ayudar a la formación de pasta. La cantidad del disolvente 24 puede ser menor del 20 % en volumen, e incluso menor del 5 %. El aditivo orgánico 26 puede contener el disolvente 24. Las partículas refractarias 25 pueden ser, pero no se limitan a, NaCl ; NaAlO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaS , K_2SO_4 o Na_2S . La sal es preferiblemente el componente principal de la pasta 20. El disolvente 24 es, en la realización preferida, agua pero se pueden usar otros fluidos. Todavía en la realización preferida, el aditivo orgánico 26 puede ser harina de grano de trigo molido, jarabe u otros materiales incluyendo harina derivada de otras plantas. El aditivo orgánico 26 es termodegradable y forma un ligando que facilita la formación de 21. Las bolas B, que tienen un diámetro mayor de 5 mm se pueden ensamblar para construir la preforma. La pasta 20 se puede usar en particular para fabricar esferas o bolas B que se pueden ensamblar en una preforma para una

espuma metálica relativamente "clásica", u otras formas tales como cilindros, que se pueden construir en preformas alineadas para producir materiales porosos que tienen poros alargados con direcciones preferenciales para fluido o transporte de calor; por supuesto, son posibles muchas otras formas de poros. Siendo de pasta o de masa, la preforma 11 se puede además comprimir de manera que disminuya la fracción o aleación de metal y / o que se abran las ventanas que conectan poros individuales en el artículo final 10. Esta flexibilidad con respecto al tamaño y la forma de poro es una ventaja importante de este procedimiento.

En la realización a modo de ejemplo de la Fig. 1, la fabricación de espumas de aluminio se realiza mediante el uso de una mezcla de NaCl, agua y harina de grano como los constituyentes principales de la preforma 11. El disolvente 24 usado como agente humectante se evapora durante el tratamiento térmico (22a, 22b). Preferiblemente, el agente humectante tiene un punto de ebullición en el intervalo 50 - 100 °C.

Con el fin de preparar una pasta o masa moldeable 20, partículas 25 de NaCl molido u otro material granular adecuado se mezclan con el aditivo orgánico 26 tal como harina de grano molida y el disolvente 24, normalmente agua; es adecuada harina de trigo de calidad comestible ordinaria. Como se muestra en la Fig. 1, a esta pasta 20 se le da forma después mediante cualquier operación adecuada para el proceso de dar a la masa, por ejemplo, mediante ondulación, extrusión, corte u otras operaciones de dar forma, la forma deseada para la porosidad 12 en la pieza final. Un tratamiento térmico 22a convierte la pasta 20 en un sólido que se puede manipular, y tratamiento térmico adicional 22b reduce la cantidad de ligando remanente y se endurece, dejando una preforma soluble porosa 11 con suficiente resistencia para resistir las fuerzas ejercidas durante la fundición y suficientemente inerte en contacto con el metal fundido para mantener su integridad durante la operación de fundición, y que contiene una segunda red de porosidad interna que se queda detrás del agua y el ligando (por ejemplo, harina). El tratamiento térmico adicional 22b se realiza a temperaturas superiores (en una realización no limitante: 400 - 500 °C) después de que las partes a las que se ha dado forma pierdan su agua o disolvente similar 24. El aditivo orgánico 26, por ejemplo componente de harina, después se piroliza y gran parte del carbono restante se elimina mediante reacción con oxígeno. Esto deja detrás una preforma 11 de sal moldeada, que contiene muchos poros finos.

La infiltración 27 de aluminio o aleación fundido en la preforma 11 se puede realizar mediante fundición en gravedad si los espacios 28 que hay que infiltrar son suficientemente grandes, si no con la ayuda de una presión aplicada en cualquiera de los procedimientos de fundición, permaneciendo dicha presión aplicada suficientemente baja para que los poros más finos en la preforma no estén infiltrados con metal (infiltración de presión de gas, fundición en matriz, ...). De acuerdo con lo anterior, el volumen de metal infiltrado (23) no es mayor que el volumen total definido por los espacios 28 entre las bolas B. La infiltración 27 se puede realizar para obtener igualdad entre estos dos volúmenes. Tal volumen total se puede estimar anteriormente, para adaptar después la presión a aplicar durante la infiltración 27.

Después que el metal o aleación se solidifica la preforma 11 se puede eliminar rápidamente por inmersión de la pieza 30 en agua: el agua después penetra dentro de los poros más finos de la preforma 11, disolviendo su componente soluble, que a su vez provoca un rápido colapso de la preforma 11 dejando un artículo de metal 10 con porosidad 12 definida por la forma de la preforma 11 original. Antes de la lixiviación 31, se puede realizar un mecanizado opcional, como se muestra en Fig. 1. De hecho, una vez que el metal o la aleación se han solidificado dentro de los poros abiertos grandes de la preforma 11, se puede llevar a cabo una etapa de mecanización 40 si se necesita (aunque es posible un procesamiento de dar una forma aproximada), seguido de disolución en agua.

Se debe entender que la preforma 11 se puede infiltrar con metal fundido 23 tal como aluminio o mediante cualquier otro material / aleación que tenga un punto de fusión inferior al de las partículas refractarias 25 (para NaCl, 801 °C). Un control de la presión de infiltración se realiza de manera que los espacios abiertos 28 entre las partes de sal fabricadas a partir de la pasta 20 están infiltradas, pero no los huecos finos que permanecen dentro de su propio material de preforma. El análisis simple de las imágenes de SEM (Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido) de secciones transversales mediante estructuras de sal hechas usando este procedimiento, tal como la que se muestra en la Fig. 2, indica que las partículas refractarias 25 ocupan aproximadamente el 60 % del volumen (como se esperaría *a priori*) y los mayores espacios entre partículas son del orden de 100 µm. Como el aluminio no humedece la sal, no infiltrar el material de preforma es en realidad relativamente fácil, ya que los espacios mayores 28 se llenarán con metal a una presión aplicada significativamente menor que los poros finos en la preforma tratada por calor 11. Los espacios 28 diseñados para ser infiltrados con metal fundido 23 son suficientemente grandes, normalmente al menos mayores que 0,3 mm y preferiblemente mayores que 0,6 mm si se va a producir un material poroso con poros de diámetro de 3 mm o superior.

La lixiviación 31 se realiza rápidamente a causa de la infiltración de disolvente 24 en la segunda red de porosidad interna. Esta es una ventaja adicional del procedimiento. Toda o parte de la preforma horneada se puede fácilmente lixiviar a través de la red de los poros finos mostrados en la Fig. 2.

La Fig. 3 muestra una serie de imágenes de una esfera 41 de 5 mm de diámetro de sal hecha de acuerdo con la realización mostradas en la figura 1. La esfera 41 se echa gota a gota en un vaso de precipitados 42 de agua corriente a temperatura ambiente. Como se observa, el tiempo entre la inmersión y el colapso completo de la esfera 41 es inferior a 15 segundos. Un grano de sal sólida del mismo tamaño no se disolvería tan rápidamente: el tiempo requerido para que un grano de 5 mm de diámetro de sal sólida se disuelva es mayor que un orden de magnitud. Al igual que esta diferencia en la velocidad de disolución, una observación interesante es que las estructuras de sal hechas mediante este procedimiento se colapsarán incluso cuando se sumerjan en una solución de sal, solamente ligeramente más lentas que con agua destilada.

Parte de la explicación de esta diferencia es la porosidad fina que queda en la preforma 11 hecha mediante la ruta de la masa. En la realización a modo de ejemplo, estos poros permanecen cuando primero el agua, y después la mayoría de la harina, se expulsa mediante el tratamiento térmico (22a, 22b). Cuando la preforma 11 se pone en contacto posteriormente con agua, el agua humedece la sal y se introduce en estos finos poros por capilaridad, y de este modo se absorbe rápidamente por toda la preforma 11. La disolución sería la misma con cualquier disolvente que tenga propiedades similares en relación con las partículas refractarias 25 de la pasta 20. Otra parte de la explicación podría estar relacionada con el colapso de la preforma 11 incluso en solución salina saturada; esto muestra que no es solamente la disolución de los puntos de contacto entre los granos de sal lo que lleva al colapso de la preforma (aunque probablemente desempeñe un cierto papel). Más bien es que el agua tiene muy poco ángulo dihédrico con la sal, y así "corta" la mayoría de los límites de los granos de sal, dando lugar al colapso de la preforma. El incremento en la velocidad de eliminación de la preforma permitido por este colapso sobre la sal sólida (que requiere la completa disolución) es una ventaja significativa del procedimiento.

Aunque no se ha llevado a cabo una valoración detallada del impacto ambiental del procedimiento a escala industrial, *a priori* también debe ser atractivo a este respecto. Todos los ingredientes de la preforma 11 puede ser naturales: agua, sal y harina en la realización mostrada en la Fig. 1. Ya que la presión parcial de la sal a las temperaturas de horneado es muy baja (un valor de $1,5 \times 10^{-22}$ Pa es una estimación razonable), debe ser fácil evitar la liberación a la atmósfera. Las fases finales de horneado, en las que se piroliza la harina, provocan algunas emisiones; sin embargo, éstas son no tóxicas y probablemente resultan fáciles de filtrar (esencialmente son las mismas que se producen cuando se quema una tostada). Y ya que la lixiviación 31 se puede llevar a cabo en agua sin ninguna adición, da como resultado la liberación de nada más que NaCl. Esto no debe ser problemático en los lugares costeros, y para los sistemas cerrados de producción en el interior podrían diseñarse donde con la ebullición del agua se recupere la sal para volver a usarla después de una etapa de trituración. La presente invención se ilustra además más adelante usando ejemplos específicos de su uso; éstos son por supuesto ilustrativos y puede hacerse muchas variaciones de la invención básica.

Ejemplo 1

15,2 g de harina de grano de trigo molido se mezclaron con 30 g (30 ml) de agua para formar una pasta fina. A esta pasta se mezclaron gradualmente 108,2 g de partículas de NaCl molido (todas por debajo de 150 μm de diámetro). Esto transformó la mezcla en una pasta dura 20 que se puede moldear fácilmente. A la pasta 20 se le dio forma (a mano) en una etapa 21 dando esferas o bolas B de aproximadamente 6 mm de diámetro, que después se hicieron rodar en una pequeña cantidad de sal para secarlas más y reducir el cambio de forma mediante arrastre de la pasta antes de la curación. Las esferas se colocaron en un molde recubierto de sal M1 de 30 mm de diámetro y 70 mm de altura, y se dejaron durante 2 horas hasta secarse. El molde M1 se calentó después hasta 200 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, después de lo cual se observó que las esferas se habían vuelto de color marrón o negro; después la temperatura se aumentó hasta 500 $^{\circ}\text{C}$. Después de 16 horas a esta temperatura se observó que las esferas se habían vuelto de color gris / blanco, y la preforma 11 en conjunto se pudo retirar del molde M1. La preforma 11 se colocó en otro molde M2 con un lingote de aleación de Al-12Si (composición eutéctica) en la parte superior. Este se calentó hasta 600 $^{\circ}\text{C}$ al vacío, de manera que el metal fundido 23 formaba un botón líquido de aproximadamente 15 cm por encima de la preforma 11, provocando la infiltración 27. Después de la solidificación se eliminó el exceso de metal denso, y la parte con la preforma 11 se colocó debajo de agua del grifo corriente. Después de 20 segundos el artículo 10 se retiró del agua y se secó, y se encontró que la preforma 11 se había disuelto y se había eliminado por completo mediante lavado.

Ejemplo 2

15,1 g de harina de grano de trigo molido se mezclaron con 30,3 g de agua. A esta mezcla se añadieron 103,8 g de sal para formar una pasta blanda 20. A la pasta 20 se le dio forma de esferas o bolas B de aproximadamente 7 mm de diámetro, que después se hicieron rodar en una pequeña cantidad de sal para secarlas más y reducir el cambio de forma mediante arrastre de la pasta 20 antes de secar. Las esferas se empaquetaron en un molde recubierto de sal M1 de 30 mm de diámetro y 70 mm de altura, con un tubo de aleación de Al 6060 de 8 mm de diámetro colocado verticalmente que pasa a través del centro de la preforma. La preforma se secó a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas, y después se calentó hasta 200 $^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas, después de lo cual se observó que las esferas se habían vuelto

de color negro, y se aumentó la temperatura hasta 400 °C durante 4 horas adicionales hasta que se observó que las esferas se habían vuelto de color gris / blanco. La preforma 11 se retiró después del molde M1. Se retiró el tubo de aluminio que soportaba el espacio, se limpió y se selló en los extremos antes de ser reemplazado, y la preforma 11 se colocó en un crisol que forma el molde M2 y se calentó hasta 600 °C al aire. Se vertió en el molde M2 aleación de Al-12Si 23 fundida a 600 °C, formando un botón líquido de aproximadamente 20 cm por encima de la preforma 11. Después de la solidificación se retiró el exceso de metal denso, y la parte con la preforma 11 se cortó en rebanadas de 5 mm de espesor. Varias de estas rebanadas se colocaron en agua corriente. Después de 10 segundos se retiraron del agua y se secaron, y se encontró que la preforma 11 se había disuelto, dejando una estructura de metal de celda abierta metal alrededor de un tubo.

10 **Ejemplo 3**

8,03 g de harina de grano de trigo molido se mezclaron con 20,47 g de agua y a esta mezcla se añadieron 88,76 g de NaCl molido para formar una pasta blanda 20. A la pasta 20 se le dio forma de esferas o bolas B de alrededor de 6 mm de diámetro y se colocaron en un molde M1. La preforma se calentó a 200 °C durante 2 horas. La temperatura se incrementó hasta 500 °C y la preforma se dejó durante 16 horas adicionales. La preforma 11 se calentó después en un crisol que forma molde M2 por debajo de un lingote del 99,99 % de aluminio puro. Este se calentó al vacío hasta 710 °C y, una vez que el metal 23 se fundió se dejó en el horno argón a 20 mbar (2 kPa) de, provocando la infiltración de la preforma 11 con el metal 23. Después del enfriamiento, se cortó el exceso de metal denso de la preforma 11 dejando un cilindro de 36 mm de diámetro y 28 mm de altura. La pieza de la muestra 30 después se colocó bajo agua del grifo corriente. Después de 45 segundos se examinó y se encontró que se había eliminado todo el material de la preforma. La medición de la masa permitió que la porosidad se calculara en el 78 %.

Ejemplo 4

Se prepararon dos pastas 20 diferentes. La pasta n^o 1 se preparó con relativamente poca sal, mezclando primero 18,8 g de harina de grano de trigo molido con 20,9 g de agua. A esta mezcla se le añadieron 54 g de sal. Esta pasta n^o 1 era muy fácil de moldear, y se le dio la forma de esferas de aproximadamente 6 mm de diámetro. La pasta n^o 2 se preparó con una cantidad relativamente grande de sal, mezclando primero 6,2 g de harina de grano de trigo molido con 20,5 g de agua. A esta mezcla, se añadieron 99,1 g de sal. La pasta producida no experimentó grandes deformaciones sin fraccionarse. También se le dio forma de esferas de alrededor de 6 mm de diámetro. Ambos tipos de esfera se colocaron en un horno a 200 °C durante 2,5 horas, momento en que la temperatura se subió escalonadamente hasta 500 °C durante un período de 3 horas. Las muestras se dejaron después a 500 °C durante 15 horas.

Después de enfriamiento, se examinó la resistencia y la velocidad de disolución de las esferas. Las esferas hechas usando la pasta n^o 1 (baja cantidad de sal) eran frágiles y se podían aplastar fácilmente con la mano. Cuando se echaron gota a gota en un vaso de precipitados 42 de 200 ml de agua se disgregaron en una dispersión de partículas finas antes de que alcanzaran el fondo del vaso de precipitados 42 (en un tiempo de aproximadamente 1 segundo). Las esferas hechas usando la pasta n^o 2 (alta cantidad de sal) eran significativamente más fuertes, y no se podían aplastar con la mano. Cuando se colocaron en un vaso de precipitados 42 de 200 ml de agua, las bolas B se disgregaron en finas partículas en el plazo de 5 segundos.

Ejemplo 5

8,03 g de harina de grano de trigo molido se mezclaron con 20,86 g de agua. A esta mezcla, se añadieron 88,94 g de sal para formar una pasta blanda 20. A la pasta se le dio forma de esferas de aproximadamente 4 mm de diámetro, que se colocaron después en un molde M1 alrededor de un tubo de 8 mm de diámetro. El molde entero de M1 se colocó después en un horno a 200 °C durante 3 horas, después se retiró el tubo y la temperatura se incrementó hasta 500 °C. Después de 4 horas adicionales a esta temperatura, la preforma 11 se retiró del molde M1. Este ejemplo demuestra que los tiempos de tratamiento térmico no necesitan ser tan largos como en los ejemplos anteriores.

Ejemplo 6

Se preparó una pasta usando NaAlO₂ en lugar de NaCl. El aluminato de aluminio es una sal fácilmente soluble en agua y con un punto de fusión de 1650 °C, haciéndola de esta manera adecuada para infiltración 27 con metales de mayor punto de fusión 23, por ejemplo, cobre. 4,06 g de harina de grano de trigo molido se mezclaron con 6,31 g de agua. A esta mezcla se añadieron 15,98 g de NaAlO₂. La pasta 20 formada era muy fácil de moldear, y se le dio forma de esferas o bolas B de aproximadamente 7 mm de diámetro.

Las esferas se colocaron en un horno a 200 °C durante 1,5 horas, momento en que la temperatura se incrementó hasta 400 °C y se mantuvo durante un período de 16 horas. La temperatura se incrementó después hasta 600 °C durante 8 h y después a 800 °C durante 16h.

5 Después de enfriar, se examinó la resistencia y velocidad de disolución de las esferas. Se encontró que las esferas eran lo suficientemente fuertes para que el aplastamiento con la mano no fuera fácil. Cuando se colocaron en un vaso de precipitados de 200 ml de agua del grifo, se disgregaron en partículas finas en el plazo de 5 - 15 segundos.

Ejemplo 7

10 Se preparó una pasta usando jarabe de azúcar en lugar de harina de grano de trigo molido. Se mezclaron 2,71 g de jarabe de azúcar con 1,55 g de agua. A esta mezcla se añadieron 16,98 g de sal y se mezclaron hasta que se formó una pasta. La pasta se moldeó en esferas de aproximadamente 4 mm de diámetro, que se calentaron a 100 °C durante 2 horas y después se dejó durante la noche (aproximadamente 16 h) a 500 °C. Cuando se colocaron en 200 ml de agua del grifo a temperatura ambiente se observó que las esferas resultantes se disgregaban en un plazo de 1 - 2 segundos.

15 Como es evidente a partir de este último ejemplo, no es esencial que el agente humectante (agua en este caso) se mezcle físicamente con el ligando (jarabe en este caso) en el procedimiento si los dos pueden encontrarse combinados de manera natural. En este ejemplo podría haberse usado un jarabe más diluido, como podría ser un fluido orgánico de viscosidad apropiada que ya tuviera un agente humectante que más tarde se evaporaría.

20 Como se observa en los ejemplos mencionados anteriormente, mediante este procedimiento se pueden obtener artículos de metal altamente porosos, también llamados espumas metálicas, que contienen espacios huecos de forma definida. Espumas metálicas de este tipo son interesantes para una diversidad de aplicaciones. Siendo de celda abierta, es más probable que encuentren uso en áreas donde existe una necesidad para algún transporte de calor entre un sólido (con el que la espuma se coloca en contacto íntimo) y un fluido (que fluye a través de los poros de espuma). Desde el punto de vista de maximizar el transporte de calor, es interesante indicar que este procedimiento puede producir espumas de pureza excepcionalmente alta, ya que (i) no existe interacción química o aleación entre la preforma (hecha de NaCl más resto a base de carbono de la pirólisis de la harina) y aluminio y (ii) no hay necesidad de añadir elementos de aleación o partículas cerámicas al metal para ayudar a la estabilidad de la fundición o espuma. Un análisis químico de la composición de una muestra de laboratorio de espuma hecha usando 99,99 % de materia prima de Al en este procedimiento indicó que el contenido de los elementos Ti, B, Fe, Si, Cu, Mn, Zn, Mg, Pb, Cr, Li, Ni, V, K, Sr, y Zr estaba cada uno de ellos por debajo del límite de detección del 0,01 % en peso (0,005 % en peso en el caso de Li). Los únicos elementos metálicos presentes en el aluminio a un nivel medible eran Sn y Ca, de los cuales existía justo el 0,01 % en peso de cada uno de ellos.

35 El reemplazo de la sal con masa de sal pirolizada en el procedimiento de replicación abre de esta manera nuevas posibilidades de procesamiento e indica una nueva forma de fabricación a bajo coste de espumas de aluminio de celdas abiertas. El procedimiento caracteriza por una alta flexibilidad en el diseño tanto de la espuma como de la arquitectura del componente.

40 La presente invención se ha descrito en relación con las realizaciones preferidas. Sin embargo, estas realizaciones son solamente como ejemplo y la invención no se restringe a ellos. Los expertos en la técnica entenderán que otras variaciones y modificaciones se pueden realizar fácilmente dentro del ámbito de la invención tal como se define en las reivindicaciones anexas, pretendiéndose así solamente que la presente invención esté limitada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un artículo de metal o de aleación (10) que contiene al menos el 10 % de porosidad interconectada (12), usando una preforma (11) y usando un metal líquido o una aleación de metal (23), comprendiendo el procedimiento el lavado con agua del material de preforma del metal solidificado o la aleación solidificada mediante lavado con un disolvente líquido (24), **caracterizado porque** comprende:
- mezclar un ligando orgánico (26), un agente humectante y un material granular (25), para obtener una pasta moldeable (20) que combina el 10 % en vol o más de dicho material granular (25), disolviéndose dicho material granular (25) fácilmente en un disolvente líquido (24), y siendo dicho ligando orgánico (26) termodegradable;
 - 10 - dar a la pasta moldeable (20) la forma de una preforma aireada y proporcionar un espacio de poro abierto (28) para que el metal o la aleación se infiltren;
 - evaporar dicho agente humectante y hornear dicha preforma hasta una temperatura suficiente para degradar el ligando orgánico (26) y crear una red de porosidad abierta interconectada en la preforma (11);
 - llenar dicho espacio de poro abierto (28) con un metal líquido o una aleación de metal (23).
- 15 2. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que el tamaño de poros abiertos dentro del material de preforma es más fino en un factor igual o mayor que tres comparado con dicho espacio de poro abierto (28).
- 20 3. El procedimiento de la Reivindicación 1 ó 2, en el que dicha preforma aireada se coloca en un molde (M2) y posteriormente dicho espacio de poro abierto (28) se llena mediante un procedimiento de baja presión con dicho metal líquido o aleación de metal (23), preferiblemente aluminio o una de sus aleaciones, y después de una solidificación del metal o la aleación, todo el material de la preforma se retira del metal solidificado o de la aleación solidificada por medio de lavado al lavarlo con el disolvente líquido (24).
4. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 3, en el que la pasta moldeable (20) esencialmente consta de partículas de NaCl solubles y un ligando que contiene carbono.
- 25 5. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 4, en el que el ligando (26) esencialmente consta de carbohidratos, preferiblemente una mezcla de harina de grano molido.
6. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 5, en el que dicho material granular (25) esencialmente consta de partículas de sal que están molidas hasta un diámetro inferior a 150 µm .
7. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 6, en el que la mezcla para obtener dicha pasta moldeable (20) contiene el 5 - 20 % en peso de ligando orgánico (26), el 50 - 80 % en peso de material granular (25) y el 15 - 25 % en peso de agua como agente humectante.
- 30 8. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 7, en el que dicha evaporación comprende calentar la pasta durante 1-5 horas al menos a una temperatura de entre 100 °C y 500 °C para provocar endurecimiento.
9. El procedimiento de la Reivindicación 8, en el que la preforma se calienta a 100 - 200 °C al principio, después de lo cual la preforma endurecida se calienta a 400 - 500 °C durante hasta 16 horas adicionales para reducir el resto de carbono que queda procedente del ligando.
- 35 10. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 - 9, en el que dicho proceso de dar forma comprende la formación de la pasta moldeable (20) dentro de elementos discretos que se comprimen conjuntamente para producir dicha preforma aireada.
11. El procedimiento de la Reivindicación 10, en el que dicho proceso de dar forma comprende la formación de la pasta moldeable (20) dentro de bolas discretas (B) que forman dichos elementos.
- 40 12. El procedimiento de la Reivindicación 10, en el que dicho proceso de dar forma comprende la formación de la pasta moldeable (20) dentro de cilindros discretos que forman dichos elementos.
13. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 9, en el que un artículo de metal poroso (10) producido de acuerdo con el procedimiento se combina con al menos un material de tratamiento térmico de cambio de fase para crear un material compuesto.
- 45 14. El procedimiento de una de las Reivindicaciones 1 - 9, en el que un artículo de metal poroso (10) producido de acuerdo con el procedimiento está conectado sin costuras con un metal denso o un artículo de aleación que se funde de manera simultánea con el artículo de metal poroso (10).

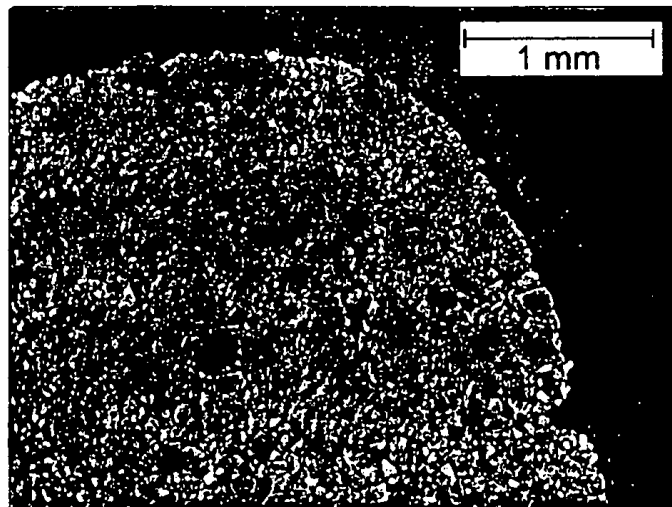
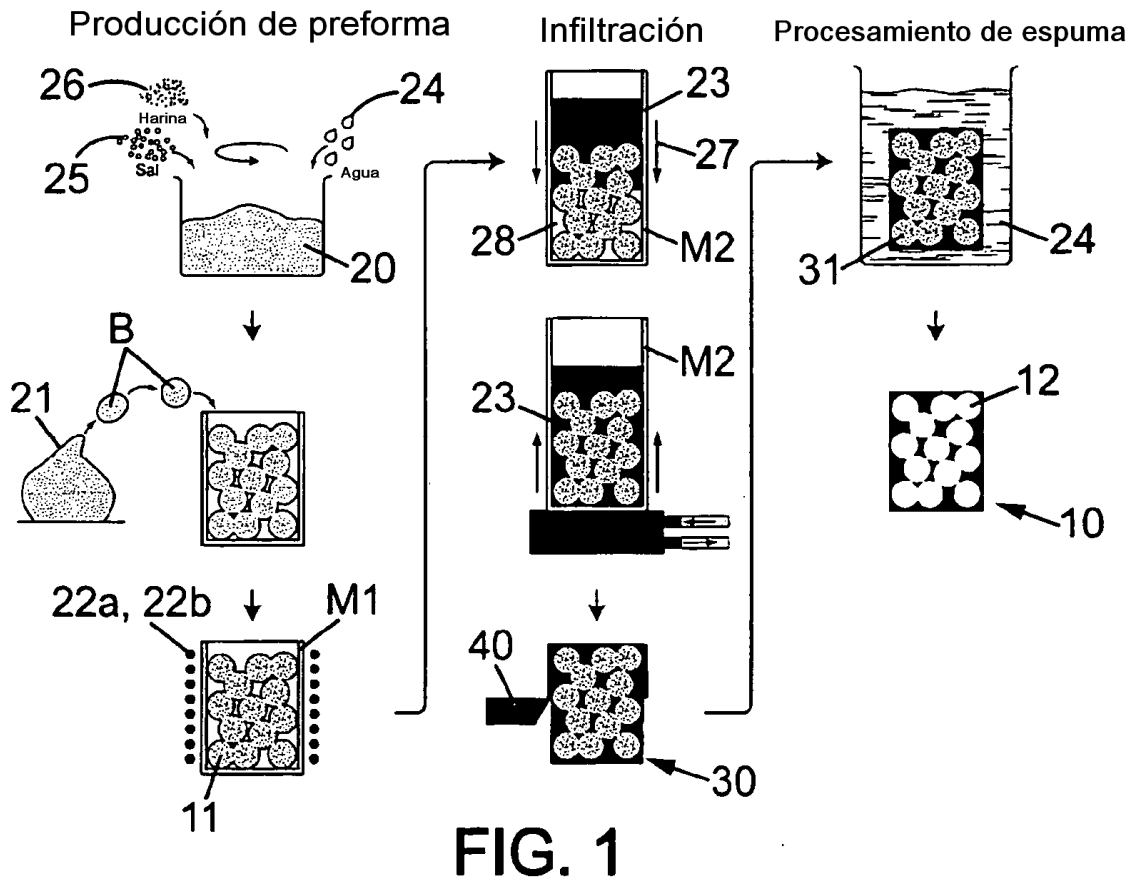


FIG. 2

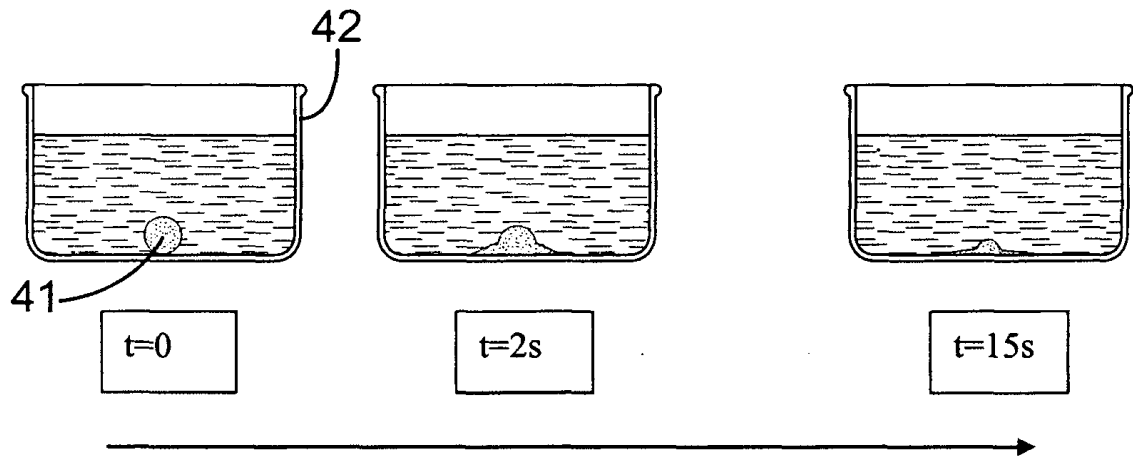


FIG. 3