

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Aeroespacial

### Influencia de la concentración de aditivos en la fabricación de piezas de Ni poroso por la técnica de solidificación direccional

Autor: Ramón Ruiz Andrada

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los materiales y del Transporte  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Aeroespacial

**Influencia de la concentración de aditivos en la  
fabricación de piezas de Ni poroso por la técnica de  
solidificación direccional**

Autor:

Ramón Ruiz Andrada

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor titular de Universidad

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado: Influencia de la concentración de aditivos en la fabricación de piezas de Ni poroso por la técnica de solidificación direccional

Autor: Ramón Ruiz Andrada

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

*A mi familia*

# Agradecimientos

---

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi tutor Ranier Sepúlveda la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela, así como su implicación y apoyo para la realización del mismo, lo que me ha permitido iniciarme en el mundo de la investigación.

Sin duda quisiera agradecer también a Javier Lloreda el interés y dedicación que ha mostrado a lo largo del desarrollo de todo mi trabajo en el laboratorio, siempre con una palabra amable y tratando con paciencia los errores que he cometido, permitiéndome así adquirir conocimientos y procedimientos de laboratorio que hasta el momento de comenzar el proyecto desconocía completamente.

Por último, como no mencionar a mis padres, a mi novia y a mis amigos, los cuales me han ayudado en los momentos de flaqueza, animándome a seguir adelante y a luchar por conseguir mis metas.

Muchas gracias de corazón a todos por contribuir de una u otra forma en mi desarrollo profesional en el mundo de la ingeniería.

*Ramón Ruiz Andrada*

*Sevilla, 2019*



# Resumen

---

En el presente trabajo se emplea el método de solidificación direccional para fabricación de materiales porosos metálicos, el cual se ha empezado a desarrollar en los últimos años, tras haberse adquirido un buen conocimiento de dicho método por su amplio empleo en la creación de materiales porosos cerámicos.

Se realiza un estudio del proceso de fabricación y caracterización de piezas porosas con polvos nanométricos de NiO y empleando canfeno como líquido vehicular debido a su volatilidad y a su capacidad de sublimar a temperatura y presión ambiente. Se preparan suspensiones, añadiendo poliestireno y dispersante al canfeno y al NiO. Dejando solidificar las piezas en moldes con base de cobre y con recirculación de agua para favorecer la direccionalidad y sometiendo posteriormente al canfeno a un proceso de sublimación al aire, se obtienen piezas en verdes a las cuales se le realiza una sinterización y reducción. Con la sinterización y reducción conseguimos densificar las paredes, quemar los compuestos orgánicos empleados durante la fabricación de las piezas y reducir el NiO obteniendo Ni.

El desarrollo principal del trabajo se basa en mostrar la influencia del dispersante en las piezas, mediante su inclusión en las suspensiones en distinta proporción (6%, 8%, 10%), así como el impacto de diversos gradientes de temperaturas de solidificación. (60°C-42.5°C, 60°C-40°C, 60°C-35°C).

A efectos de determinar y analizar dichas influencias se calculan el tamaño de poros y canales, la velocidad de enfriamiento (cooling rate) y las curvas de enfriamiento durante la solidificación, así como la relación existente entre el tamaño del brazo primario de la dendrita y el cooling rate.



<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Índice</b>	<b>xi</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xv</b>
<b>1 Marco teórico</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Introducción</i>	1
1.2. <i>Freeze-casting</i>	2
1.2.1. Preparación de la disolución	2
1.2.2. Solidificación	4
1.2.3. Sublimación	7
1.2.4. Reducción y sinterización	7
1.3. <i>Estado del arte del método de solidificación direccional (freeze-casting)</i>	7
1.3.1. Inicios y Desarrollo del método de freeze-casting	7
1.3.2. Resultados obtenidos en los últimos años	21
<b>2 Procedimiento experimental</b>	<b>25</b>
2.1. <i>Componentes empleados en la mezcla</i>	27
2.1.1. Composición de la mezcla	27
2.2. <i>Proceso de elaboración de la mezcla</i>	28
2.3. <i>Moldeo</i>	29
2.4. <i>Solidificación</i>	29
2.5. <i>Desmolde y Sublimación</i>	30
2.6. <i>Sinterización y reducción</i>	32
2.7. <i>Empastillado, cortado, desbastado y pulido</i>	34
2.8. <i>Realización de las micrografías</i>	38
2.9. <i>Estudio de los poros generados</i>	39
<b>3 Análisis de los resultados</b>	<b>41</b>
3.1. <i>Influencia del PS</i>	41
3.1.1. Curvas de enfriamiento	41
3.1.2. Aspecto de las piezas	43
3.1.3. Relación entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de las dendritas	45
3.2. <i>Influencia del gradiente de temperatura</i>	48
3.2.1. Curvas de enfriamiento	48
3.2.2. Aspecto y microestructuras de las piezas	50
3.2.3. Relación entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de las dendritas	53
3.3. <i>Influencia del dispersante</i>	53
<b>4 Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>Referencias</b>	<b>57</b>



# ÍNDICE DE TABLAS

---

1. Características principales de diferentes medios vehiculares	3
2. Valores de $\alpha$ para distintos compuestos [JON 1974]	4
3. Muestras realizadas durante el TFG	26
4. Compuestos empleados en la preparación de la disolución	27
5. Compuestos empleados en la preparación de la disolución	42
6. Valores de velocidad de enfriamiento y brazo primario de la dendrita de las muestras 1 y 8	46
7. Velocidad de enfriamiento de las muestras 1 y 8	49
8. Tamaño de poro de las muestras 8, 9 y 10	52



# ÍNDICE DE FIGURAS

---

1	Número de publicaciones sobre freeze-casting desde el año 2000 al 2016 [DUN 2018]	1
2	Etapas del proceso freeze casting [GIL 2016]	2
3	Fórmula estructural del canfeno	3
4	Estructura cristalina del hielo (a) y cinética del crecimiento anisotrópico del cristal (b), llevando a cristales de hielo laminares. La anisotropía de la velocidad de crecimiento se refleja en la estructura de poros final (c) obtenida tras sublimación y sinterización. La dirección perpendicular de las láminas cerámicas se corresponde con la dirección del crecimiento limitado de los cristales de hielo. [DEV 2008].	5
5	Dendritas de canfeno solidificado, llevando a la formación de una estructura porosa dendrítica. [DEV 2008].	5
6	Típica estructura obtenida con solidificación direccional. a) Alúmina-Hipoeutéctico Camphor/Napthalene. b) Alúmina-Agua. c) Carburo de silicio usando policarboxilato-Canfeno. d) Alúmina-Canfeno. [DEV 2008].	6
7	Álabes de turbocompresor obtenidos por Maxwell y sus colaboradores mediante el método de freeze-casting [MAX 1954].	7
8	Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ (a), $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ (b), $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ (c) y $0.88 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ (d). [TON 1984].	8
9	Evolución del número de publicaciones sobre el método freeze-casting para fabricación de cerámicas porosas, en el periodo 1996-2007. [DEV 2008].	9
10	Microestructura alrededor de los poros macroscópicos alineados y de la matriz de $Si_3N_4$ [FUK 2002]	10
11	Micrografías ópticas de las dendritas de canfeno al 3% de $Al_2O_3$ [ARA 2005]	11
12	Micrografías de los poros en muestras creadas con freeze-casting en función de la cantidad de PS [KOH 2006].	12
13	Micrografías SEM de compuestos de canfeno e hidroxiapatita para varias temperaturas de solidificación (A) 0°C, (B) 20°C, (C) 30°C, (D) 35°C, durante dos horas [YOO 2007].	12
14	Tamaño de poros respecto al tiempo de solidificación en compuestos de canfeno e hidroxiapatita. Las imágenes en los recuadros presentan fotomicrografías tomadas en MEB de las muestras [YOO 2007].	13
15	Sección longitudinal de pieza fabricada con partículas finas de Ti. a) parte superior 67% de porosidad, d) parte inferior 57% porosidad. [CHI 2007].	14
16	Imagen SEM de una sección paralela de un macroporo en una espuma de Ti [DUN 2008].	14
17	Reconstrucción en 3D de espumas de Ti: (a) partículas finas, (b) partículas gruesas [DUN 2008].	15
18	Micrografías obtenidas por SEM de muestras hechas con espumas de Ti con diferentes contenidos de (A) 10, (B) 25, (C) 40 % vol con un proceso de solidificación durante 1, 4 y 7 días [JUN 2009].	15
19	Micrografía de una sección longitudinal de una muestra desde la base (izquierda), a la mitad (centro) hasta la parte superior (derecha) [LI 2011].	16

20	Micrografía de la solidificación radial desde la pared de contacto con el molde (izquierda) hacia el centro (derecha) [LI 2011].	17
21	Micrografías obtenidas por SEM de W poroso con una concentración inicial del 10% vol. (a y b) y 15% vol. (c y d) de $WO_3$ [LEE 2011].	17
22	Microscopía sobre muestras con 15% en vol. de CuO. Sección longitudinal observadas mediante distintos aumentos: a) bajo, b) medio y c) alto. Sección transversal con d) medio y e) altos aumentos. [CUB 2012].	18
23	Proceso de solidificación direccional inverso: (A) Modelo bidimensional, (B) Modelo tridimensional de crecimiento unidireccional del canfeno, (C) Modelo tridimensional de la migración de partículas de Ti. [YOO 2012].	18
24	Curva Tensión - Deformación para compresión paralela a la dirección del crecimiento dendrítico, para diversos tiempos de migración [YOO 2012].	19
25	Proceso de solidificación direccional dinámica [KIM 2012]	19
26	Micrografía hecha mediante SEM para muestras porosas cerámicas de $ZrB_2 - SiC$ con: a) y d) 30% vol de partículas sólidas, b) y e) 25% vol partículas sólidas y c) y f) 20% vol partículas sólidas. [DU 2013].	20
27	Imágenes SEM de las muestras porosas cerámicas de $TiO_2$ con porosidades de: (a) 66%, (b) 45%, (c) 33%, y (d) 16%. [CHE 2013].	21
28	Esquema del molde empleado por Sepúlveda y colaboradores [SEP 2015].	22
29	Imágenes obtenidas por SEM de una espuma de Ni obtenida mediante solidificación direccional: (a) morfología de los macroporos laminares creados por la sublimación y (b) dendritas secundarias creadas en las paredes del Ni [JO 2016].	22
30	Micrografía de espuma de hierro con una concentración del 20% en vol. de $Fe_2O_3$ : a) Sección longitudinal y b) Sección transversal [DUN 2017].	23
31	Esquema del molde empleado para: (a) medio vehicular agua y (b) medio vehicular café [HYE 2018].	24
32	Micrografía de las muestras empleando: (a), (b) y (c) agua y (d), (e), (f) canfeno [HYE 2018]	24
33	Procedimiento seguido durante el TFG para la creación de materiales porosos.	25
34	Sistema empleado para el mezclado de los componentes que forman la muestra.	28
35	Molde empleado durante la solidificación	29
36	Incubadora VWR INCU-Line 68R	30
37	Termómetro HH-521BT	
38	Ejemplo de pieza porosa de base Ni tras la congelación (izquierda) y tras el desmolde de la parte superior (derecha).	31
39	Balanza de presión Ohaus AV212	31
40	Calibre Mitutoyo	31
41	Muestra solidificada a 42.5°C tras la sublimación del canfeno: (a) vista frontal y (b) vista superior	32
42	Horno tubular Thermolyne 21100	32
43	Ciclo de sinterización-reducción [PRA 2018]	33
44	Muestra solidificada a 42.5°C tras el ciclo de sinterización-reducción: (a) vista superior y (b) vista frontal	33
45	Quickstick 135 Mounting Wax	34
46	Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT	34

47	Endurecedor (izq) y polvo de resina acrilica (drcha) Metkon DMT	35
48	Proceso de empastillado: (a) muestra en el molde, (b) molde tras el vertido de la resina, (c) muestra empastilladas tras desmoldeo, (d) muestra empastillada tras el corte [PARA 2018].	35
49	Cortadora de precisión Struers Secotom-10	36
50	Desbastadora Struers Knuth-Rotor 2	37
51	Desbastadora Struers Knuth-Rotor 3	37
52	Pulidora Struers LaboPol-6	38
53	Microscopio Nikon Eclipse MA100N	38
54	Ejemplo de pieza completa generada mediante el NIS Elements BR	39
55	Interfaz del programa y micrografía binarizada	39
56	Estudio de la porosidad mediante mapas de calor empleando el ImageJ	40
57	Resultados aportados por el programa ImageJ	40
58	Curva de enfriamiento para 20% vol. polvo de PS siendo T1 valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.	41
59	Curva de enfriamiento para 5% vol. polvo de PS siendo T1 valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.	42
60	Pieza con 20% vol. polvo de PS	43
61	Pieza con 0% vol. polvo de PS: (a) y (b) vistas frontales y (c) vista superior de la pieza	44
62	Pieza con 5% vol. polvo de PS: (a) y (b) antes y (c) y (d) después de la sinterización	45
63	Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita para todas las muestras realizadas (escala logarítmica).	46
64	Gráfica relación entre el tamaño del brazo primario de las dendritas y la velocidad de enfriamiento	47
65	Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita	47
66	Curvas de enfriamiento para temperatura final de incubadora diferentes: a) 42.5°C (pieza 8), b) 40.0°C (pieza 9) y c) 35.0°C (pieza 10), donde T1 corresponde a los valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.	48
67	Pieza 8, Gradiente de temperaturas=(60°C-42.5°C):(a) antes y (b) después de la sinterización	50
68	Pieza 10, Gradiente de temperaturas=(60°C-35°C): (a) antes y (b) después de la sinterización	50
69	Micrografías de las muestras con diferentes gradientes de solidificación	51
70	Microestructura completa de la pieza 10 (temperatura de solidificaciób n 35°C)	52
71	Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita para diversos gradientes de temperaturas.	53
72	Pieza número 5, (10%w. polvo de dispersante): (a) vista frontalde la pieza y (b) vista superior de la misma	54
73	Relación velocidad de enfriamiento con tamaño brazo primario de la dendrita para diversas proporciones de dispersante.	54



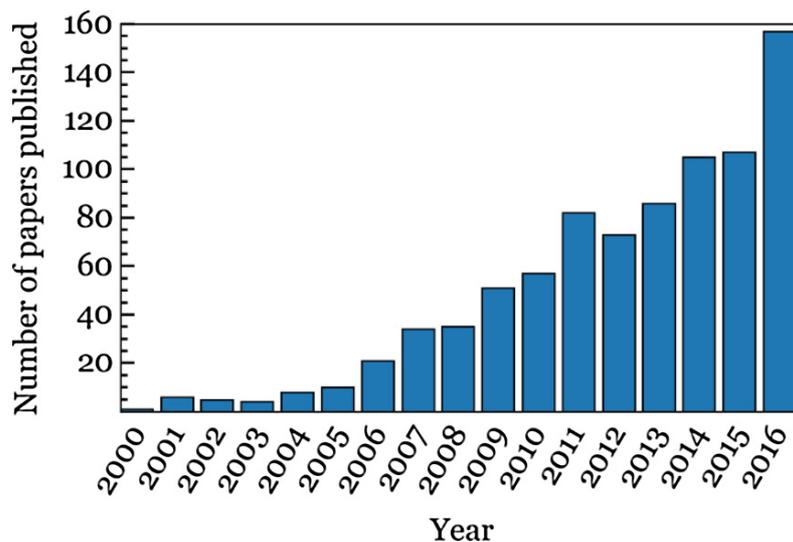
# 1 MARCO TEÓRICO

---

## 1.1. Introducción

En la actualidad la elaboración y utilización de materiales porosos metálicos ha sufrido un gran auge. Este hecho puede observarse en el aumento significativo de publicaciones con respecto a este tema en los últimos años, como muestra la figura 1. Este auge es debido a la gran cantidad de aplicaciones en las que pueden emplearse este tipo de materiales metálicos, entre las que destacan:

- **Filtrado y separación.** En el filtrado de partículas sólidas o líquidas en un gas, se requieren filtros con porosidades interconectadas, para que el fluido entre por una superficie y salga ya filtrado por otra distinta. Muy empleado en la industria del tratamiento de aguas. [ANT 2012].
- **Silenciadores o pantallas** acústicas. Es posible amortiguar el ruido mediante el empleo de materiales porosos, debido a la pérdida de energía que sufre la onda sonora al introducirse en el interior de los poros del material. [ARE 2010].
- **Electrodos de baterías.**
- **Inhibidores de llama.** La velocidad de propagación de una llama es mucho mayor en un Sistema abierto que cuando se propaga en un material poroso. [TEO 1995].
- **Almacenamiento y transporte de líquidos y gases.** En la actualidad un claro ejemplo del empleo de materiales porosos metálicos con funciones de almacenamiento y transporte de líquidos, es el “stream-iron”, es un proceso prometedor que permite el almacenamiento y suministro de hidrógeno concentrado exento de  $CO$  y  $CO_2$ . [LOR 2008].
- **Prótesis biomédicas.** Se emplea fundamentalmente materiales porosos metálicos con bases como el Ti ya que permite conseguir módulos de Young cercano al del tejido óseo, además la porosidad del material favorece la unión entre hueso e implante. [LAP 2004].



**Figura 1:** Número de publicaciones sobre freeze-casting desde el año 2000 al 2016 [DUN 2018]

En el presente trabajo se pretende la creación de materiales porosos con base Ni, empleando como medio líquido el canfeno, mediante el método de solidificación direccional (freeze-casting), lo que se corresponde con un campo no muy estudiado hasta la fecha, ya que de todos los artículos sobre materiales porosos publicados desde el año 2000, tan solo 8 hacen referencia a la fabricación y al estudio de materiales porosos de base Ni. Esto supone un gran aliciente para realizar el estudio y conseguir una optimización del proceso, así como determinar un patrón en las características de las piezas fabricadas en función de la proporción de dispersante y del gradiente de temperaturas empleado.

## 1.2. Freeze-Casting

El freeze-casting o método de fabricación de materiales porosos mediante solidificación direccional, es un proceso físico por el cual se fabrican estructuras porosas pudiendo controlar de forma relativamente sencilla la microestructura y la porosidad de las piezas, es decir, la distribución, el tamaño y la forma de los poros, la densidad, el índice de porosidad, etc.

El proceso de solidificación direccional tiene etapas bien diferenciadas como puede observarse en la figura 2. En primer lugar se realiza una suspensión de partículas sólidas en un líquido que actuará como medio vehicular durante el proceso. Una vez realizada la suspensión, se procede a la solidificación del líquido de forma que se produce el desplazamiento de las partículas hacia los huecos existentes en las estructuras solidificadas. Este desplazamiento provoca la existencia de dos fases claramente diferenciadas en el material. Una fase formada por cristales puros de líquido ya solidificado y otra fase compuesta por partículas sólidas atrapadas dentro de los cristales puros anteriormente mencionados. La siguiente etapa consiste en la sublimación de los cristales generándose el material poroso que buscamos. Por último y para concluir con el proceso de solidificación direccional se realiza la sinterización y reducción de la pieza en verde que se tiene hasta el momento, con el objetivo de densificar las paredes consiguiendo así aumentar la resistencia de la muestra.

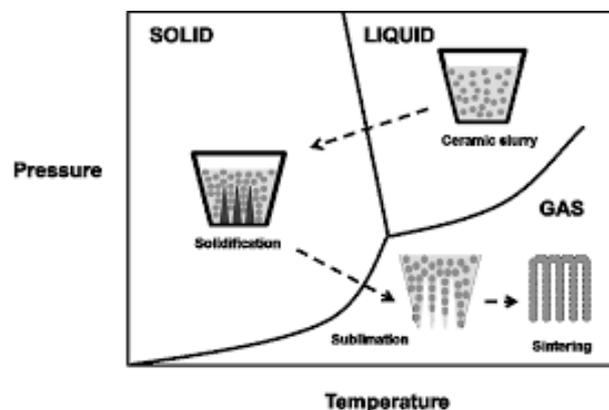


Figura 2: Etapas del proceso freeze casting [GIL 2016]

### 1.2.1. Preparación de la disolución

Para la preparación de la disolución es de suma importancia realizar una elección correcta del medio vehicular, ya que a este se le exige que solidifique en forma de estructuras dendríticas, que permita la sublimación y que su naturaleza química no afecte a las partículas sólidas con las que se conforma la disolución entre otros requerimientos. Este último aspecto es especialmente importante si trabajamos con materiales como el Ti ya que una presencia de oxígeno que exceda el 8% en peso provocará un detrimento considerable de las propiedades

mecánicas del material.

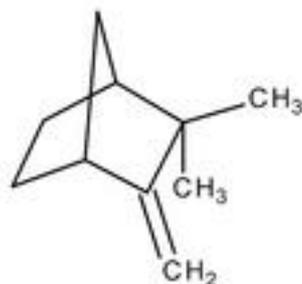
Entre los líquidos más empleados para la realización del método de solidificación direccional encontramos el agua, el canfeno y el terbutanol. En la siguiente tabla se muestran algunas de las características principales de los medios vehiculares anteriormente citados.

**Tabla 1:** Características principales de diferentes medios vehiculares

Líquido	Agua	Canfeno	Terbutanol
Punto de fusión	~ 0°C	44 – 48 °C	25.3°C ( 8°C para el compuesto)
Sublimación	– ( 50 – 80 )°C	Tª Ambiente	85°C
Temperatura de preparación	Tª Ambiente	60°C	Tª Ambiente
Morfología de los poros	Laminar	Dendrítica	Primática
Cambio de Volumen al solidificar	9%	–3.1%	2%

En el proyecto que nos ocupa se emplea el canfeno (  $C_{10}H_{16}$  ) como agente conductor del proceso, por lo que es necesario evidenciar algunas características y propiedades más del mismo.

El canfeno es un hidrocarburo cíclico, cuyo uso más común es en productos y compuestos aromáticos. Actúa como un sólido plástico cristalino a temperatura ambiente, y posee estructura cúbica centrada en el cuerpo a la temperatura de fusión. Su fórmula estructural se aprecia en la figura 3.



**Figura 3:** Fórmula estructural del canfeno

De igual forma, la elección de las partículas sólidas es de gran importancia, para ello es necesario determinar el tamaño, la forma, la rugosidad y la tensión superficial de las partículas sólidas, así como la cantidad de las mismas. [DEV 2008].

Por último, para completar la disolución se añaden a los componentes principales (canfeno y NiO en este caso)

dispersante y aglutinante (binder). La función del aglutinante es provocar un aumento de la consistencia de la muestra de forma que sea posible llevar a cabo la sinterización y reducción de la pieza, es decir, mejorar la unión de las partículas sólidas entre sí. En cambio, la función del dispersante se centra en facilitar la suspensión de las partículas sólidas en el líquido que actuará como medio vehicular del proceso, esto hará más dificultosa la aparición de precipitación por gravedad.

### 1.2.2. Solidificación

Debido a que durante esta etapa se genera la estructura y los poros de la pieza, puede decirse que la solidificación es la fase más importante del método de solidificación direccional o freeze-casting.

#### Crecimiento del frente sólido

Para la definición del crecimiento del frente sólido se emplea el parámetro  $\alpha = L\xi/RT_E$  definido por Jackson y Hunt en 1965, [JAC 1965], donde:

$L =$  diferencia entre la energía interna de las dos fases

$T_E =$  temperatura de equilibrio entre las dos fases

$R =$  constante de los gases

$\xi =$  factor dependiente de la cristalografía de la interfase

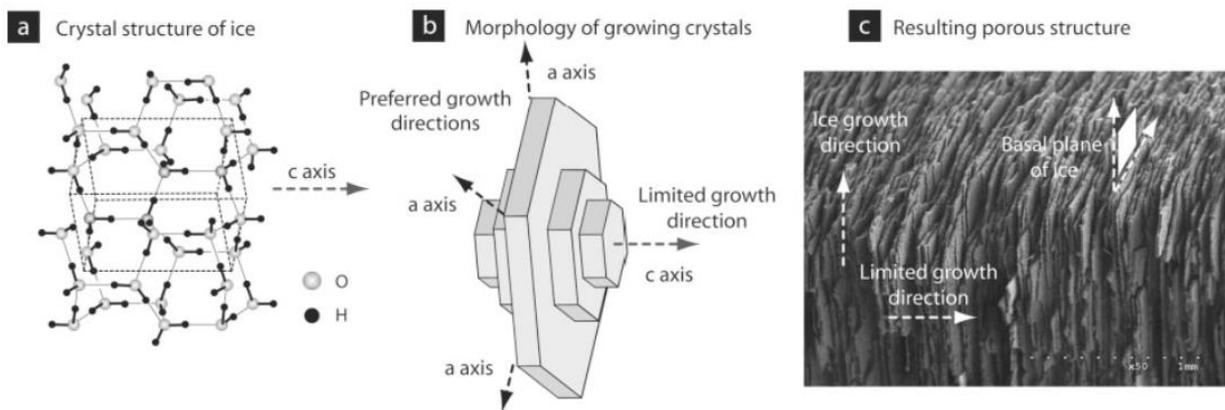
$\xi$  varía entre  $0.5 < \xi < 1$  para la zona más cercana al cristal y va decreciendo con la distancia. Además  $L\xi/RT_E$  es un factor adimensional de la entropía de fusión ( $L/RT_E = \Delta S_f/R$ ).

El parámetro  $\alpha$  permite clasificar los materiales según su comportamiento durante la solidificación, de esta forma los materiales con valores altos de  $\alpha$  forman grandes cristales planos durante el crecimiento, mientras que los materiales con valores pequeños de  $\alpha$ , como en el caso de los metales, tendrán un crecimiento en forma de estructura dendrítica.

**Tabla 2:** Valores de  $\alpha$  para distintos compuestos [JON 1974]

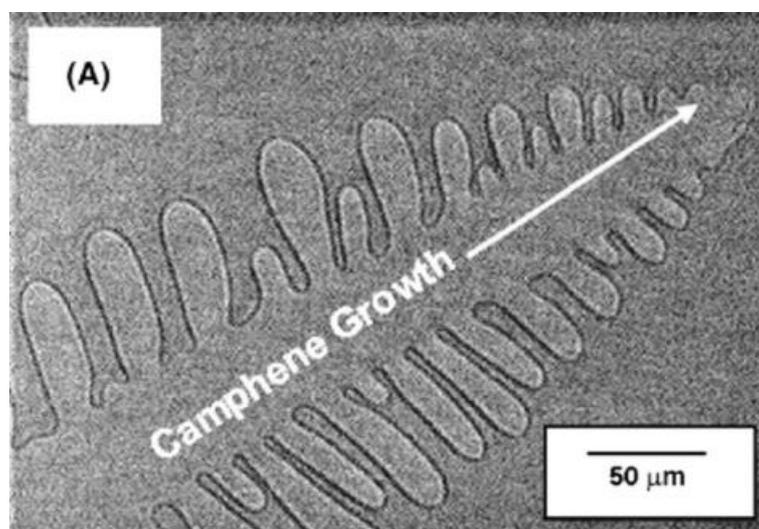
	<b>Metales</b>	<b>Canfeno</b>	<b>Agua</b>
<b><math>\alpha</math></b>	~1	~1.1	~2.6

Si los valores de presión y temperatura son los ambientales, el canfeno tiene una estructura isótropa mientras que el agua, sin embargo, tiene una estructura anisótropa. Esto provoca que en el caso del agua la velocidad del frente de solidificación perpendicular al eje cristalográfico sea de entre 100-1000 veces mayor que la velocidad de solidificación del frente paralelo al eje cristalográfico (c), es decir, dirección del espesor. Además, el proceso de solidificación es favorable para cristales cuyo eje “c” sea perpendicular al gradiente de temperaturas, como puede observarse en la figura 4.



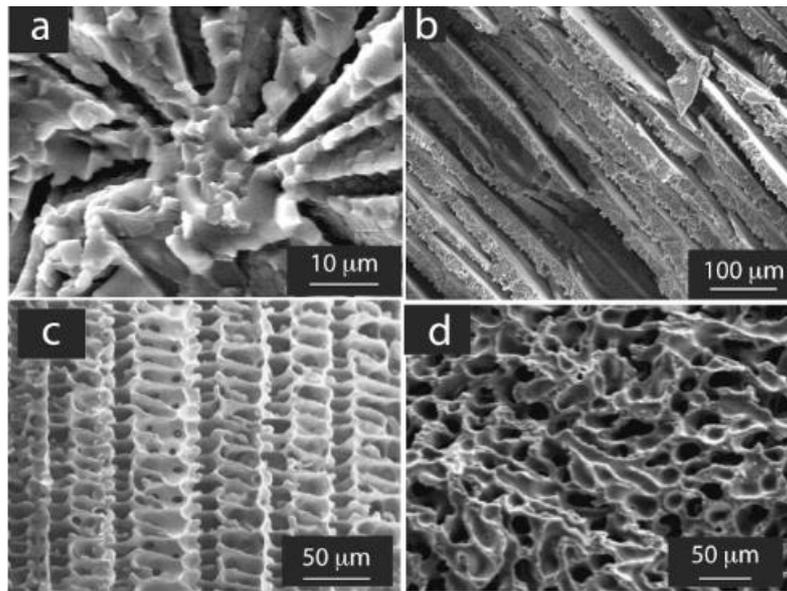
**Figura 4:** Estructura cristalina del hielo (a) y cinética del crecimiento anisotrópico del cristal (b), llevando a cristales de hielo laminares. La anisotropía de la velocidad de crecimiento se refleja en la estructura de poros final (c) obtenida tras sublimación y sinterización. La dirección perpendicular de las láminas cerámicas se corresponde con la dirección del crecimiento limitado de los cristales de hielo. [DEV 2008].

Al hablar de la solidificación del canfeno se forman dendritas claramente observables, en las que se aprecian una dirección principal (ver figura 5). Cuando por el contrario se emplea terbutanol se obtendrán canales prismáticos.



**Figura 5:** Dendritas de canfeno solidificado, llevando a la formación de una estructura porosa dendrítica. [DEV 2008].

Sea cual sea el medio vehicular empleado, agua, canfeno, terbutanol, etc, el crecimiento del frente sólido se verá influido por el gradiente de temperaturas con el que se realiza el proceso. Esto permite crear piezas porosas con estructuras de poros alineados de diferentes formas: longitudinalmente, radialmente o distribuidos homogéneamente, etc.



**Figura 6:** Típica estructura obtenida con solidificación direccional. a) Alúmina-Hipoeutético Camphor/Napthalene. b) Alúmina-Agua. c) Carburo de silicio usando policarboxilato-Canfeno. d) Alúmina-Canfeno. [DEV 2008].

### Interacción partícula-frente de solidificación

La interacción entre partículas y el frente de solidificación es un proceso importante y complejo, esta interacción puede dar lugar a 3 casos distintos como son:

- El cristal absorbe a la partícula.
- El cristal empuja a la partícula a lo largo del líquido (Interfase plana).
- Los dos frentes sólidos atrapan a la partícula (Interfase irregular), objetivo a alcanzar.

No obstante, la presencia de la partícula influye en el proceso de solidificación del líquido al introducir un gradiente de temperaturas en la interfase sólido-líquido. Por todo lo anterior, se antoja complicado crear un modelo que prediga el comportamiento de las tres fases (sólido, líquido, partícula) en la zona de crecimiento del frente sólido. Además, cabe mencionar que el hecho de que este método de creación de piezas porosas presente un amplio rango de posibilidades en las condiciones de aplicación del mismo (tamaño de partículas, fracciones volumétricas, etc) complica aún más la creación de un único modelo común. Esto se traduce en que algunas interacciones serán a efectos prácticos despreciables, mientras que en otros casos serán determinantes, un ejemplo de lo expuesto es el caso de la gravedad, que no se suele tener en cuenta para el tratamiento de partículas de materiales cerámicos, pero que es importante en el caso de partículas de materiales metálicos.

Por tanto, existen diversos modelos para llevar a cabo la caracterización de la interacción partícula-frente de solidificación, aplicables a distintas situaciones. Algunos de estos modelos son:

- Balance de energías libres
- Balance de fuerzas
- Balance entre la presión osmótica y la capilaridad
- Modelo multi-escala de las dinámicas entre partículas y frente de solidificación

### 1.2.3. Sublimación

Durante esta fase se alcanzan las condiciones requeridas para que el medio vehicular pase de estado sólido a gas. Convirtiéndose de este modo los espacios que quedan tras dicho proceso en la porosidad de la pieza. En el caso de emplear como medio vehicular el canfeno, como en los experimentos realizados en este trabajo, la sublimación se puede hacer a temperatura y presión ambiente. Se conoce a la muestra obtenida como *pieza en verde*.

### 1.2.4. Reducción y sinterización

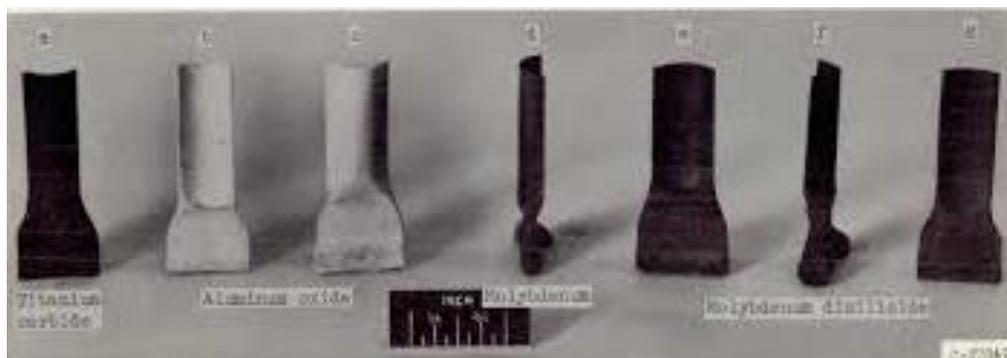
Mediante el tratamiento térmico aplicado a la muestra durante esta fase, se consigue un aumento de la resistencia mecánica de la pieza en verde. Para que la fase sea satisfactoria debe producirse difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, que conlleva la unión química de las mismas.

## 1.3. Estado del arte del método de solidificación direccional (freeze-casting)

### 1.3.1. Desarrollo del freeze-casting

Los comienzos del método de solidificación direccional o también conocido como freeze-casting surgieron de la mano de Bobertag y Lottermoser y de sus colaboradores en el año 1908 cuando estos se interesaron por la solidificación en las soluciones y suspensiones. Mientras Lottermoser se centró en la creación de materiales con estructuras de paneles tipo sándwich mediante congelación [LOT 1908], Bobertag estudió los cambios estructurales en el material congelado. [BOB 1908].

En 1954, transcurridos 46 años tras los estudios de Bobertag y Lottermoser, se describe por primera vez el método de solidificación direccional de la forma en que se conoce y emplea hoy día, de la mano de Maxwell y de sus colaboradores, cuando intentaban la fabricación de álabes de turbocompresores mediante óxido de aluminio, molibdeno y carburo de titanio. [MAX 1954].

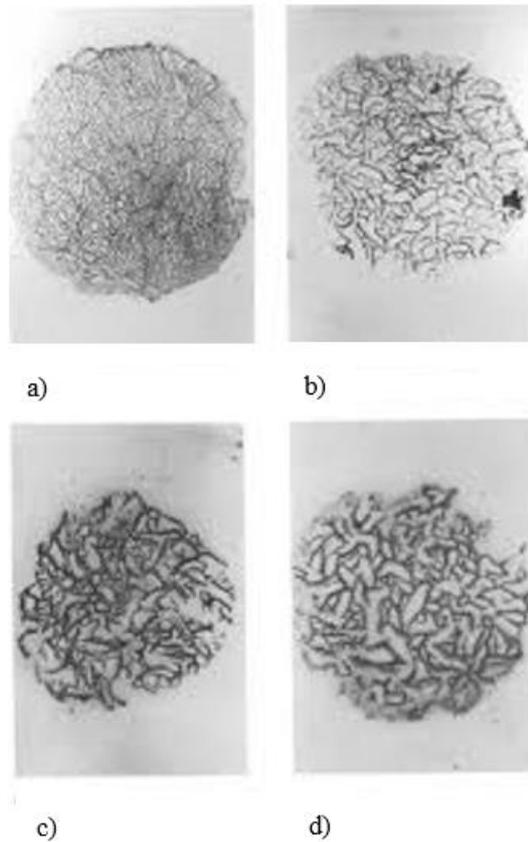


**Figura 7:** Álabes de turbocompresor obtenidos por Maxwell y sus colaboradores mediante el método de freeze-casting [MAX 1954].

El método empleado por Maxwell y sus colaboradores consistía en la preparación de una solución acuosa mezclada con almidón que se mezclaba a su vez con los diferentes polvos metálicos. Constataron también la necesidad de emplear un aglutinante (almidón) para que las muestras en verde tuvieran buena consistencia y se

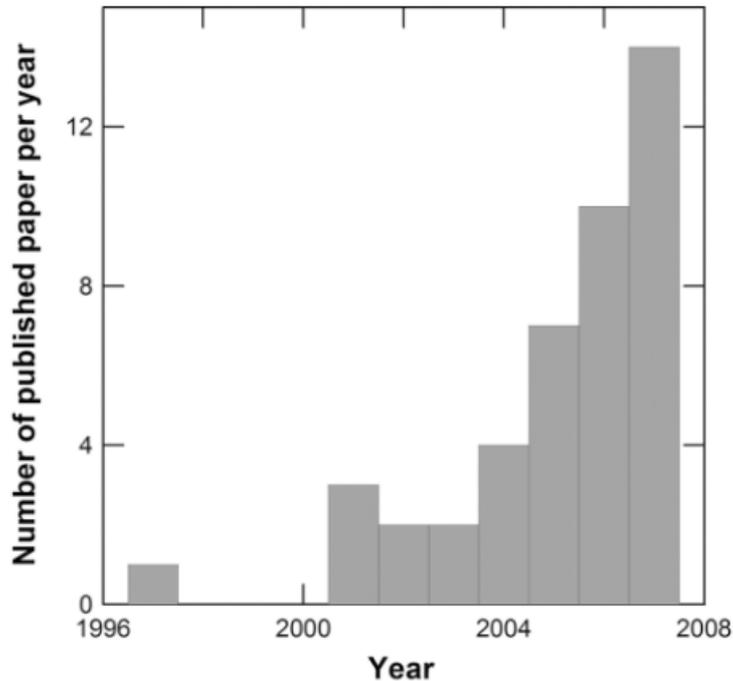
pudieran sinterizar y reducir. Tras esto se les retiraba el aire acumulado en el interior de las muestras, vertiéndose a continuación en moldes con la forma de los álabes que querían generar y usaban la vibración del molde para ayudar a las partículas a fluir hacia el. Tras extraer las piezas de los moldes se introducían en una cámara de vacío durante 2 horas y posteriormente sinterizadas en un horno. No obstante, todo este proceso desarrollado por Maxwell no buscaba generar piezas porosas. [MAX 1954].

No fue hasta 30 años después, cuando Tong y Gryte rescatan el método generado por Maxwell para estudiar la solidificación unidireccional de un gel acuoso de agar, desarrollando un marco teórico para determinar a priori el tamaño de los cristales de hielo según el gradiente térmico empleado. [TON 1984].



**Figura 8:** Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de  $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  (a),  $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  (b),  $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  (c) y  $0.88 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  (d). [TON 1984].

Desde este momento y con el comienzo de siglo (S. XXI), se empieza ahondar más en el método de solidificación direccional, lo que se refleja en el incremento del número de publicaciones sobre este tema, como vemos en la figura 9. Si es cierto, que por el momento, el incremento en las publicaciones está relacionado con artículos que tratan el método de solidificación direccional para la creación de materiales porosos cerámicos y no para materiales porosos metálicos, como se hará en el desarrollo de este proyecto.

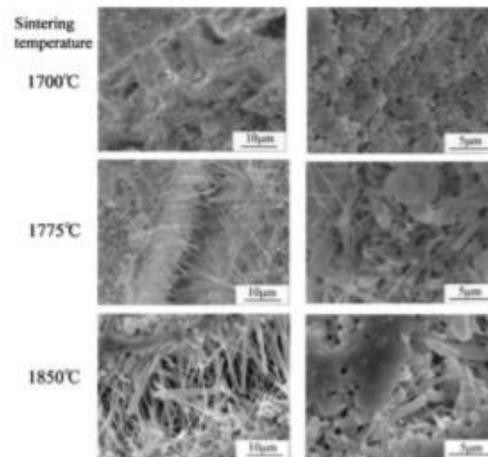


**Figura 9:** Evolución del número de publicaciones sobre el método freeze-casting para fabricación de cerámicas porosas, en el periodo 1996-2007. [DEV 2008].

Es necesario destacar el trabajo de Madihally y Matthew, los cuales obtuvieron en 1999 estructuras porosas de quitosano mediante freeze-casting, percatándose de dos de los parámetros que influyen en la microestructura de la pieza, como son la temperatura de enfriamiento de las muestras y la concentración de partículas de quitosano. [MAD 1999].

Sophie y Dugan en su artículo “Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol” crearon en 2001 un material poroso de alúmina con una proporción de partículas sólidas superior al 60%, empleando como medio vehicular para el proceso el agua y añadiendo glicerol como aglutinante y polimetacrilato como dispersante. El glicerol supuso una reducción considerable de la viscosidad del compuesto que, además, permitía la eliminación de los efectos asociados a la expansión y el rechazo de las partículas cerámicas por parte del agua durante el proceso de congelación. [SOF 2001].

A continuación, en el año 2002, partiendo del trabajo realizado por Sophie y Dugan, Fukuwasa y sus colaboradores introdujeron nitruro de silicio en lugar de la alúmina obteniendo canales alineados de tamaño macroscópico. Llegaron a determinar como surgían en las paredes internas de la matriz granos con forma de fibras que se transformaban en los poros de la pieza (ver figura 10) y como la temperatura de sinterización podía mejorar el crecimiento de grano. [FUK 2002].



**Figura 10:** Microestructura alrededor de los poros macroscópicos alineados y de la matriz de  $Si_3N_4$  [FUK 2002]

Durante el año 2004 y 2005 se realizaron varios estudios relacionados con el freeze-casting, variando los elementos empleados, así por ejemplo en 2004, Araki y Halloran [ARA 2004] emplearon una mezcla de naftaleno y alcanfor como medio vehicular y en ese mismo año Mukai y sus colaboradores [MUK 2004] y posteriormente en 2005 Nishihara [NIS 2005] crearon estructuras de macroporos ordenados para un compuesto de partículas de alúmina en medio acuoso.

### **Primer uso del canfeno como medio vehicular del proceso**

En 2004, Araki y Halloran [ARAK 2004] emplearon por primera vez el canfeno como líquido conductor del proceso de solidificación direccional para materiales cerámicos, el cual sería aplicado en multitud de experimentos después de esto, como sucede en este trabajo.

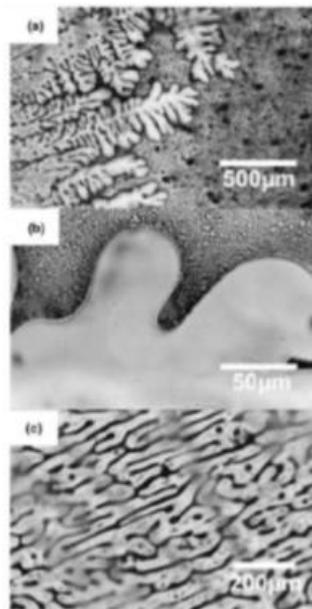
El uso del canfeno trae asociado consigo una serie de ventajas como son, evitar la solidificación a muy bajas temperaturas y el proceso de freeze-drying por debajo de  $0^{\circ}C$  y en condiciones de alto vacío. Estas ventajas se derivan de sus características y propiedades, ya que el canfeno a temperatura ambiente es un compuesto sólido, funde a  $44-48^{\circ}C$  (baja temperatura) y a que sublima bastante rápido a temperatura ambiente y al aire sin necesidad de maquinaria auxiliar. En el estudio se observó también, que al emplear canfeno, las dendritas se desarrollaban con cierta facilidad a lo largo de toda la muestra.

En un artículo posterior también de Araki y Halloran [ARA 2005] se especifican las propiedades que debe tener el líquido conductor del proceso para que su uso en el proceso de solidificación direccional sea satisfactorio, dichas propiedades son:

1. Temperatura de solidificación superior a la temperatura ambiente pero no muy alta.
2. Viscosidad similar a la del agua.
3. Cambios pequeños de volumen al solidificar
4. Medio seguro y barato
5. Presión de vapor alta en estado sólido

El canfeno cumple todos los requisitos anteriormente expuestos debido a que como ya se ha especificado anteriormente, el punto de fusión ronda los  $44-48^{\circ}C$ , tiene una viscosidad baja de entorno a  $1.4 mPa \cdot s$  a  $47^{\circ}C$ , una reducción de volumen del 3.1% durante la solidificación, una presión de vapor de 1.3 kPa lo cual se corresponde con un valor suficientemente alto como para que sublima a temperatura ambiente y además es un componente seguro y barato.

En dicho estudio también se empleaba el canfeno como medio vehicular en una suspensión de alúmina. En la figura 11 podemos observar micrografías de las dendritas de la muestra obtenida con dicha suspensión.

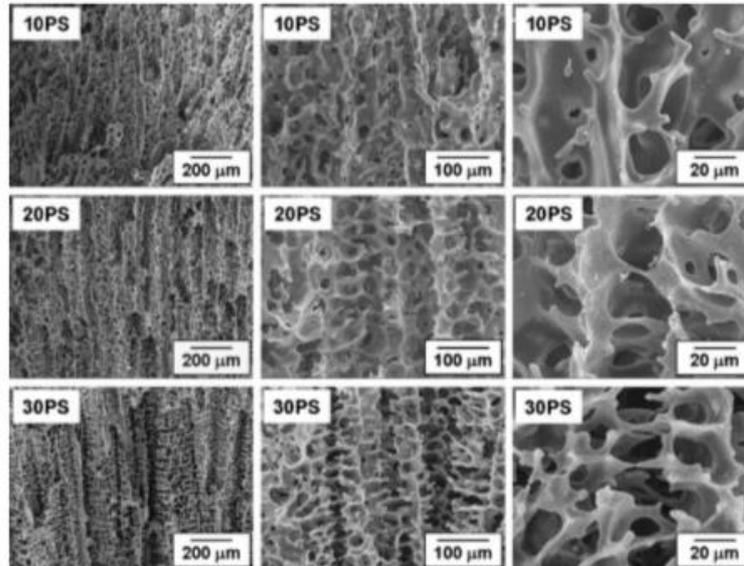


**Figura 11:** Micrografías ópticas de las dendritas de canfeno al 3% de  $Al_2O_3$  [ARA 2005]

### **Primer uso del poliestireno (PS) como aglutinante**

En el año 2006, Koh y sus colaboradores [KOH 2006] introdujeron por primera vez el uso de poliestireno como aglutinante en el proceso de freeze casting para una suspensión de alúmina en canfeno. Esta innovación permitió la creación de piezas con una elevada porosidad con una proporción baja de partículas sólidas, debido a que el poliestireno permite que aun teniendo bajas concentraciones de partículas sólidas, la muestra mantenga su estructura sin llegar a colapsar después de que se produzca la sublimación.

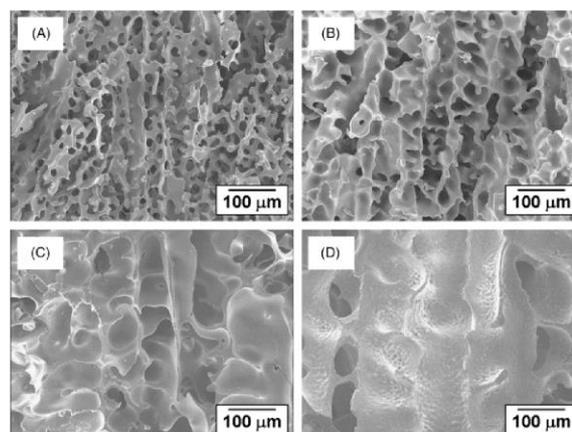
La cantidad de poliestireno empleado para la creación de las piezas tiene una influencia notable en la porosidad de la misma, es decir, un aumento de la proporción de PS provoca una mejora en la direccionalidad y una disminución del espesor de las paredes y de la interconectividad de los poros (ver figura 12).



**Figura 12:** Micrografías de los poros en muestras creadas con freeze-casting en función de la cantidad de PS [KOH 2006].

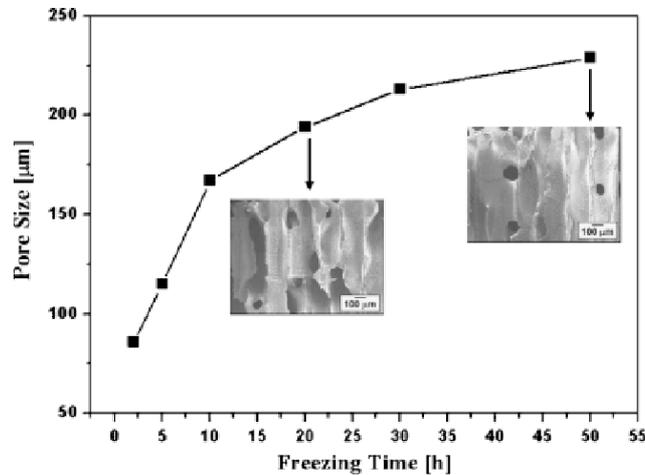
En estudios posteriores realizados durante los años 2006 y 2007, Devilles y sus colaboradores estudiaron el proceso freeze-casting para materiales porosos cerámicos, más concretamente estudiaron la relación existente entre las condiciones de solidificación y la microestructura final, llevando a cabo varias muestras aumentando la concentración de material progresivamente. Consiguieron demostrar, por un lado, como el incremento de velocidad de crecimiento del frente sólido influye notablemente en el tamaño de los canales entre dendritas. Y por otro lado estudiaron también la influencia de la concentración de material en el compuesto, debido a que el espacio de los huecos era el espacio anteriormente ocupado por las dendritas de hielo, por lo que existe una relación entre porosidad y el volumen de agua en el compuesto. [DEV 2006, DEVI 2006, DEV 2007].

En 2007, se consiguió la creación de poros con canales muy grandes, para ello Yoon y sus colaboradores, emplearon partículas sólidas de hidroxiapatita y canfeno, haciendo la solidificación de forma muy lenta y controlada usando como elementos de control la temperatura de solidificación y el tiempo durante el que la pieza se somete a dicha temperatura. [YOO 2007].



**Figura 13:** Micrografías SEM de compuestos de canfeno e hidroxiapatita para varias temperaturas de solidificación (A) 0°C, (B) 20°C, (C) 30°C, (D) 35°C, durante dos horas [YOO 2007].

En dicho estudio se empleó también un calorímetro diferencial de barrido con lo que se determinó que la temperatura que permite mayor crecimiento dendrítico para los compuestos por canfeno como medio vehicular y hidroxiapatita como partícula sólida, es 35°C. Se analizó la influencia del tiempo de solidificación en el tamaño de los poros como puede observarse en la figura 14.



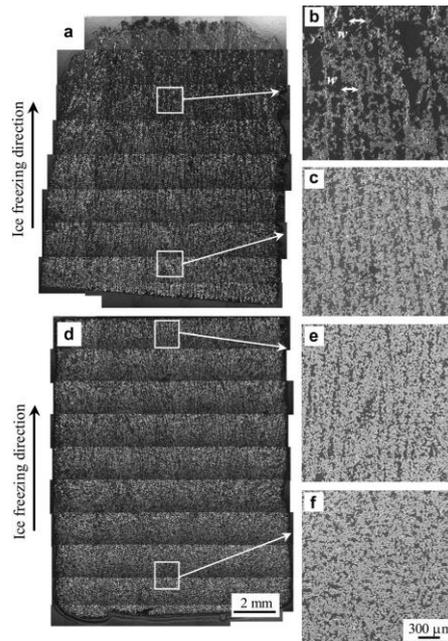
**Figura 14:** Tamaño de poros respecto al tiempo de solidificación en compuestos de canfeno e hidroxiapatita. Las imágenes en los recuadros presentan fotomicrografías tomadas en MEB de las muestras [YOO 2007].

Todo lo anterior implica que se puede provocar un sobrecrecimiento de los canales que aparecen tras la solidificación y sublimación del canfeno, debido a que la temperatura de solidificación es cercana al punto de fusión, lo que provoca una refundición parcial de la muestra solidificada que trae consigo un crecimiento continuo de las dendritas de canfeno.

Chino y Dunand [CHI 2007] de forma coetánea a Yoon realizaron un estudio sobre el freeze-casting empleando partículas sólidas metálicas de Ti (44%) y como medio vehicular agua. Usaron partículas finas ( $< 45\mu\text{m}$ ) y gruesas ( $< 125\mu\text{m}$ ) por separado, con el objetivo de analizar el efecto del tamaño del poro y una solidificación ascendente para generar canales de poros alineados.

Tras el estudio anteriormente citado se llegó a la conclusión de que con las partículas de mayor grosor se obtenía una porosidad de 38% y no se generaban canales alargados. Esto es debido a que el crecimiento de las dendritas ha atrapado a las partículas en su interior en vez de arrastrarla al espacio interdendrítico.

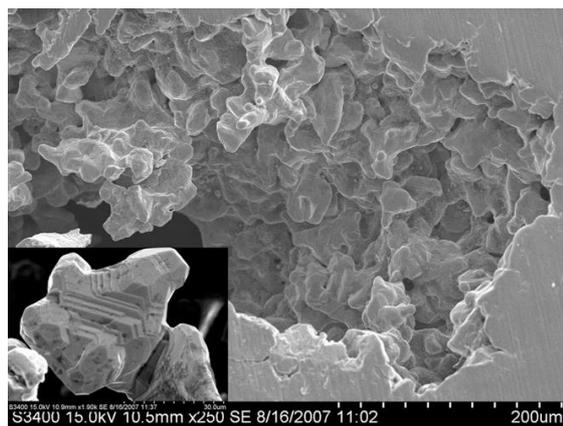
Por el contrario, cuando se empleaban partículas finas se generaba una porosidad del 67% en la parte superior y un 57% en la parte inferior de la cual el 99.8% era porosidad abierta con canales alargados y alineados según la dirección de solidificación con una gran relación de aspecto. Los poros generados estaban distribuidos homogéneamente como puede observarse en la figura 15.



**Figura 15:** Sección longitudinal de pieza fabricada con partículas finas de Ti. a) parte superior 67% de porosidad, d) parte inferior 57% porosidad. [CHI 2007].

Posteriormente Dunand y colaboradores [DUN 2008] publicaron en 2008 una investigación sobre espumas de Ti realizado con el método de freeze-casting empleando agua como medio vehicular con dos tamaños diferentes de partículas (finas ( $< 10\mu m$ ) y gruesas ( $< 20\mu m$ )) de forma similar al estudio de Chino y Dunand.

Se realizaron tomografías en 2D para el análisis de las microestructuras resultantes tras la solidificación, observándose poros alargados y alineados en la dirección de la solidificación, así como que en las muestras en las que se usaron partículas finas los macroporos eran mas delgados que los de las muestras con partículas gruesas.

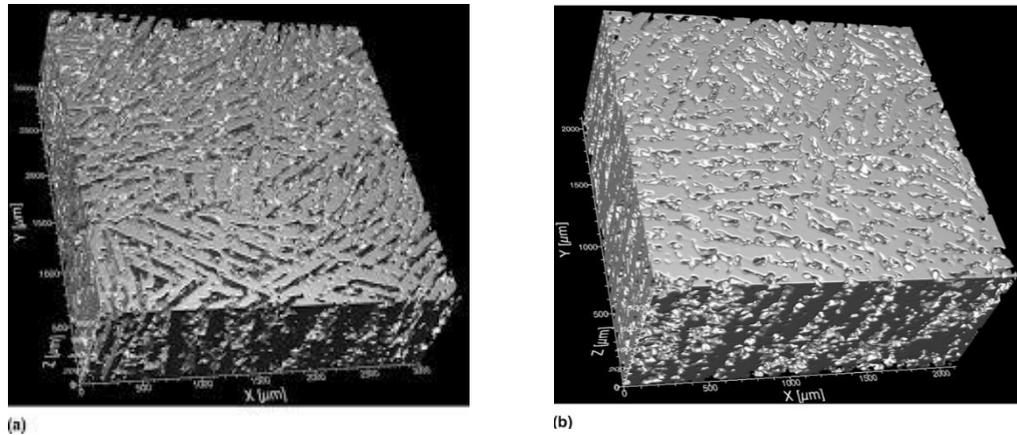


**Figura 16:** Imagen SEM de una sección paralela de un macroporo en una espuma de Ti [DUN 2008].

Se reconstruyó la estructura 3D a partir de las tomografías 2D para calcular la interconexión de poros, la fracción volumétrica de poros, la distribución de la forma y la distribución normal de las superficies entre otras.

Se midió la porosidad de las piezas mediante el método de Arquímedes a la reconstrucción 3D obteniendo

valores de 52% en el caso de partículas finas y 63% para las gruesas. Se calculó también el tamaño medio de los poros encontrándose valores de  $50\ \mu\text{m}$  para partículas finas y  $60\ \mu\text{m}$  para las gruesas empleando también al igual que en el caso del cálculo de la porosidad la reconstrucción en 3D. Los valores calculados con el inverso del área por unidad de volumen difieren de los anteriormente citados.

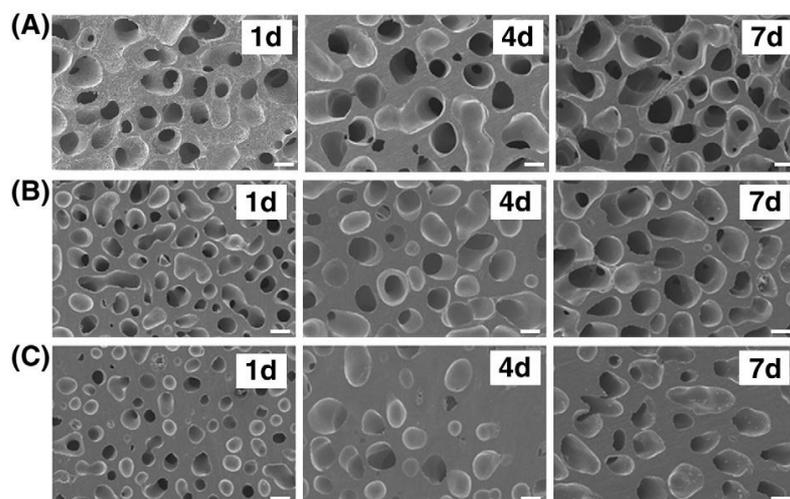


**Figura 17:** Reconstrucción en 3D de espumas de Ti: (a) partículas finas, (b) partículas gruesas [DUN 2008]

Durante el mismo año y siguiendo con los estudios relacionados con la creación de materiales porosos metálicos, Yook [YOOK 2008] empleó por primera vez el canfeno como líquido conductor para la creación de piezas con base de Ti obtenido a partir de  $TiH_2$ , liberando hidrógeno mediante un tratamiento térmico que permite su descomposición.

Al realizar el análisis de las muestras generadas (15%, 20%, 25% de  $TiH_2$ ) se observa que se consigue corregir los microporos que surgían al emplear agua como medio vehicular del proceso, así como los defectos en las paredes y la presencia de oxígeno en las muestras.

En 2009 y continuando con el estudio anterior Yook [YOOK 2009] realizó muestras con 10% de  $TiH_2$  con periodos de solidificación muy largos de 1, 4 y 7 días siempre a  $42^\circ\text{C}$ . Con lo que concluyó que el tiempo empleado para realizar la solidificación favorece que no existan microporos en las paredes. De forma simultánea Jung [JUNG 2009] determinó que un aumento en el tiempo de solidificación y una disminución en la concentración de polvo, provoca un aumento en el tamaño de los poros de la muestra (ver figura 18).



**Figura 18:** Micrografías obtenidas por SEM de muestras hechas con espumas de Ti con diferentes contenidos de (A) 10, (B) 25, (C) 40 % vol con un proceso de solidificación durante 1, 4 y 7 días [JUN 2009].

Un par de años después en 2011, Li y sus colaboradores [LI 2011] realizaron un estudio empleando polvo de Ti con el fin de analizar el método de solidificación direccional basado en soluciones acuosas, donde se determinó cómo el tiempo de solidificación y el tamaño de las partículas influyen en las propiedades mecánicas y en la morfología de la porosidad resultante en la estructura final.

Se utilizaron tres tipos diferentes de polvo, pero con una concentración de 22% vol de polvo y un 0.2% peso de agar para todos los casos, aunque con contenidos iniciales de oxígeno diferentes, de este modo las configuraciones empleadas son:

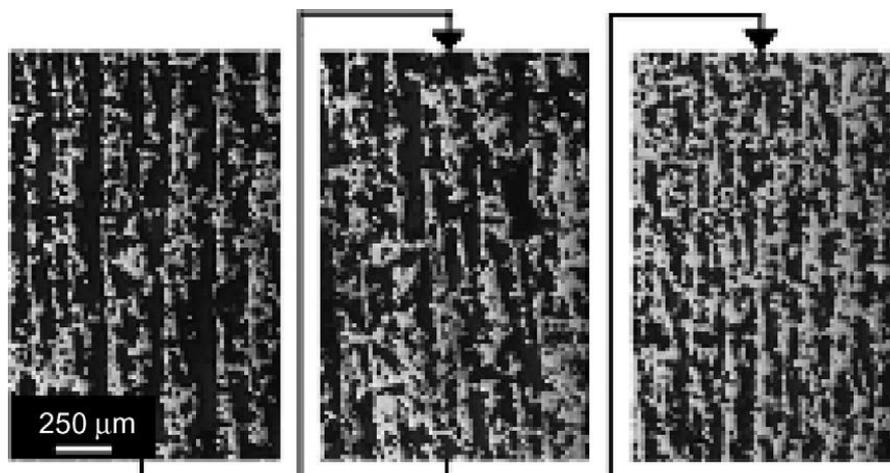
- Tamaño partículas de Ti <  $20\mu\text{m}$ , contenido inicial de oxígeno = 0.69% en peso.
- Tamaño partículas de Ti <  $20\mu\text{m}$ , contenido inicial de oxígeno = 0.42% en peso.
- Tamaño partículas de Ti <  $10\mu\text{m}$ , contenido inicial de oxígeno = 0.68% en peso.

Para facilitar la solidificación direccional, se aísla el molde térmicamente de forma que únicamente la zona inferior se mantenga en contacto con un elemento de cobre a una temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de 3 horas. Teniendo en cuenta todo lo anterior se llevaron a cabo tres experimentos:

- 1 Se realiza un estudio similar al de Chino y Dunand, solo varía la concentración inicial de oxígeno, con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos en ambos casos, se usan la primera configuración de polvo y oxígeno.
- 2 Se estudia la influencia de la variación del tamaño de la partícula y del tiempo de sinterización en la microestructura de la muestra, mediante la creación de tres muestras, una con cada configuración determinada anteriormente, que serán sometidas a un ciclo de sinterización de 8 horas.
- 3 Empleando la 2ª configuración, se generan dos piezas constatando como mediante el freeze-casting se puede conseguir un rango grande de porosidad basado en la solidificación radical, para conseguirlo aislaron la parte superior e inferior del molde, manteniendo las paredes a  $-19^{\circ}\text{C}$ .

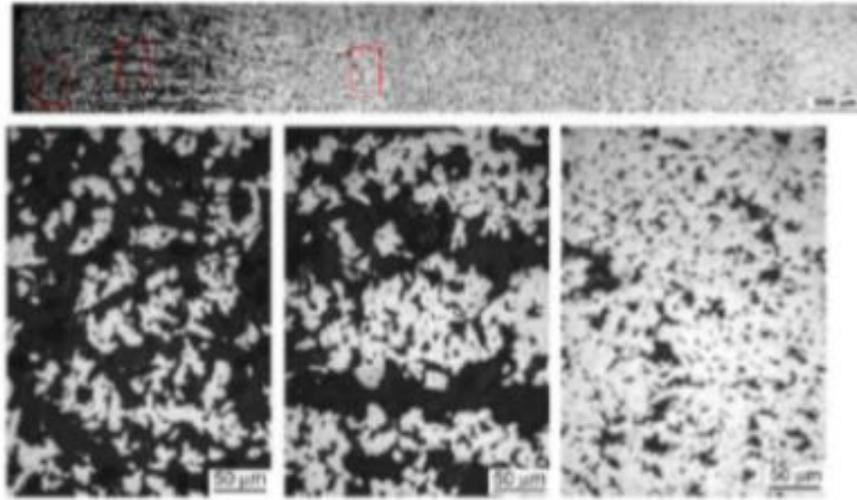
Como conclusión de los tres experimentos anteriormente citados, se anuncia la existencia de macroporos que replican la estructura dendrítica. Otra conclusión extraíble de los estudios de Li y sus colaboradores es la determinación de como un aumento de la concentración inicial y una disminución de la velocidad de solidificación, provocan un aumento en el tamaño de poro.

Tras practicar cortes en las piezas se observa como en la microestructura en parte superior e inferior sólo se diferenciaba en el tamaño de los canales de los poros y de las paredes, lo cual es el resultado principalmente del descenso de la velocidad a medida que nos alejamos del foco frío, es decir, se obtuvieron microestructuras densas, así como poros estrechos en la parte inferior.



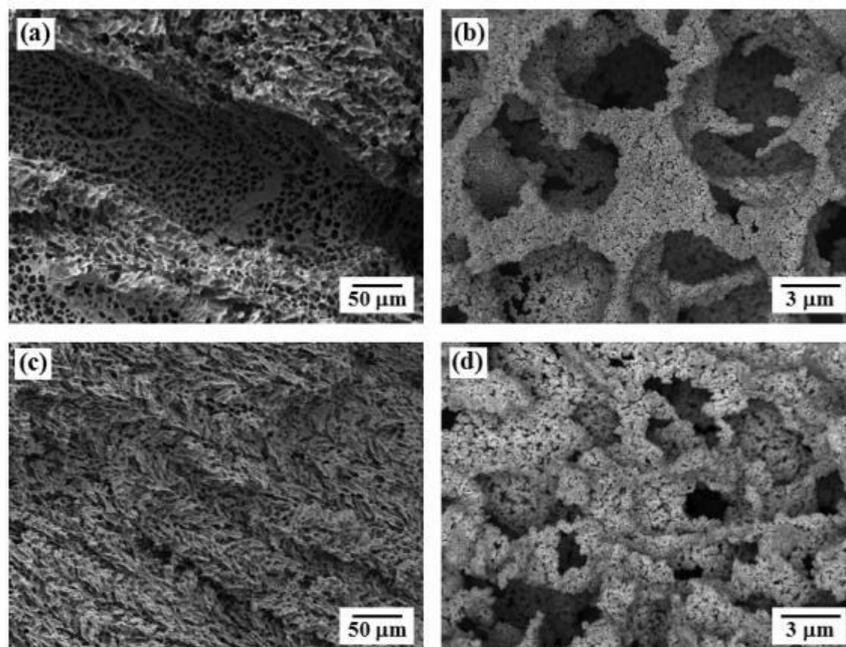
**Figura 19:** Micrografía de una sección longitudinal de una muestra desde la base (izquierda), a la mitad (centro) hasta la parte superior (derecha) [LI 2011].

También podemos observar en la figura 20, que se corresponde con el experimento 3 (solidificación direccional), como los poros eran alargados y mantenían una orientación en función del gradiente de temperaturas.



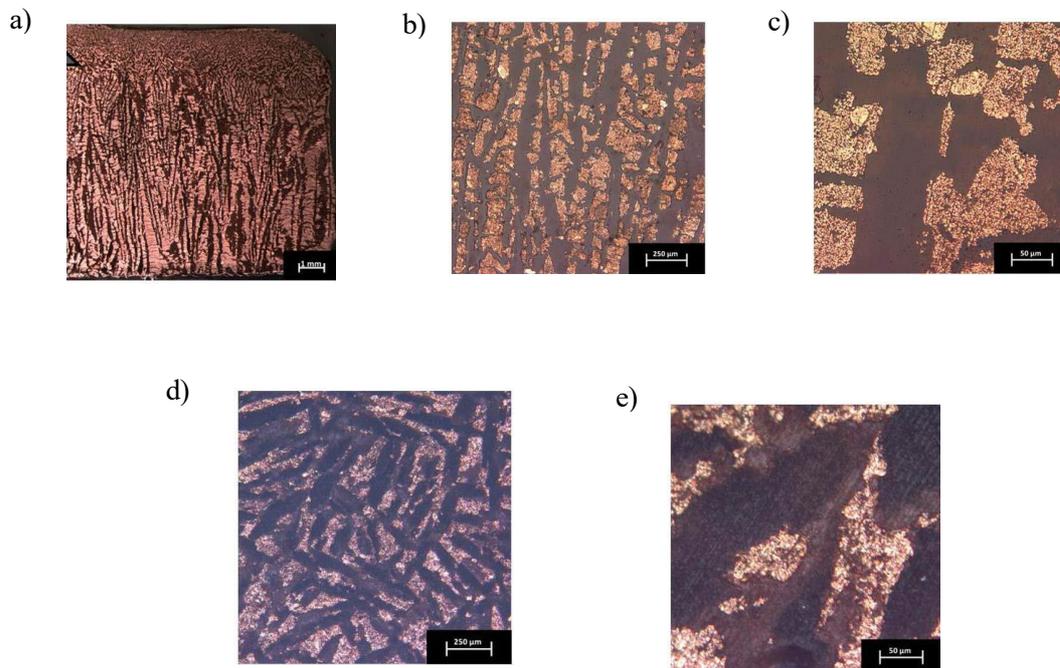
**Figura 20:** Micrografía de la solidificación radial desde la pared de contacto con el molde (izquierda) hacia el centro (derecha) [LI 2011].

En 2011 también y de mano de Lee [LEE 2011], el análisis de la solidificación direccional con canfeno y partículas sólidas de tungsteno, a partir de óxido de tungsteno, mostró como tras la solidificación y posterior sinterización y reducción, se observaban poros grandes en la dirección del gradiente térmico (ver figura 21). El estudio se realizó reduciendo mediante hidrógeno el W a 800°C durante 30 min y sinterizándolo durante una hora a 900°C.



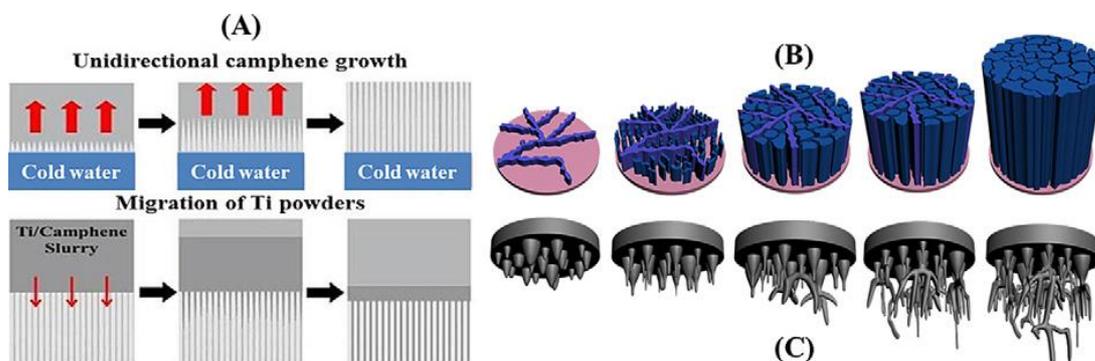
**Figura 21:** Micrografías obtenidas por SEM de W poroso con una concentración inicial del 10% vol. (a y b) y 15% vol. (c y d) de  $WO_3$  [LEE 2011].

Al año siguiente, en 2012, Cuba [CUB 2012] aplicó el freeze-casting para la fabricación de muestras porosas de Cu, a partir de óxido de cobre debido a que como se empleaba como medio vehicular el agua solo así podría evitarse que el Cu se oxidara durante el proceso. El resultado del estudio fue una microestructura con canales de poros alargados, alineados y de alta porosidad ( $\sim 80\%$ ), mientras que las paredes presentan microporos, pequeñas grietas y zonas con grandes poros. Esto último se debe principalmente al proceso de reducción del  $CuO$ , con mayor densidad que el Cu, provocando una disminución del volumen.



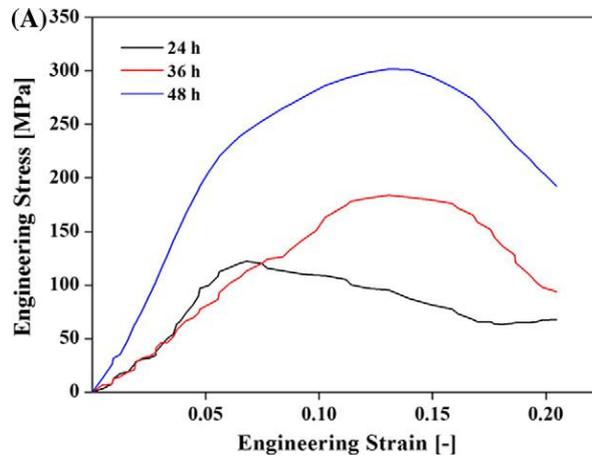
**Figura 22:** Microscopía sobre muestras con 15% en vol. de  $CuO$ . Sección longitudinal observadas mediante distintos aumentos: a) bajo, b) medio y c) alto. Sección transversal con d) medio y e) altos aumentos. [CUB 2012].

Simultáneamente también en 2012, Yook [YOOK 2012] que ya había trabajado con el método del freeze-casting, consiguió desarrollar un método nuevo conocido como método de solidificación direccional inversa, en el cual las partículas sólidas eran trasladadas hacia canales previamente formados. Para ello se solidificaba primero el canfeno que forma dendritas y por gravedad se hace migrar las partículas sólidas. En este caso se empleó Ti como se observa en la figura 23.



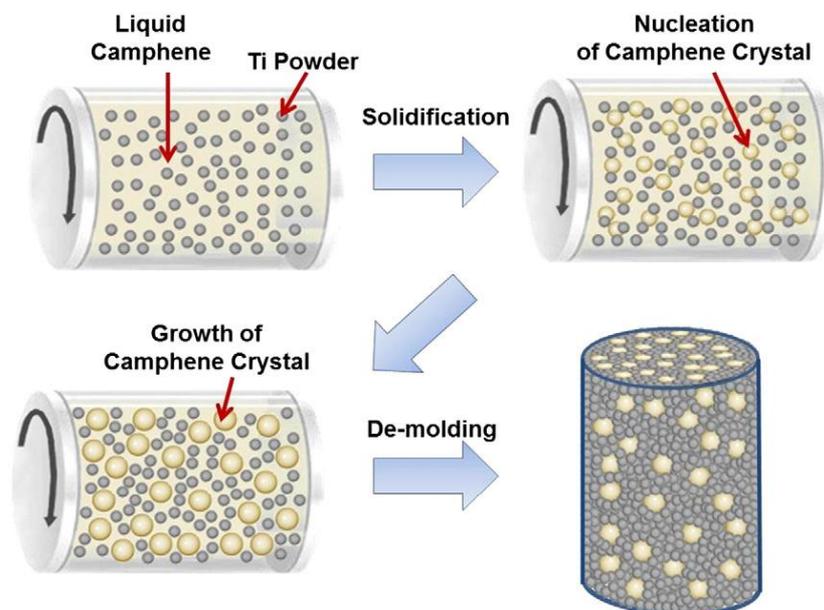
**Figura 23:** Proceso de solidificación direccional inversa: (A) Modelo bidimensional, (B) Modelo tridimensional de crecimiento unidireccional del canfeno, (C) Modelo tridimensional de la migración de partículas de Ti. [YOOK 2012].

El tiempo empleado en la migración de las partículas sólidas determina la porosidad de la pieza, de forma que cuanto mayor es el tiempo de migración, menor era la porosidad. Este método provoca una alta resistencia a la compresión (ver figura 24).



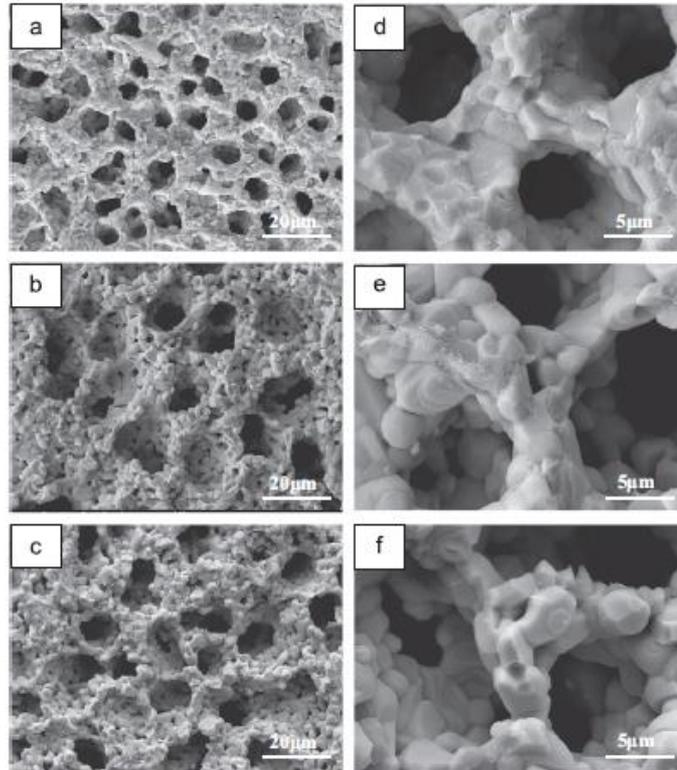
**Figura 24:** Curva Tensión - Deformación para compresión paralela a la dirección del crecimiento dendrítico, para diversos tiempos de migración [YOOK 2012].

En el mismo año Kim y sus colaboradores [KIM 2012] inventaron otro método nuevo no direccional, sino en rotación, al que se le otorgó el nombre de solidificación direccional dinámica. La aplicación del método a partículas sólidas de Ti y empleando canfeno como medio vehicular permiten generar muestras con porosidad uniforme y con poros de forma esférica.



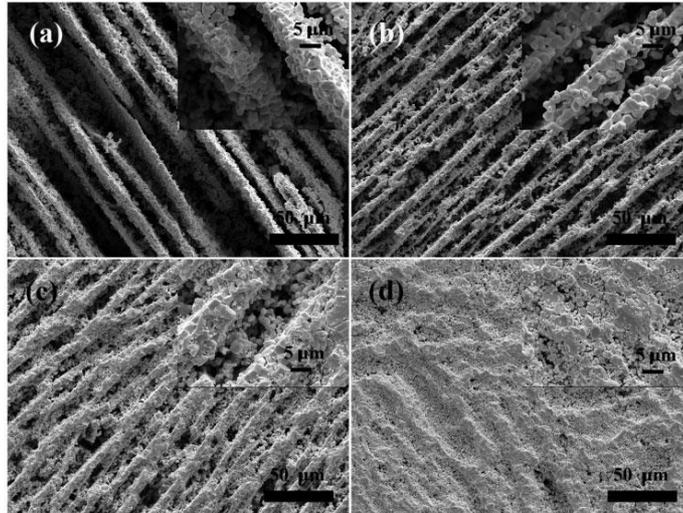
**Figura 25:** Proceso de solidificación direccional dinámica [KIM 2012]

En el año 2013 destacan dos estudios, en primer lugar, el estudio de Du y sus colaboradores [DU 2013] donde se emplearon por primera vez partículas sólidas cerámicas de  $ZrB_2 - SiC$ , con canfeno como medio vehicular. La conclusión más importante que se extrajo del artículo de Du fue la relación existente entre la concentración inicial de polvo y las propiedades mecánicas de la pieza, del mismo modo que las propiedades a nivel microestructural.



**Figura 26:** Micrografía hecha mediante SEM para muestras porosas cerámicas de  $ZrB_2 - SiC$  con: a) y d) 30% vol de partículas sólidas, b) y e) 25% vol partículas sólidas y c) y f) 20% vol partículas sólidas. [DU 2013].

En segundo lugar, Chen y sus colaboradores [CHE 2013] fabricaron piezas porosas de  $TiO_2$  con estructura laminar mediante el método de freeze-casting y determinaron como al disminuir la porosidad, esto provocaba una disminución también de la resistencia a compresión, es decir, la tensión de fractura.



**Figura 27:** Imágenes SEM de las muestras porosas cerámicas de  $TiO_2$  con porosidades de: (a) 66%, (b) 45%, (c) 33%, y (d) 16%. [CHE 2013]

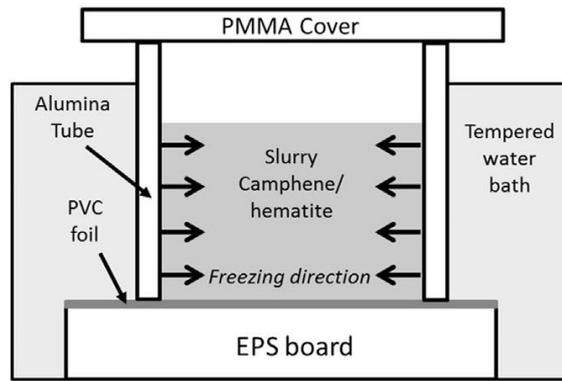
En 2014, Delattre y sus colaboradores [DEL 2014], analizaron la importancia en el método de solidificación direccional de los aditivos, llegándose a la conclusión de que eran de suma importancia para la integridad de la muestra final. En relación con el dispersante hay que determinar un valor óptimo, ya que añadir en demasía, aunque provoca una mejor dispersión de las partículas y una disminución de la viscosidad, no conlleva un buen régimen de solidificación. En cuanto al aglutinante, se demostró como ayudaba a pasar de una estructura desordenada y dispersa a otra laminar.

### 1.3.2. Resultados obtenidos en los últimos años

En referencia a los estudios realizados en los últimos años sobre el método del freeze-casting, es necesario mencionar a Ranier Sepúlveda y sus colaboradores [SEP 2015], quienes siguiendo con el estudio de Juan Pedro Ayerbe [JUA 2014], consiguieron crear estructuras con una porosidad del 83% empleando el método del freeze-casting y usando canfeno líquido como medio vehicular del proceso y partículas sólidas nanométricas de hematita. Se generaron muestras con un 5% en peso de  $Fe_2O_3$ , 95% en peso de canfeno, 1% en peso de dispersante y un 20% en volumen de PS (poliestireno).

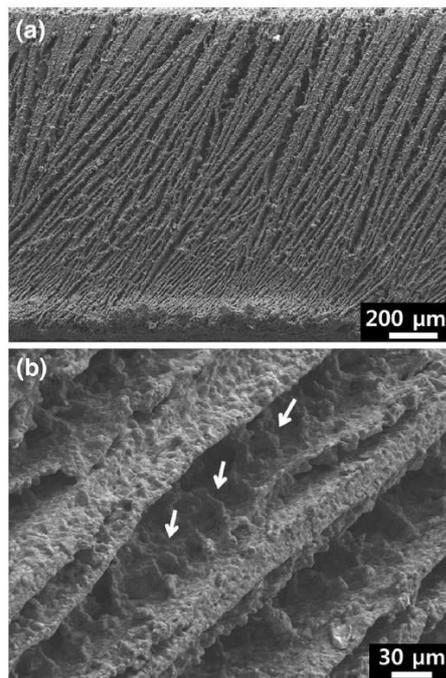
En la figura 28 se muestra un esquema del molde empleado para la fabricación de las diferentes muestras realizadas en el estudio de Sepúlveda, donde se puede observar como la parte inferior del mismo esta aislada mediante EPS, además de cómo se introdujo el molde en un baño de  $H_2O$  con el objetivo de conseguir una solidificación radial.

En dicho trabajo, el objetivo principal era demostrar como la velocidad de solidificación de la muestra determina el tamaño de poro, así como el alargado y/o interconectado de los mismos, de forma que cuanto menor sea la velocidad de solidificación, mejor seguirá el gradiente de temperatura y más alargado será el poro. Para ello se solidificaba la muestra a 30, 35, 40 y 42.5°C durante 24 horas.



**Figura 28:** Esquema del molde empleado por Sepúlveda y colaboradores [SEP 2015].

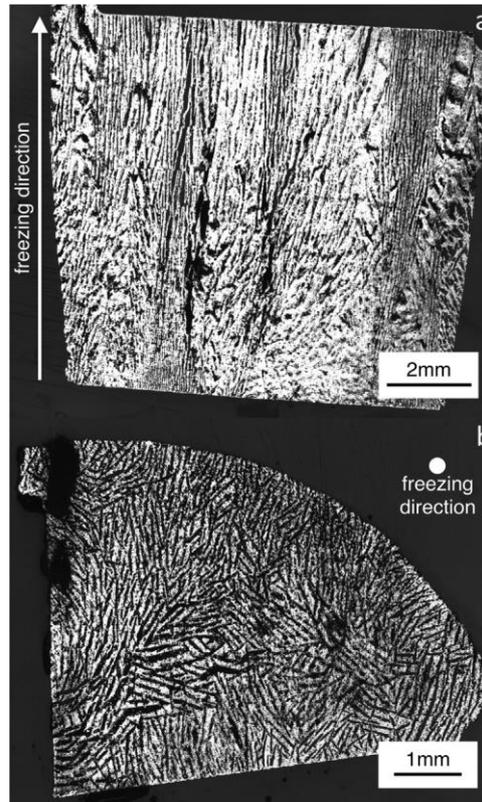
Posteriormente Jo y sus colaboradores [JO 2016], sentaron un precedente de mucha importancia para lo desarrollado en el presente trabajo, ya que por primera vez, se evidenció la posibilidad de crear espumas de Ni mediante el método de solidificación direccional empleando agua como medio vehicular y sometiendo las muestras a un ciclo de sinterización y reducción posterior. El NiO posee menor densidad que el Ni, ( $6.7 \text{ g/cm}^3$  vs  $8.9 \text{ g/cm}^3$ ), lo que permite realizar una suspensión más estable. El uso del NiO también permite el empleo de partículas de tamaño más pequeño ya que se evita la producción de oxidación o de una reacción con el agua.



**Figura 29:** Imágenes obtenidas por SEM de una espuma de Ni obtenida mediante solidificación direccional: (a) morfología de los macroporos laminares creados por la sublimación y (b) dendritas secundarias creadas en las paredes del Ni [JO 2016].

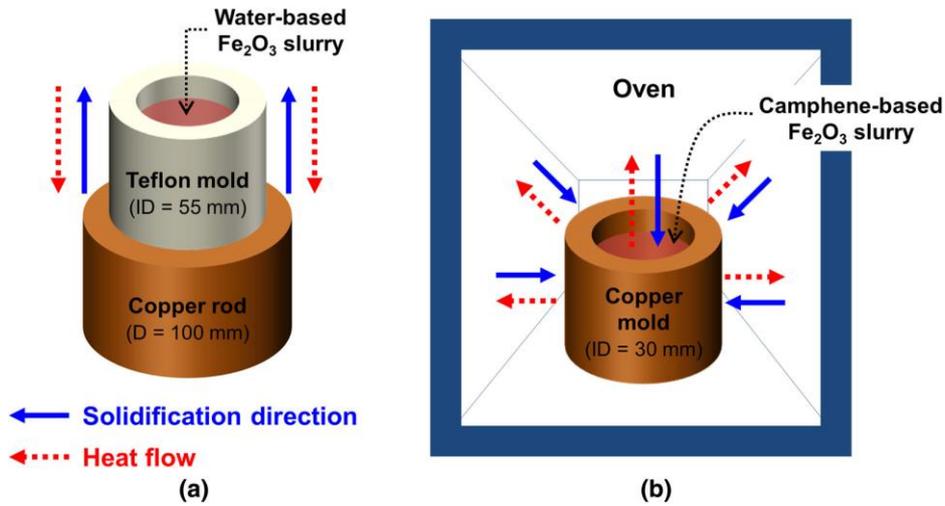
Entre los estudios realizados sobre freeze-casting en los últimos años, cabría destacar el estudio realizado por Dunand en 2017 [DUN 2017], donde se realizaron microestructuras porosas empleando nanopartículas de  $Fe_2O_3$  usando agua como medio vehicular para generar la suspensión que se solidificó, se sublimó el hielo y a

continuación se redujo empleando hidrógeno. En el estudio se observó cómo ya se preveía la presencia de canales laminares (ver figura 30) y se obtuvieron como conclusiones que un incremento moderado en la cantidad de polvo, en este caso concreto de polvo de  $Fe_2O_3$ , genera una reducción significativa de la porosidad. Por ejemplo, un aumento del 14% en vol. de  $Fe_2O_3$  provoca que se pase de un 80% de porosidad a tan sólo un 50%.



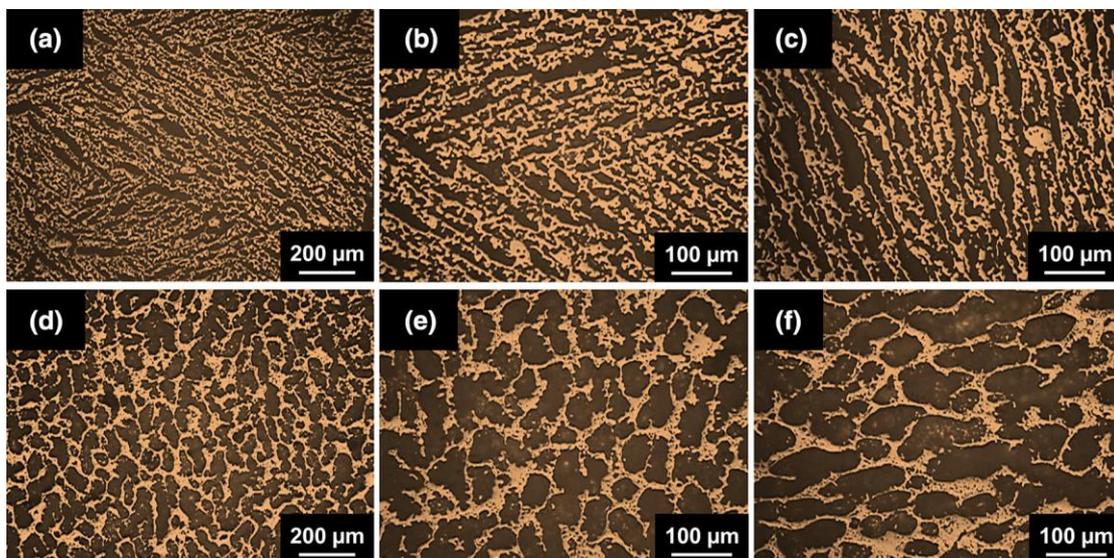
**Figura 30:** Micrografía de espuma de hierro con una concentración del 20% en vol. de  $Fe_2O_3$ : a) Sección longitudinal y b) Sección transversal [DUN 2017].

Por último y para concluir con el marco teórico del proceso que nos ocupa en el actual trabajo, cabe destacar el estudio realizado el año pasado (2018) por Hyeji Park, trabajando junto con sus colaboradores, los cuales analizaron las diferencias existentes al emplear como medio vehicular agua y canfeno en la creación de materiales porosos con partículas sólidas de  $Fe_2O_3$ . Para realizar el estudio se empleó un molde como el que se observa en la figura 31.



**Figura 31:** Esquema del molde empleado para: (a) medio vehicular agua y (b) medio vehicular cafeno [HYE 2018].

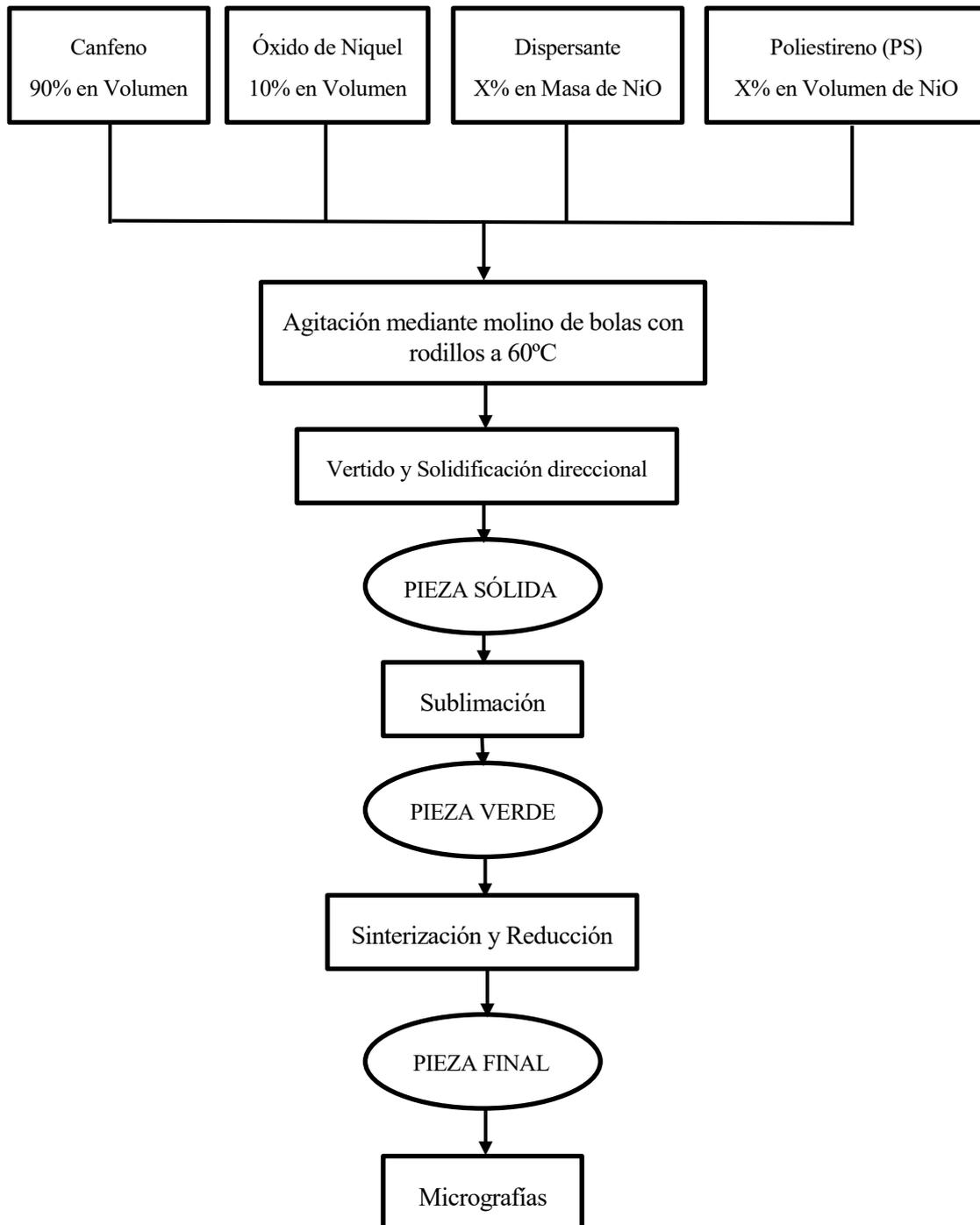
Como consecuencia del análisis realizado, se demostró que el empleo de canfeno provocaba microestructuras con canales de poros alargados, mientras que en el caso del agua se obtenían microestructuras porosas con morfología de tipo laminar.



**Figura 32:** Micrografía de las muestras empleando: (a), (b) y (c) agua y (d), (e), (f) canfeno [HYE 2018]

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología empleada para la creación de las muestras de óxido de níquel (NiO) queda reflejada en la figura 33.



**Figura 33:** Procedimiento seguido durante el TFG para la creación de materiales porosos.

Con el procedimiento recogido en la figura 33, se realizaron todas las muestras que se han creado, analizado y estudiado en el presente trabajo. Como puede observarse en la tabla 3, dichas piezas tienen diferentes composiciones y diferentes gradientes de temperatura.

**Tabla 3:** Muestras realizadas durante el TFG

Muestra	% vol. NiO	%vol. PS <sup>1</sup>	%w. <i>Dispersante</i> <sup>1</sup>	<i>Agitación</i> <sup>2</sup>	Temperatura final (°C)	Reducción /Sinterización
1	10	20	8	Molino de Bolas	42.5	Ambas
2	10	20	8	Molino de Bolas	40.0	Ambas
3	10	20	8	Molino de Bolas	35.0	Ambas
4	10	20	6	Molino de Bolas	42.5	Ambas
5	10	20	10	Molino de Bolas	42.5	Ambas
6	10	0	8	Molino de Bolas	42.5	Ninguna
7	10	0	8	Molino de Bolas	42.5	Ninguna
8	10	5	8	Molino de Bolas	42.5	Ambas
9	10	5	8	Molino de Bolas	40.0	Ambas
10	10	5	8	Molino de Bolas	35.0	Ambas

<sup>1</sup>: Los porcentajes en volumen y en peso de PS y dispersante son respectivamente respecto al NiO.

<sup>2</sup>: Se emplea Molino de Bolas mediante rodillos colocados en la incubadura.

## 2.1. Componentes empleados en la mezcla

Para la formación de la disolución que emplearemos durante el proceso de freeze-casting, utilizaremos:

**Tabla 4:** Compuestos empleados en la preparación de la disolución

Compuesto	Proveedor	Densidad del compuesto ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Canfeno ( $\geq 95\%$ ), $\text{C}_{10}\text{H}_6$	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA	0.85
Poliestireno, PS, $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA	1.05
Óxido de Niquel ( $\sim 99.8\%$ ), NiO	GNM-Getnanomaterials-Part Of Oocap, Saint-Cannat, France	6.67
Dispersante oligomérico, ZEPHRYM PD-100-LQ-(AP)	Croda Inc., Edison, NJ, USA	0.9

### 2.1.1 Composición de la mezcla

La proporción en la cual son empleados los distintos componentes presentes en la disolución, varió en función de la muestra hasta conseguir la composición adecuada, como ya se mostró en la tabla 3. La composición inicial empleada para las muestras fue:

- Muestras: 1, 2 y 3
- Polvo de Óxido de Niquel: 10% en volumen sobre el total
  - Canfeno: 90% en volumen sobre el total
  - Poliestireno, PS: 20% en volumen sobre el polvo
  - Dispersante oligomérico: 8% en peso sobre el polvo

Después de probar con diferentes composiciones y proporciones de los distintos elementos empleados en la disolución se llegó a la conclusión de que la composición óptima es:

- Muestras: 8, 9 y 10
- Polvo de Óxido de Niquel: 10% en volumen sobre el total
  - Canfeno: 90% en volumen sobre el total
  - Poliestireno, PS: 5% en volumen sobre el polvo
  - Dispersante oligomérico: 8% en peso sobre el polvo

Para la obtención de las proporciones adecuadas, debido a que con las iniciales se formaba un sobrenadante, se decidió mantener fijos los porcentajes de polvo de NiO y de canfeno, por lo que se actuó sobre el dispersante y el aglutinante. En cuanto al dispersante se aumento de forma progresiva desde el 6% hasta el 10% observando como influía la variación a la muestra. Tras el estudio se concluyó que la proporción óptima es el 8% de

dispersante, debido a que permite obtener una solución homogénea, poco viscosa y estable. En el presente trabajo el término sobrenadante esta referido a la configuración que adquiere la parte superior de la pieza cuando el polvo precipita, de forma que dicha parte superior queda con una porosidad muy elevada en comparación al resto de la muestra.

Tras dar con la proporción que se consideró óptima en referencia al dispersante, se mejoró el aspecto del sobrenadante anteriormente descrito, pero no se resolvió por completo, por lo que se analizó la influencia del PS. En referencia al poliestireno se dedujo que los problemas existentes en la muestra podían ser debidos a un exceso del mismo que causaba dicho sobrenadante, al acumularse el exceso en la parte superior de la muestra. Se realizó una disminución de la cantidad de PS desde el 20% hasta el 0%, donde se observó que las muestras realizadas con 0% de poliestireno no obtenían la consistencia suficiente para poder sinterizarlas, es decir, se desmoronaban con mucha facilidad tras la sublimación, pero sí se conseguía la desaparición del sobrenadante. Con todo lo anteriormente descrito y tras realizar la comprobación, se demostró que las muestras con 5% de PS reducían por completo en la mayoría de los casos el problema del sobrenadante y además daban la consistencia necesaria para poder sinterizarlas.

## 2.2. Proceso de elaboración de la mezcla

Esta etapa del método de solidificación direccional es de suma importancia para la obtención de piezas porosas con las características y propiedades requeridas, para ello hay que asegurar la obtención de una suspensión estable y homogénea.

El método empleado para agitar la mezcla y conseguir los requerimientos anteriormente citados es el mezclado mediante molino de bolas con rodillos en el interior de la incubadora a  $100 \text{ rev}/\text{min}$ .

La mezcla se introduce en un bote de cristal junto con un volumen de bolas de acero igual a la mitad del volumen de la mezcla introducida en dicho bote. El recipiente con la mezcla se coloca en el interior de la incubadora sobre dos rodillos de metal de los cuales uno de ellos gira accionado por un motor eléctrico, creando así junto con las bolas del receptáculo de cristal un molino de bolas que permite la agitación y el correcto mezclado de los componentes. Los rodillos estan acolchados para evitar que se rompa el bote que contiene la muestra durante el agitado de la misma. La ventaja de este sistema es que permite la mezcla de hasta tres muestras simultaneamente. La instalación anteriormente descrita puede observarse con claridad en la figura 34.



**Figura 34:** Sistema empleado para el mezclado de los componentes que forman la muestra.

Los pasos para la elaboración de la mezcla son:

- 1 Se añade canfeno más dispersante, primero se espera a que se funda el canfeno y luego se agita durante media hora junto con el dispersante a unos 60°C.
- 2 Se une a la mezcla el polvo de NiO y se mezcla a 60°C durante 8 horas.
- 3 Para concluir con el proceso de elaboración de la mezcla se añade el PS y se realiza un mezclado durante 3 horas más.

### 2.3. Moldeo

Con el objetivo de obtener una solidificación unidireccional, el molde que empleamos consta de una base de Cu con una tubería que lo atraviesa de forma que pueda circular un flujo de agua por su interior. Dicha base se recubre con una capa de papel de aluminio que ayudará a despegar la pieza tras la solidificación. La base y la capa de papel de aluminio serán unidas mediante una junta de teflón que evita la fuga de la mezcla una vez se haya vertido y hasta que solidifique.

La parte superior del molde está formada por dos piezas (mitades) de teflón que al unirse mediante una abrazadera forma una única pieza de 30 cm de diámetro y 20 cm de alto. El interior del molde se recubre con una lámina de acetato para evitar que la muestra quede adherida al molde y facilitar así el desmoldeo de la pieza. Se emplea el teflón debido a que su conductividad en dirección radial es muy baja y de igual modo se emplea el acetato porque tiene una conductividad muy similar a la del teflón.



**Figura 35:** Molde empleado durante la solidificación

### 2.4. Solidificación

Una vez conformado el molde se procede al vertido de la muestra previamente agitada, para ello la mezcla se echa en el molde, previamente colocado en la incubadora (VWR INCU-Line 68R) y con la circulación de agua conectada, así mismo la incubadora está precalentada a 60°C y programada para que una vez se vierta la muestra y esta se atempere a los 60°C ya indicados anteriormente, pueda lanzarse el programa y comenzar el proceso de solidificación. El programa permite bajar la temperatura a tramos constantes, de forma que cada 30 min se baja la temperatura en 5°C. En cuanto a la circulación de agua, proviene de un baño que también está precalentado a la temperatura necesaria para llevar a cabo una solidificación unidireccional.



**Figura 36:** Incubadora VWR INCU-Line 68R

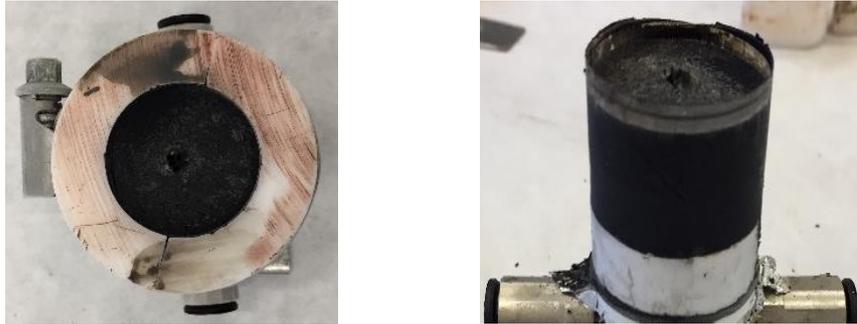
Durante la solidificación se mide la temperatura mediante un termómetro conectado a 4 termopares situados a 4 alturas distintas en el interior de la pieza, estas mediciones permiten la representación posterior de las curvas de enfriamiento. En el presente estudio las alturas fueron a 0mm de la base, a 4mm de la base, a 8mm de la base y a 12mm de la base. Los termopares se introducen por un agujero en la tapa superior del molde.



**Figura 37:** Termómetro HH-521BT

## 2.5. Desmolde y Sublimación

Para facilitar el desmoldeo y aportar más consistencia a la pieza tras la solidificación en la incubadora se introduce el molde en el congelador a unos menos 20°C durante aproximadamente 30 min.



**Figura 38:** Ejemplo de pieza porosa de base Ni tras la congelación (izquierda) y tras el desmolde de la parte superior (derecha).

Una vez ha transcurrido este periodo de tiempo en el congelador se procede a la extracción de la pieza del molde, con cuidado de no fragmentar ni dañar la pieza. Cuando la pieza está desmoldada se pesa con la balanza que se aprecia en la figura 39 y se mide su altura y diámetro con el calibre de la figura 40.

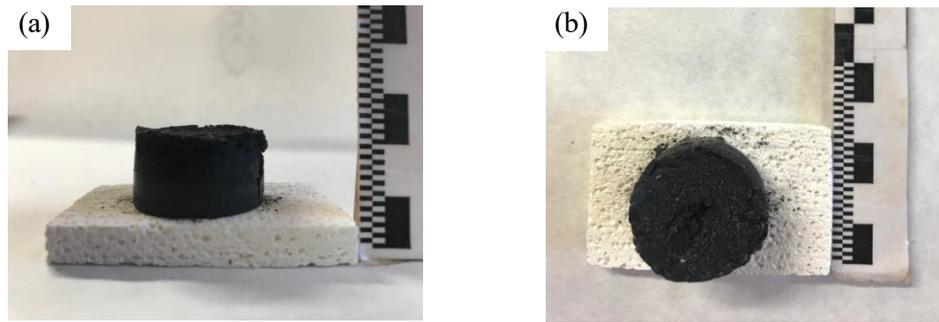


**Figura 39:** Balanza de presión Ohaus AV212



**Figura 40:** Calibre Mitutoyo

Tras la toma de datos se procede a la sublimación al aire de la pieza, durante aproximadamente unas 72 horas, cuando el canfeno se ha expulsado en su totalidad, el peso de la muestra ya no varía por lo que se procede de nuevo a tomar los datos de la pieza ahora conocida como pieza en verde, ya que esto permitirá analizar las contracciones en volumen que se producen durante el proceso de sublimación. Posteriormente se procede a la sinterización y reducción de la muestra.



**Figura 41:** Muestra solidificada a 42.5°C tras la sublimación del canfeno: (a) vista frontal y (b) vista superior

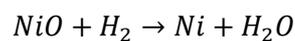
## 2.6. Sinterización y reducción

En el desarrollo de este trabajo se realiza la sinterización y reducción de las piezas de forma conjunta en el interior del horno tubular que puede observarse en la figura 42. Se introduce la muestra en la parte central del horno y se sella este con una junta tórica que permite la entrada de gases.



**Figura 42:** Horno tubular Thermolyne 21100

La sinterización es un ciclo térmico cuyo fin es eliminar los compuestos orgánicos, es decir, el dispersante y el aglutinante existentes en la muestra y aumentar la resistencia de las paredes. Con respecto a la reducción puede decirse que es una reacción química irreversible que sigue la siguiente expresión:



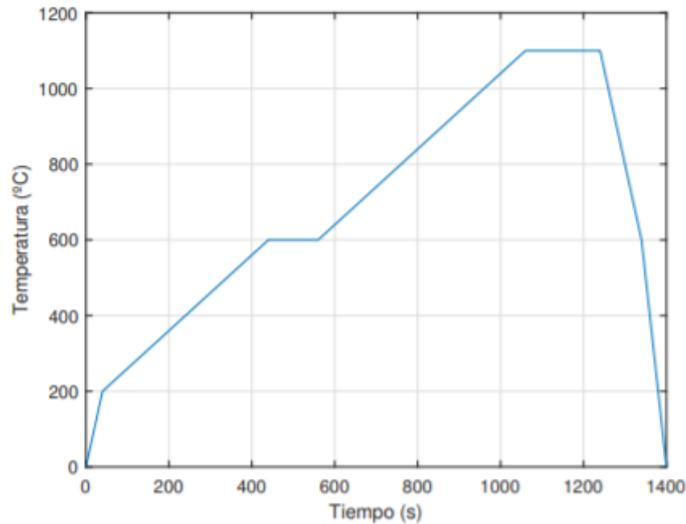
El ciclo conjunto de sinterización-reducción realizado sigue los siguientes pasos, que pueden observarse también en la figura 43:

1. Se calienta con una rampa de 5°C/min desde la temperatura ambiente hasta que se alcanzan los 200°C.
2. Se calienta con una rampa de 1°C/min desde los 200°C hasta los 600°C.
3. Se mantiene el horno a 600°C durante dos horas.
4. Se calienta con una rampa de 1°C/min desde los 600°C hasta los 1100°C.
5. Se mantiene el horno a 1100°C durante tres horas.

6. Se deja enfriar libremente el horno.

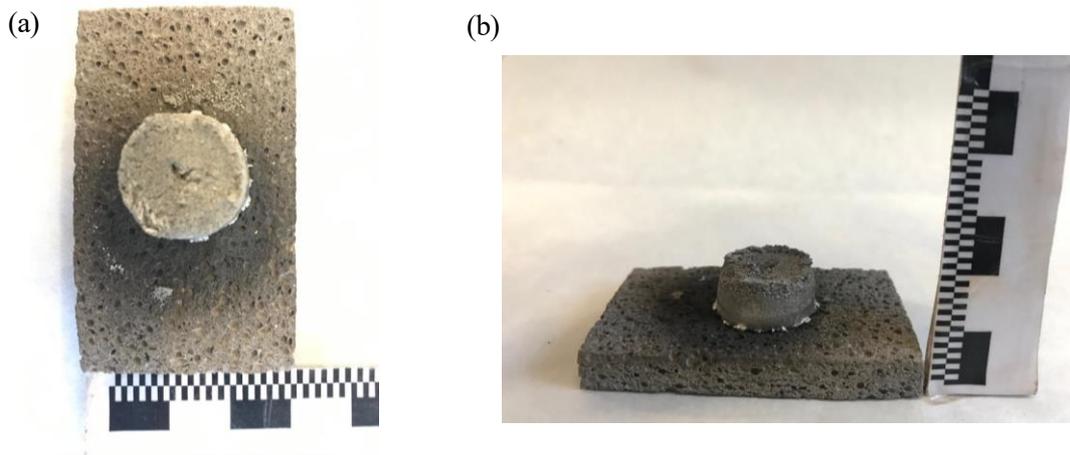
Los pasos 1,2 y 3 se realiza bajo una atmósfera de Nitrogeno y una vez concluida las dos horas a 600°C se hace el cambio al noxal.

Una vez se ha enfriado el horno se procede a retirar la pieza junto con el crisol del interior del horno, observándose una disminución considerable de las dimensiones de la muestra. Para poder constatar las contracciones sufridas durante el proceso de sinterización-reducción al igual que se hizo en pasos anteriores, se vuelven a pesar y medir las nuevas dimensiones de la pieza, con la balanza de la figura 38 y el calibre de la figura 39.



**Figura 43:** Ciclo de sinterización-reducción [PRA 2018]

El aspecto de la pieza tras la realización del proceso anteriormente descrito es el mostrado en la figura 44.



**Figura 44:** Muestra solidificada a 42.5°C tras el ciclo de sinterización-reducción: (a) vista superior y (b) vista frontal

## 2.7. Empastillado, cortado, desbastado y pulido

Para poder estudiar la microestructura de las piezas obtenidas tras el ciclo de sinterización-reducción es necesario realizar unos pasos previos, ya que no es posible situar sin más las muestras en el microscopio.

Las piezas obtenidas tienen gran porosidad, por lo que para protegerlas y mantener su integridad estructural, se recubren por completo de cera de forma que esta se introduzca por todos los poros existentes. La cera empleada es Quickstick 135 Mounting Wax (ver figura 45).



**Figura 45:** Quickstick 135 Mounting Wax

Para conseguir introducir la cera en todos los poros, colocamos la pieza obtenida en el interior de un molde de papel aluminio, y el molde con la pieza dentro, sobre un agitador magnético con placa calefactora (IKAMAG RCT) (ver figura 46). Se deposita la cera en el interior del molde y se enciende el agitador seleccionando una temperatura de 200°C, al ir introduciéndose la cera en el interior de la pieza será necesario ir añadiendo más, hasta asegurar que todos los poros han sido rellenados correctamente.

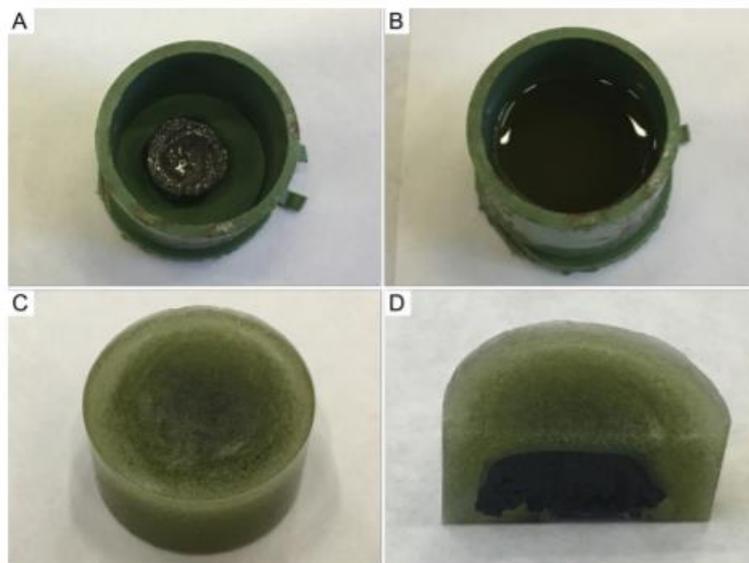


**Figura 46:** Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT

Posteriormente se realiza el empastillado de la muestra. Para llevar a cabo dicho proceso se emplea un molde el cual es rellenado con una resina acrílica que permite el trabajo en frío y que funciona con un tiempo de curación muy rápido (Acrylic Mounting resin, Metkon) (ver figura 47). Para generar la resina se vierte en un bote 2 partes de polvo de la resina y una parte de endurecedor y se remueve hasta que espesa, en ese momento se vierte en el molde donde se encuentra la pieza y se espera a que solidifique (ver figura 48).



**Figura 47:** Endurecedor (izq) y polvo de resina acrílica (dcha) Metkon DMT



**Figura 48:** Proceso de empastillado: (a) muestra en el molde, (b) molde tras el vertido de la resina, (c) muestra empastillada tras desmoldeo, (d) muestra empastillada tras el corte [PRA 2018].

Tras los dos primeros pasos mostrados en la figura 48, pasaríamos al tercer paso, es decir, al desmoldeo de la pieza.

El siguiente paso para preparar las piezas para la toma de las micrografías se pasa al corte de la muestra ya empastillada. Se pretende hacer un corte que divida la pieza en dos mitades, para ello se emplea un disco de diamante que se coloca en la cortadora de precisión SECOTOM-10 (ver figura 49). Para realizar el corte con seguridad y eficiencia es necesario asegurarse de fijar bien y en la posición correcta la pieza con las mordazas de la máquina y acercarla a unos milímetros al disco cortante empleando el joystick del que dispone dicha máquina. La velocidad de giro y la de avance recomendadas por el fabricante para el corte de piezas de Ni son 2500 rpm y 0.025 mm/s respectivamente. Es importante asegurarse que el disco esté siendo refrigerado en todo momento para evitar que se produzcan sobreesfuerzos que puedan dañar tanto el disco como la máquina.



**Figura 49:** Cortadora de precisión Struers Secotom-10

Después del empastillado y el posterior corte de la muestra, se procede al último paso antes de la realización de las micrografías. Dicho paso consiste en el desbaste y pulido de la muestra.

El desbaste se realiza en cuatro pasos empleando dos desbastadoras diferentes (ver figura 50 y 51), cada uno de los pasos se corresponde con el desbaste con un disco de tamaño de grano distinto, de forma que se empieza por el de mayor tamaño de grano y se acaba por el de menor. Cuando se pasa de un disco a otro se gira la muestra 90° con el fin de conseguir un desbaste homogéneo. En la primera desbastadora (Struers Knuth-Rotor 2) se emplean los dos discos de granos más grande y en la segunda (Struers Knuth-Rotor 3) los dos de grano mas fino.

1. Disco 320: tamaño de grano de 46.2  $\mu m$
2. Disco 500: tamaño de grano de 30.2  $\mu m$
3. Disco 1000: tamaño de grano de 18.3  $\mu m$
4. Disco 2500: tamaño de grano de 8.4  $\mu m$



**Figura 50:** Desbastadora Struers Knuth-Rotor 2



**Figura 51:** Desbastadora Struers Knuth-Rotor 3

En ambas desbastadoras se observan encima de cada uno de los discos un sistema de refrigeración que permite enfriar con agua tanto a estos como a las piezas que se desbastan, para facilitar el proceso de esmerilado.

Para llevar a cabo el pulido de la pieza que permite darle un acabado adecuado para su estudio en el microscopio, se emplea un paño de pulido Microcloth PSA de 8 pulgadas montado sobre la pulidora LaboPol-6 (ver figura 52). Para realizar el pulido, en primer lugar, se empapa el paño con agua y se hace girar, una vez ha escurrido el exceso de agua se vierte alúmina sobre el paño y se hace girar la muestra sobre dicho paño en sentido contrario al giro del mismo, el cual se realiza a 600 rpm.



**Figura 52:** Pulidora Struers LaboPol-6

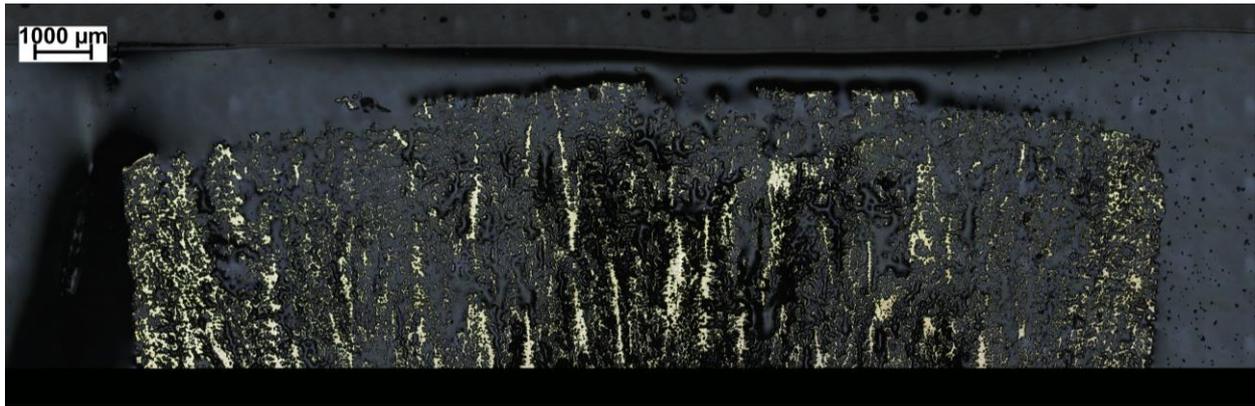
## 2.8. Realización de las micrografías

Para la caracterización de la microestructura de las piezas generadas por el método desarrollado en profundidad a lo largo de este apartado del trabajo (método de solidificación direccional) empleamos un microscopio Nikon Eclipse MA100N (ver figura 53) que tiene acoplada una cámara Nikon CoolPix E4500 que permite mediante el programa NIS Elements BR 4.60.00. el tratamiento de las imágenes observadas en el microscopio. El tratamiento de las imágenes incluye la observación en vivo, medidas sobre la muestra, obtención de imágenes de la muestra completa mediante barrido y superposición, entre otras muchas funciones.

Para cada pieza se tomaron 20 imágenes distribuidas de forma que se capturan 5 fotos para cada altura donde se encontraban situados los termopares durante la solidificación, teniendo en cuenta las contracciones de volumen que ha sufrido la pieza a lo largo de todo el proceso ya descrito.



**Figura 53:** Microscopio Nikon Eclipse MA100N

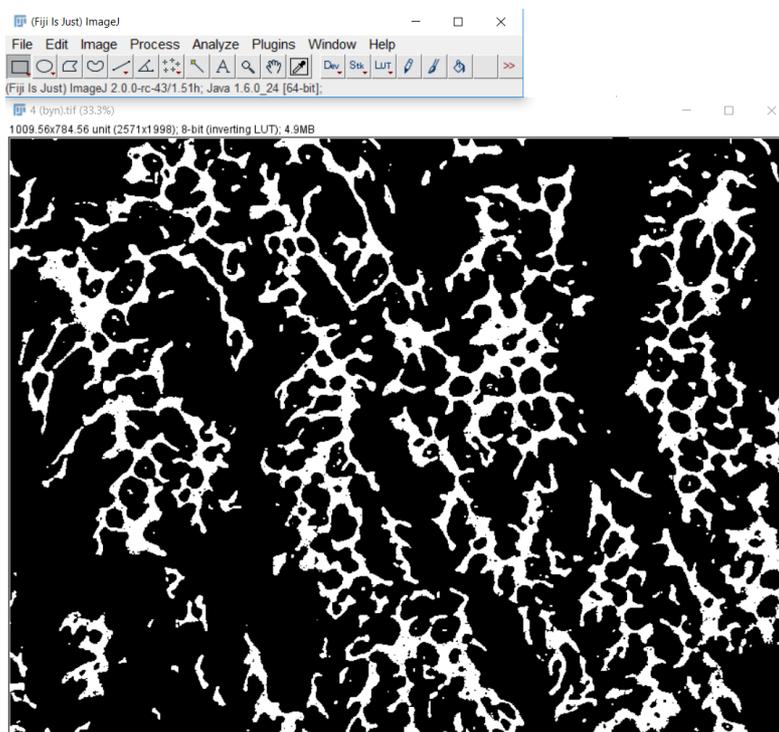


**Figura 54:** Ejemplo de pieza completa generada mediante el NIS Elements BR

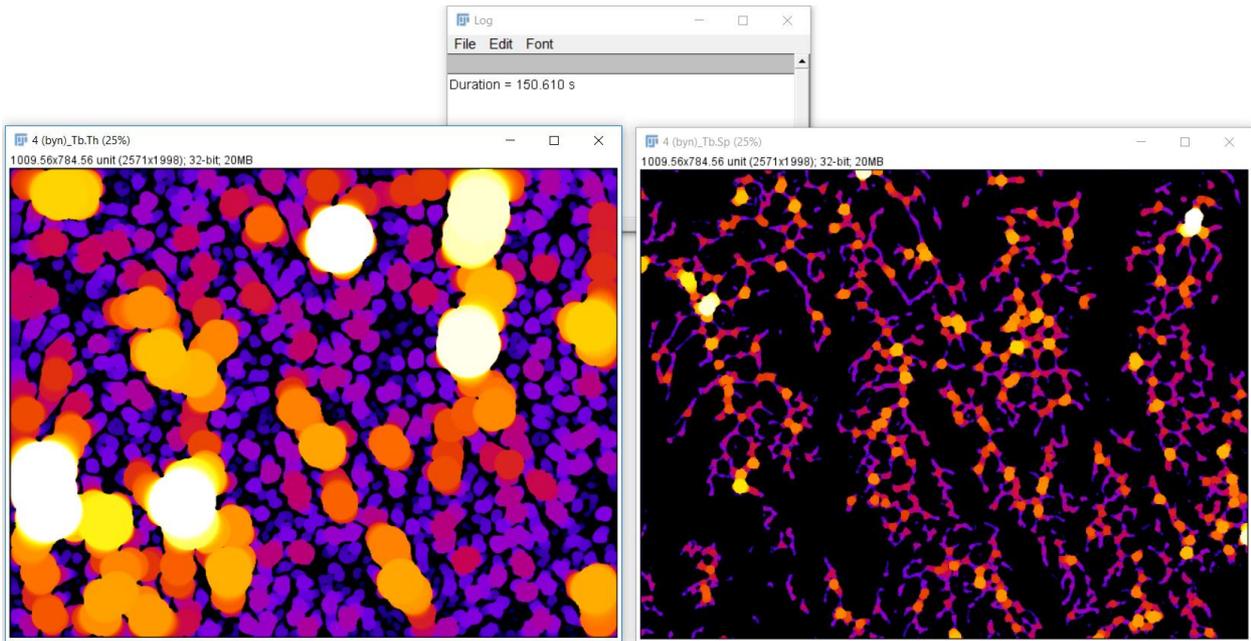
## 2.9. Estudio de los poros generados

Con las micrografías realizadas y empleando el programa de procesamiento digital ImajeJ, se ha calculado la porosidad de las diferentes muestras generadas en el desarrollo del trabajo. El programa nos permite obtener el tamaño medio, el valor máximo y mínimo, la moda, la desviación típica, etc. tanto de los poros como de las paredes. Para ello se binariza la imagen mediante los comandos adecuados, de este modo, el programa diferencia en blancos y negros según se trate de poro o pared y asume el espesor de los mismos como el diámetro de la esfera más grande que es posible introducir dentro del objeto (poros o pared en este caso).

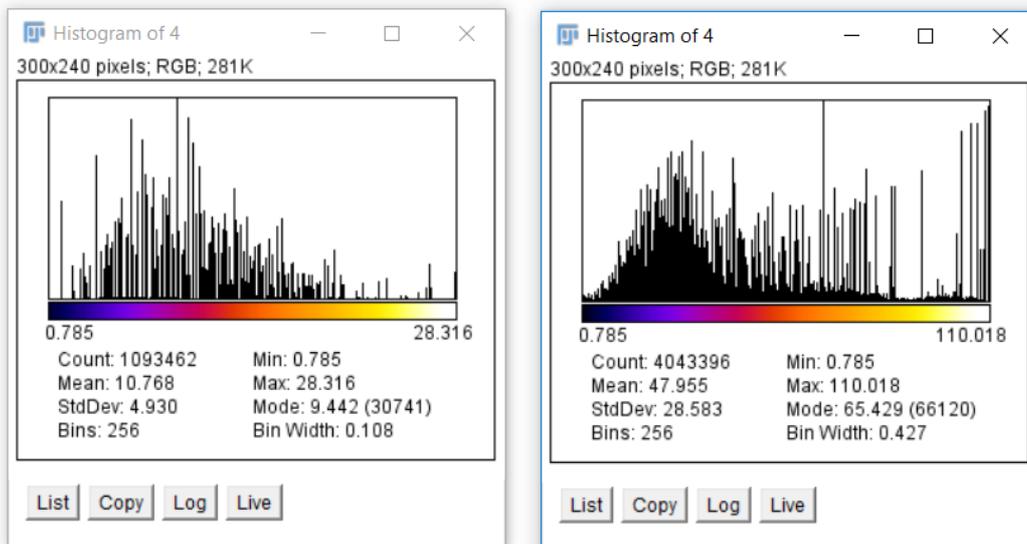
En la figura 55 se puede observar la interfaz del programa, mientras que en la figura 56 se aprecian algunos de los pasos intermedios para el tratamiento de las imágenes, y finalmente los resultados obtenidos en la figura 57.



**Figura 55:** Interfaz del programa y micrografía binarizada



**Figura 56:** Estudio de la porosidad mediante mapas de calor empleando el ImageJ



**Figura 57:** Resultados aportados por el programa ImageJ

# 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el siguiente apartado se abordarán los datos obtenidos durante la realización del proyecto. Durante el desarrollo del mismo se realizaron 10 piezas con distintas proporciones de los elementos que conforman la mezcla que dará lugar a la muestra y en distintas condiciones, lo que permite determinar la influencia de dichos factores en la microestructura de las piezas.

## 3.1 Influencia del PS

Para determinar la influencia del aglutinante empleado, que en este caso es el Poliestireno (PS), se realizaron tres muestras con la misma composición de polvo de NiO y de dispersante pero con distinta proporción de PS.

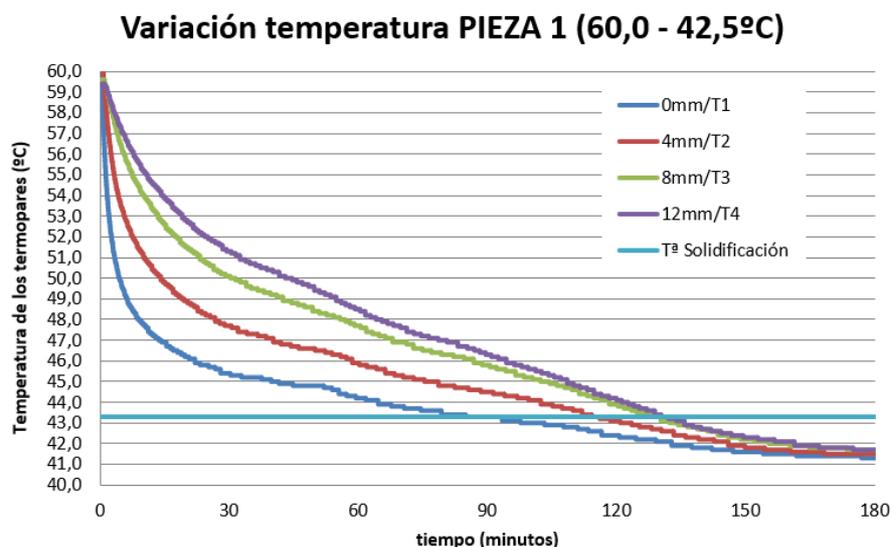
1. 20% (en volumen sobre polvo de NiO) de PS
2. 0% (en volumen sobre polvo de NiO) de PS
3. 5% (en volumen sobre polvo de NiO) de PS

Las tres muestras fueron agitadas mediante molinos de bolas con rodillos en el interior de la incubadora, solidificadas sobre molde de cobre y con una temperatura final de la incubadora de 42.5°C.

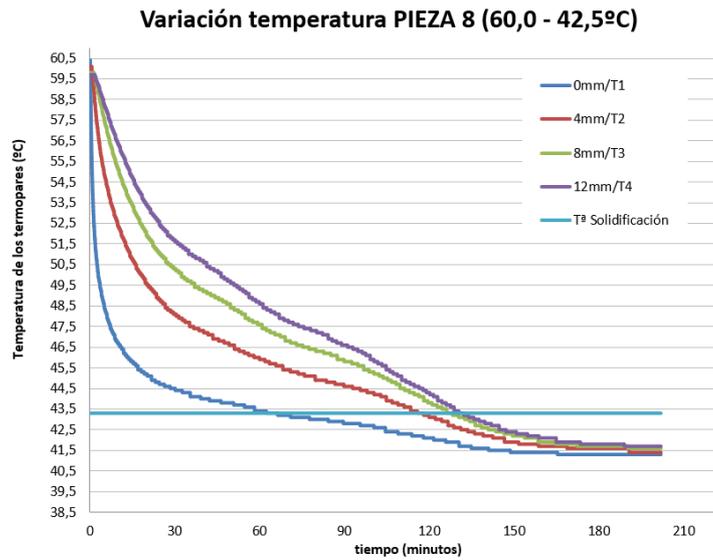
Es necesario afirmar que la muestra con 0% de PS no mostraba ninguna consistencia, se desmoronaba por completo con el mínimo contacto, por lo que no pudo sinterizarse. Pensando que podría ser por algún fallo durante el proceso de solidificación direccional se decidió repetir la muestra. Tras repetir la muestra se observaron las mismas características que para la pieza anterior y de igual forma no pudo sinterizarse ni seguir trabajando con ella para el cálculo de su porosidad, etc.

### 3.1.1 Curvas de enfriamiento

Las siguientes figuras representan las curvas de enfriamiento de las tres muestras realizadas a fin de comprobar la influencia del PS.



**Figura 58:** Curva de enfriamiento para 20% vol. polvo de PS siendo T1 valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.



**Figura 59:** Curva de enfriamiento para 5% vol. polvo de PS siendo T1 valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.

Observando las gráficas anteriores es importante destacar como los termopares tienen una menor temperatura asociada cuanto mayor es la altura a la que se sitúan en la muestra, debido a lo anterior puede asegurarse que el método de solidificación direccional se ha realizado de forma correcta, ya que la solidificación resultante es unidireccional.

Otro aspecto importante que debe reseñarse, es el hecho de que los termopares más bajos, es decir, más próximos a la base, tienen una velocidad de enfriamiento mayor, esto es debido a que la refrigeración se encuentra más próxima al termopar y por tanto la transmisión de calor es más directa. La velocidad de enfriamiento está referida al tiempo que tarda cada termopar en registrar la temperatura de solidificación (43.3°C). (ver tabla 5).

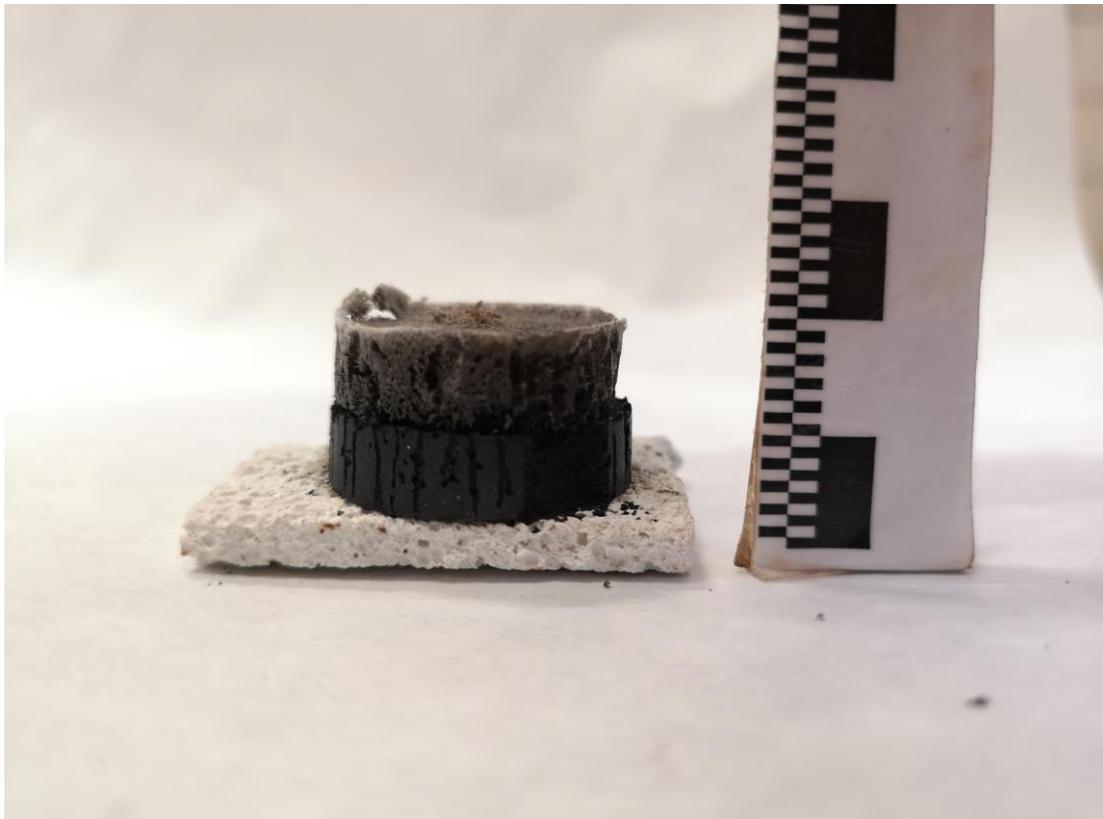
**Tabla 5:** Velocidad de enfriamiento de las muestras 1 y 8

Pieza	Termopar	Posición (mm)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)
Pieza 1 (20% vol. polvo de PS)	T1	0	0.18
	T2	4	0.14
	T3	8	0.13
	T4	12	0.12
Pieza 8 (5% vol. polvo de PS)	T1	0	0.25
	T2	4	0.14
	T3	8	0.13
	T4	12	0.12

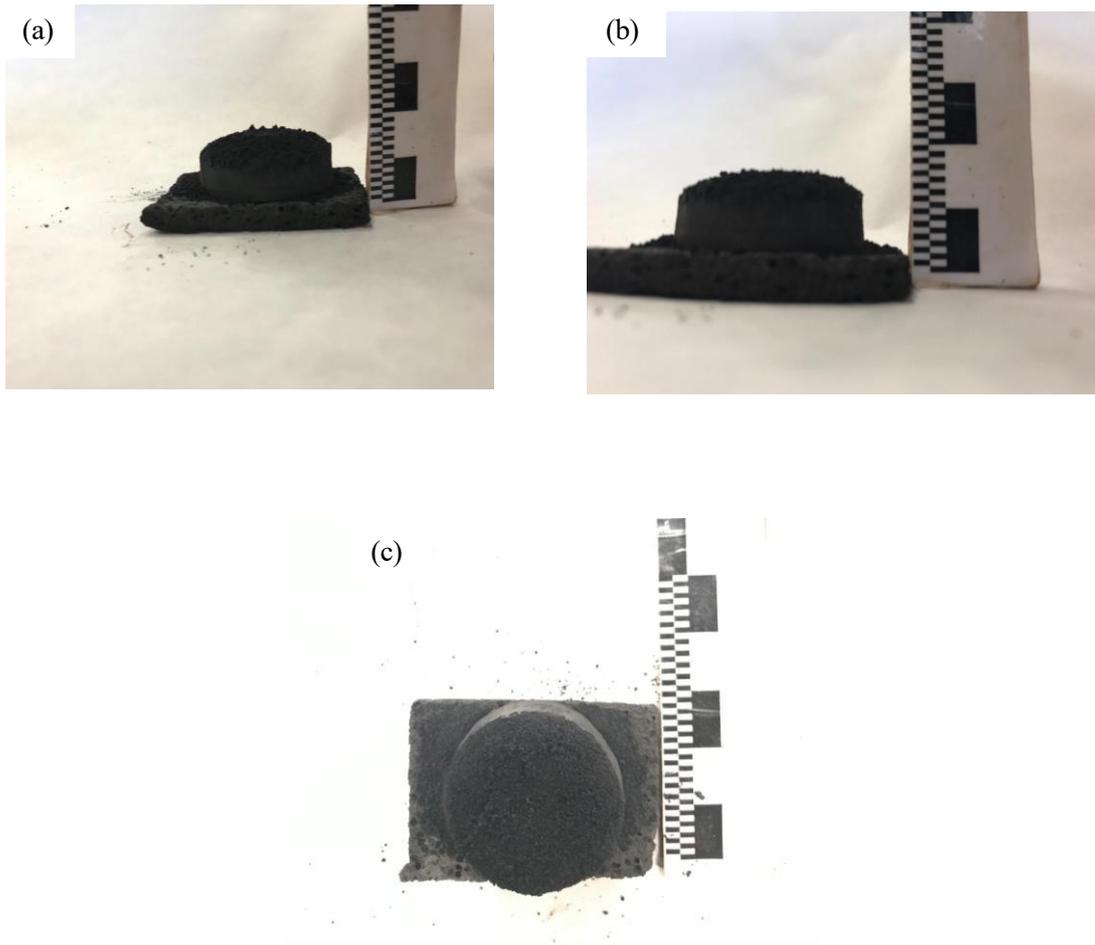
Con los datos aportados tanto por la tabla como por las figuras 58 y 59 no se puede establecer una relación clara entre el porcentaje de PS y la velocidad de enfriamiento de la muestra. No obstante, sí ha sido posible extraer conclusiones válidas con respecto a la velocidad de enfriamiento y a la posición donde se miden los datos, en este caso con los termopares, así como la constatación de que es un proceso de solidificación unidireccional.

### 3.1.2 Aspecto de las piezas

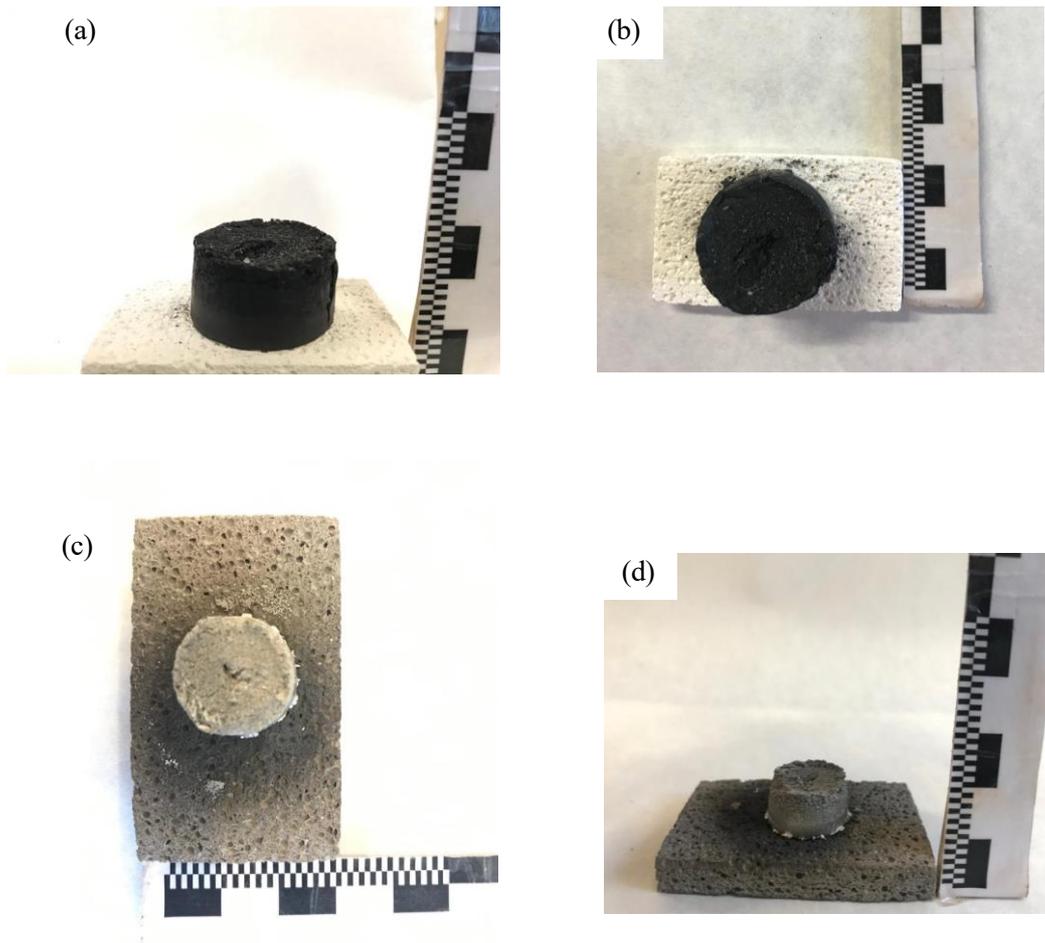
En cuanto al aspecto de las piezas realizadas variando el porcentaje de poliestireno, lo más reseñable es que, como ya se dijo la pieza con el 0% vol polvo. de PS se desmoronaba (ver figura 61) y también la presencia de sobrenadante en la muestra con 20% vol polvo. de PS (ver figura 60) de lo cual ya fue explicado el motivo anteriormente en este mismo trabajo. Sin embargo, la pieza realizada con el 5% vol. polvo de PS (ver figura 62) presenta una consistencia adecuada y además no produce sobrenadante, por lo que se considera que dicho porcentaje es la proporción óptima de PS.



**Figura 60:** Pieza con 20% vol. polvo de PS



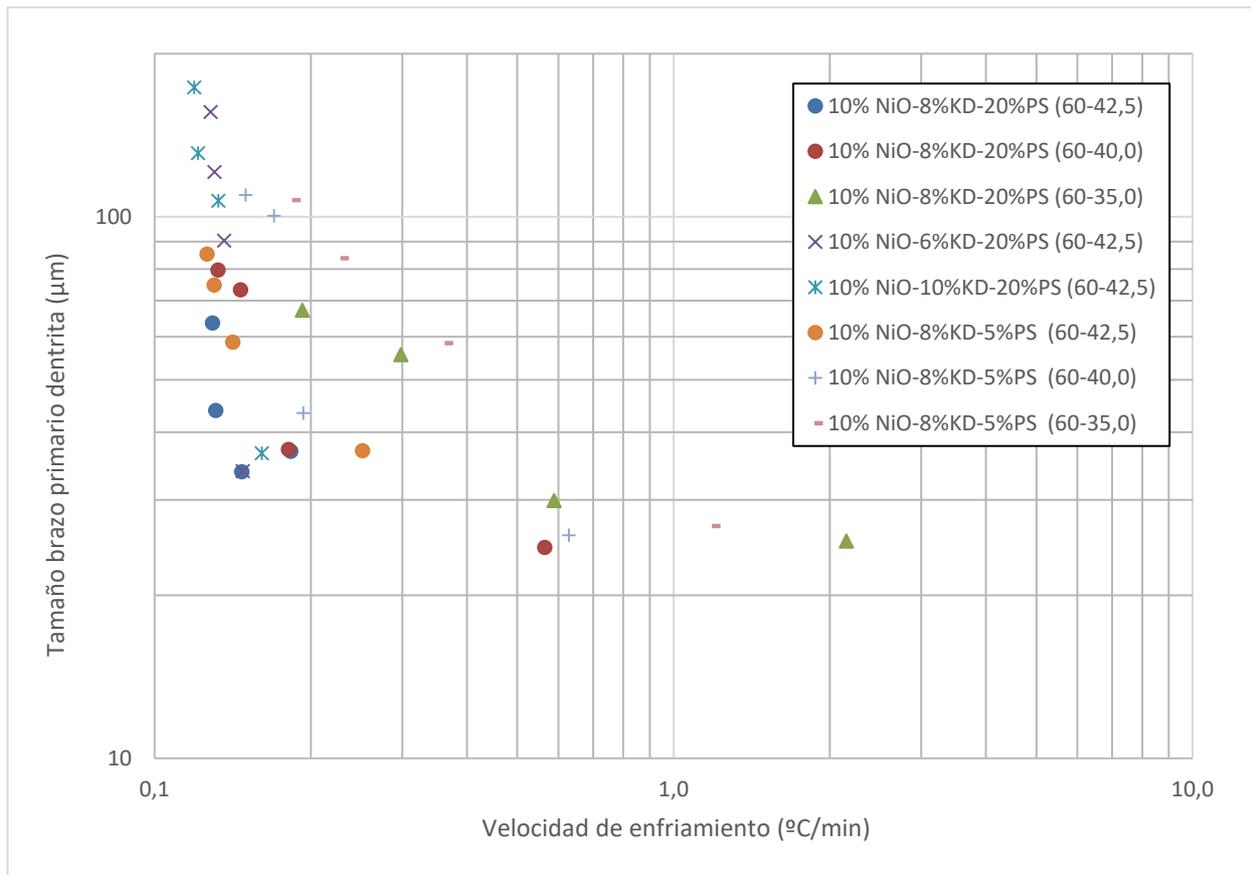
**Figura 61:** Pieza con 0% vol. polvo de PS: (a) y (b) vistas frontales y (c) vista superior de la pieza



**Figura 62:** Pieza con 5% vol. polvo de PS: (a) y (b) antes y (c) y (d) después de la sinterización

### 3.1.3 Relación entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de la dendrita

Al hablar de la relación entre la velocidad de enfriamiento (Cooling-rate) y el tamaño del brazo primario de la dendrita, antes de centrarnos en la influencia que tienen en ella los distintos parámetros de estudios, es necesario ver como para todas las muestras realizadas se cumple que a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento en la muestra disminuye el tamaño del brazo primario de la dendrita de la misma. Esto puede apreciarse con cierta claridad en la figura 63 donde están representadas todas las muestras que han recibido el ciclo sinterización-reducción durante el transcurso del proyecto.

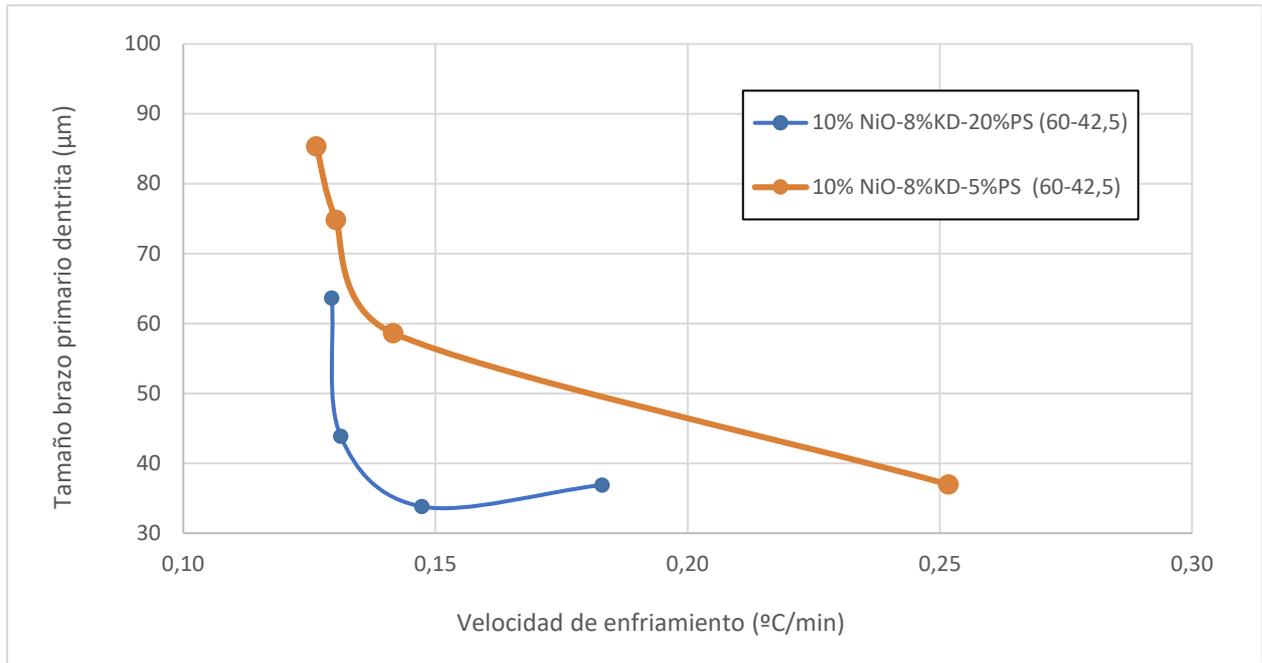


**Figura 63:** Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita para todas las muestras realizadas (escala logarítmica).

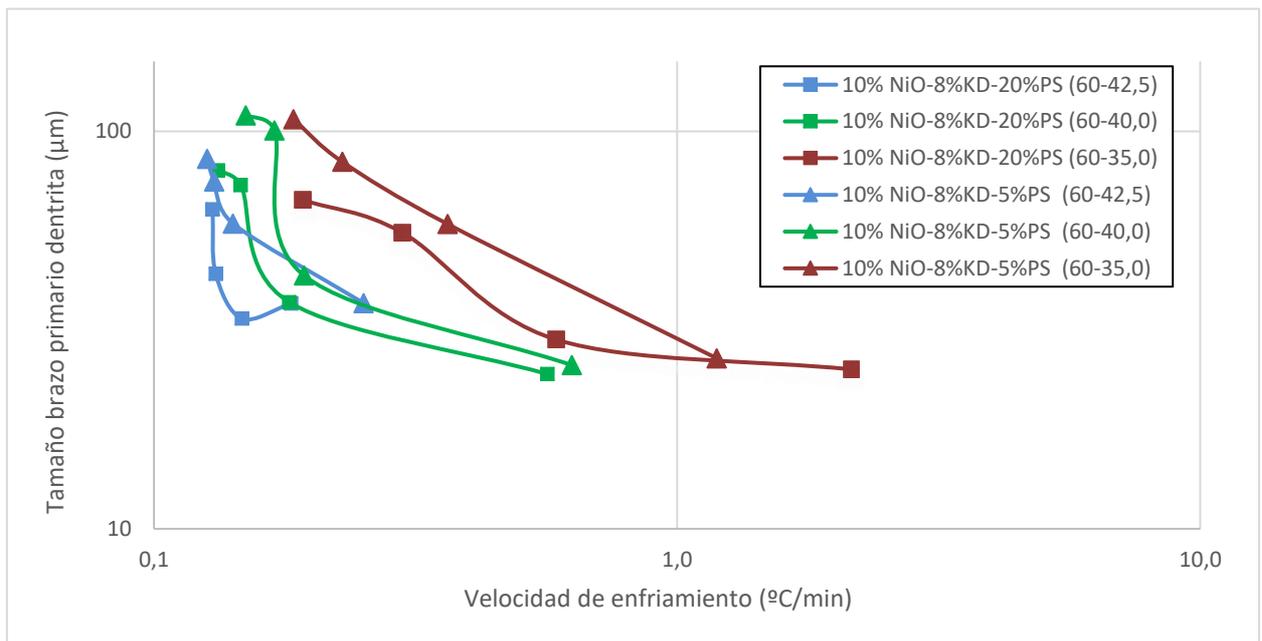
En la figura 64 puede observarse la influencia del PS en la relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño del brazo primario de la dendrita. La conclusión extraíble de dicha figura y de los valores representados en la tabla 6 es que una menor proporción de PS genera un valor superior del tamaño del brazo primario de la dendrita para el mismo valor de la velocidad de enfriamiento y por consiguiente permite alcanzar valores superiores de velocidad de enfriamiento para el mismo tamaño de brazo primario de la dendrita.

**Tabla 6:** Valores de velocidad de enfriamiento y brazo primario de la dendrita de las muestras 1 y 8

Composición - Gradiente	h (mm)	Tamaño poro ( $\mu m$ )	Tamaño pared ( $\mu m$ )	Tamaño brazo primario dendrita ( $\mu m$ )	Cooling rate ( $^{\circ}C/min$ )
PIEZA 1 10% NiO-8%KD-20%PS (60-42,5)	0	21	16	37	0,18
	4	18	16	34	0,15
	8	30	13	44	0,13
	12	47	17	64	0,13
PIEZA 8 10% NiO-8%KD-5%PS (60-42,5)	0	26	11	37	0,25
	4	39	20	59	0,14
	8	58	16	75	0,13
	12	68	18	85	0,13



**Figura 64:** Gráfica relación entre el tamaño del brazo primario de las dendritas y la velocidad de enfriamiento



**Figura 65:** Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita

En la figura 65 se expresa otra comparación entre piezas con distintas composiciones en relación con el PS y a su vez con distintos gradientes de temperatura, donde se confirman las conclusiones ya extraídas. Las piezas con los mismos gradientes de temperatura están representadas con el mismo color.

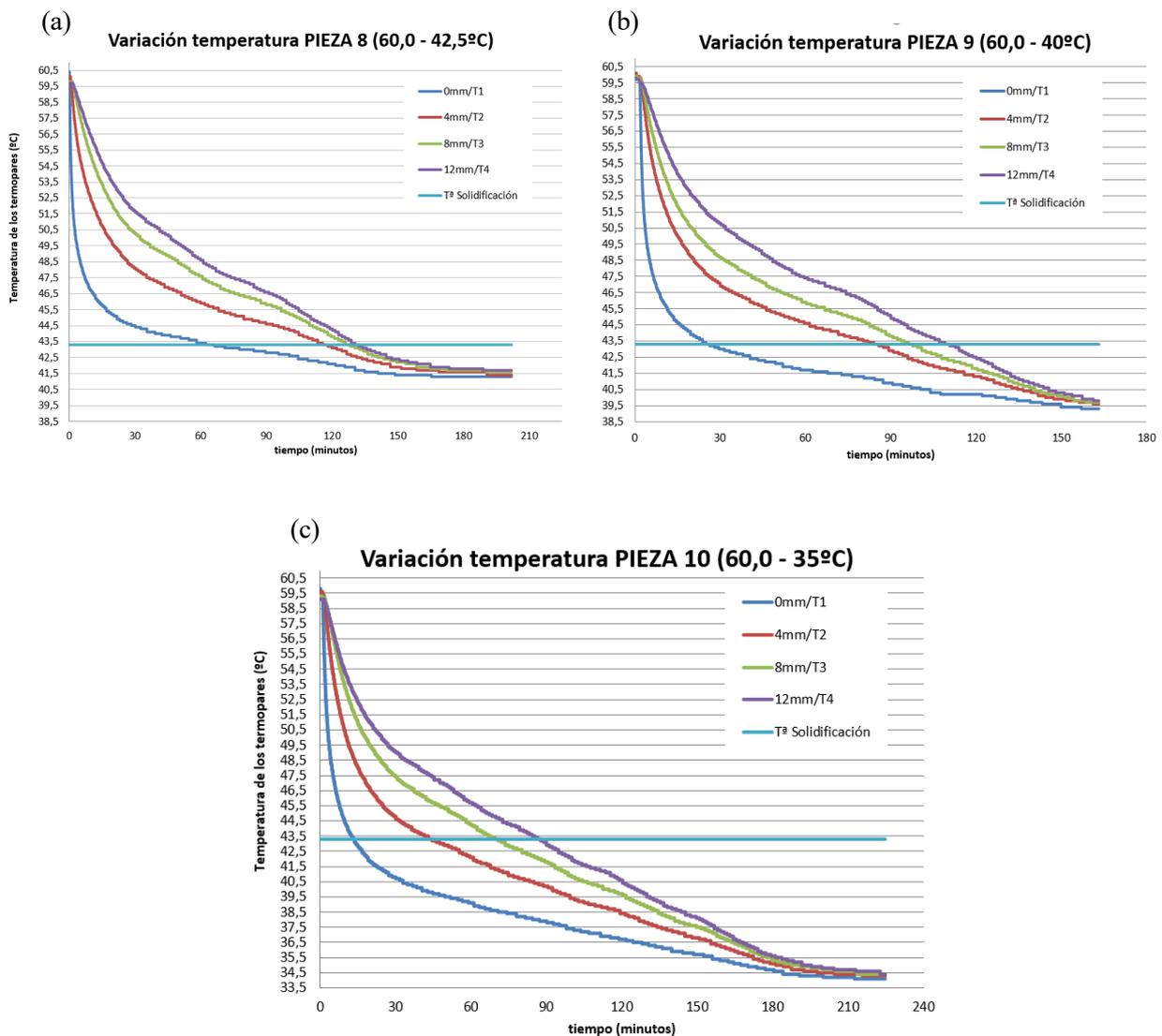
## 3.2 Influencia del gradiente de temperatura

Para determinar la influencia que tiene la temperatura final de la incubadora en la microestructura de las piezas, se fabrican tres piezas con la misma composición pero con gradientes de temperatura distinto.

1. Temperatura final de la incubadora = 42.5°C
2. Temperatura final de la incubadora = 40.0°C
3. Temperatura final de la incubadora = 35.0°C

### 3.2.1 Curvas de enfriamiento

Teniendo en cuenta que la solidificación de nuestra mezcla se realiza a 43.3°C y variando como ya se ha mencionado la temperatura final a la que acaba el proceso de solidificación programado en la incubadora, encontramos las siguientes curvas de solidificación:



**Figura 66:** Curvas de enfriamiento para temperatura final de incubadora diferentes: a) 42.5°C (pieza 8), b) 40.0°C (pieza 9) y c) 35.0°C (pieza 10), donde T1 corresponde a los valores tomados por el termopar situado a 0 mm de la base, T2 a 4 mm, T3 a 8 mm y T4 situado a 12 mm.

Observando los datos extraídos de la figura 66 y recogidos en la tabla 7 puede demostrarse lo que ya se ha mencionado para el resto de curvas de enfriamiento, es decir, como los termopares tienen una menor temperatura asociada cuanto mayor es la altura a la que se sitúan en la muestra, y por tanto como la solidificación resultante es una solidificación unidireccional. De igual forma también se verifica que los termopares más próximos a la base tienen una velocidad de enfriamiento mayor.

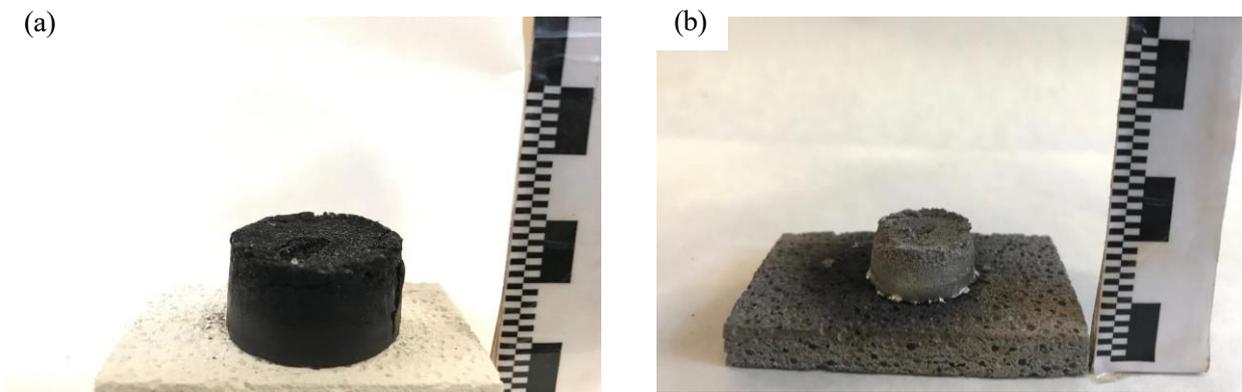
En cuanto a la influencia del gradiente de temperatura, en las imágenes se aprecia como a medida que disminuye la temperatura final de incubadora el tiempo que transcurre hasta alcanzar la temperatura de solidificación, que en el caso de las muestras de este trabajo se sitúa en 43.3°C, es menor. Lo anterior está íntimamente ligado a la velocidad de enfriamiento, por tanto, puede afirmarse que cuanto mayor es el gradiente con el que se opere en el proceso de creación de la muestra, es decir, cuanto menor sea la temperatura final de solidificación, mayor será la velocidad de enfriamiento.

**Tabla 7:** Velocidad de enfriamiento de las muestras 1 y 8

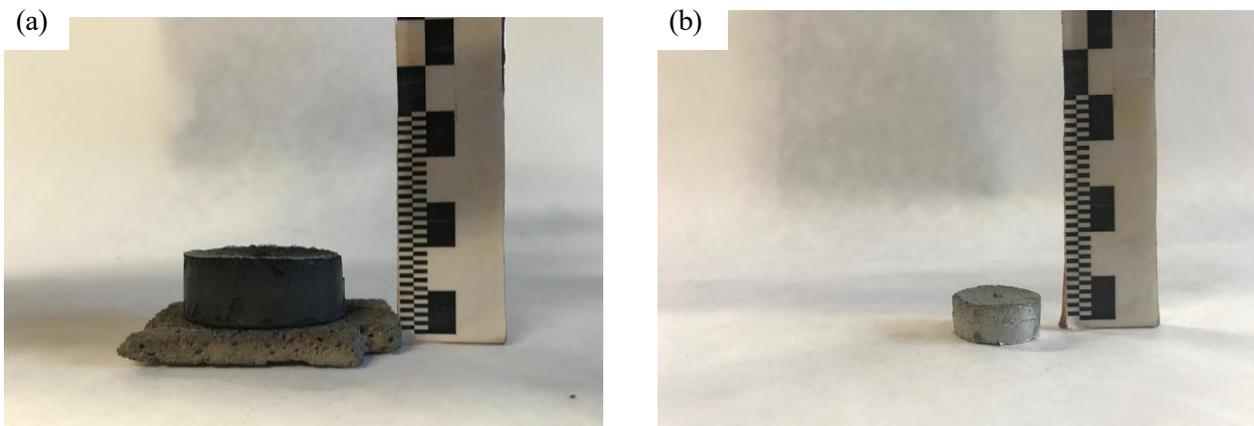
Pieza	Termopar	Posición (mm)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)
Pieza 8 (T <sup>a</sup> final de incubadora = 42.5°C)	T1	0	0.25
	T2	4	0.14
	T3	8	0.13
	T4	12	0.12
Pieza 9 (T <sup>a</sup> final de incubadora = 40.0°C)	T1	0	0.63
	T2	4	0.19
	T3	8	0.17
	T4	12	0.15
Pieza 10 (T <sup>a</sup> final de incubadora = 35.0°C)	T1	0	1.19
	T2	4	0.36
	T3	8	0.23
	T4	12	0.19

### 3.2.2 Aspecto y microestructura de las piezas

En el caso de las tres muestras con la misma composición, pero con diferentes gradientes de temperatura aplicadas en el proceso de solidificación, el aspecto externo de las muestras es muy similar, ya que dicha composición como se ha venido comentando a lo largo del trabajo es la óptima para la creación de piezas porosas metálicas con polvo de NiO. En las siguientes figuras pueden verse dos de las piezas generadas con dicha composición, pero con diferentes gradientes.



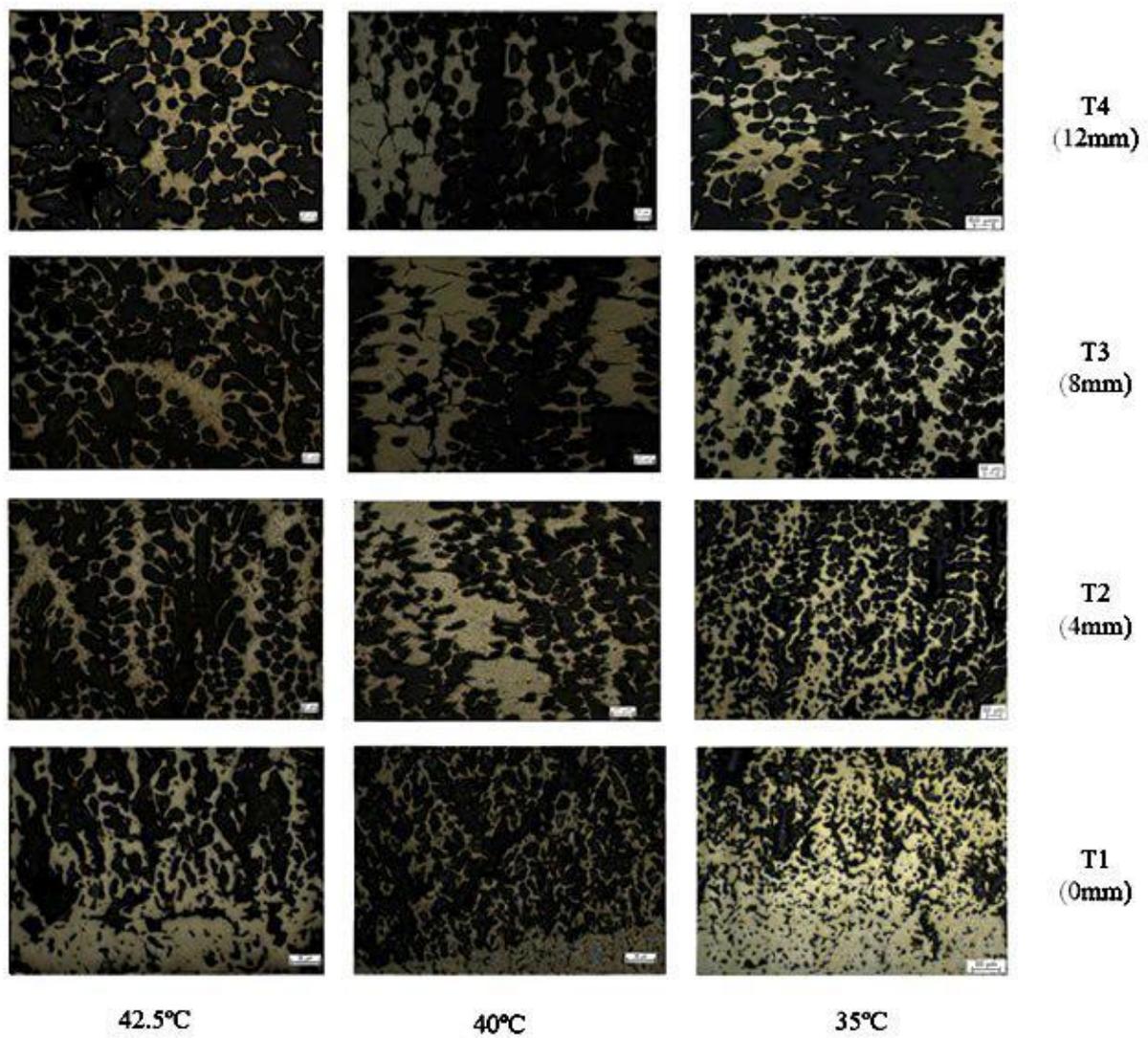
**Figura 67:** Pieza 8, Gradiente de temperaturas = (60°C-42.5°C): (a) antes y (b) después de la sinterización



**Figura 68:** Pieza 10, Gradiente de temperaturas = (60°C-35°C): (a) antes y (b) después de la sinterización

En cuanto a la microestructura de las piezas generadas con diferentes gradientes, puede apreciarse en las figuras 69 y 70 como el tamaño de poro en la parte inferior de las muestras es más pequeño que el tamaño de la parte superior, esto es algo común a todas las piezas sea cual sea el gradiente empleado, al igual que se observa una interconexión en los poros sobre todo de la parte inferior de la pieza. Otro aspecto destacable de las micrografías mostradas es la influencia de dichos gradientes en la microestructura de las piezas, así se observa como las muestras realizadas a menos temperatura tienen un tamaño de poro inferior a las realizadas con mayor gradiente de temperatura, debido a que la velocidad de solidificación es menor y las dendritas tienen más tiempo para desarrollarse.

En la siguiente figura hay que tener en cuenta que no todas las micrografías están tomadas con el mismo aumento del microscopio, por lo que es conveniente fijarse en la escala para apreciar las conclusiones anteriormente expuestas.



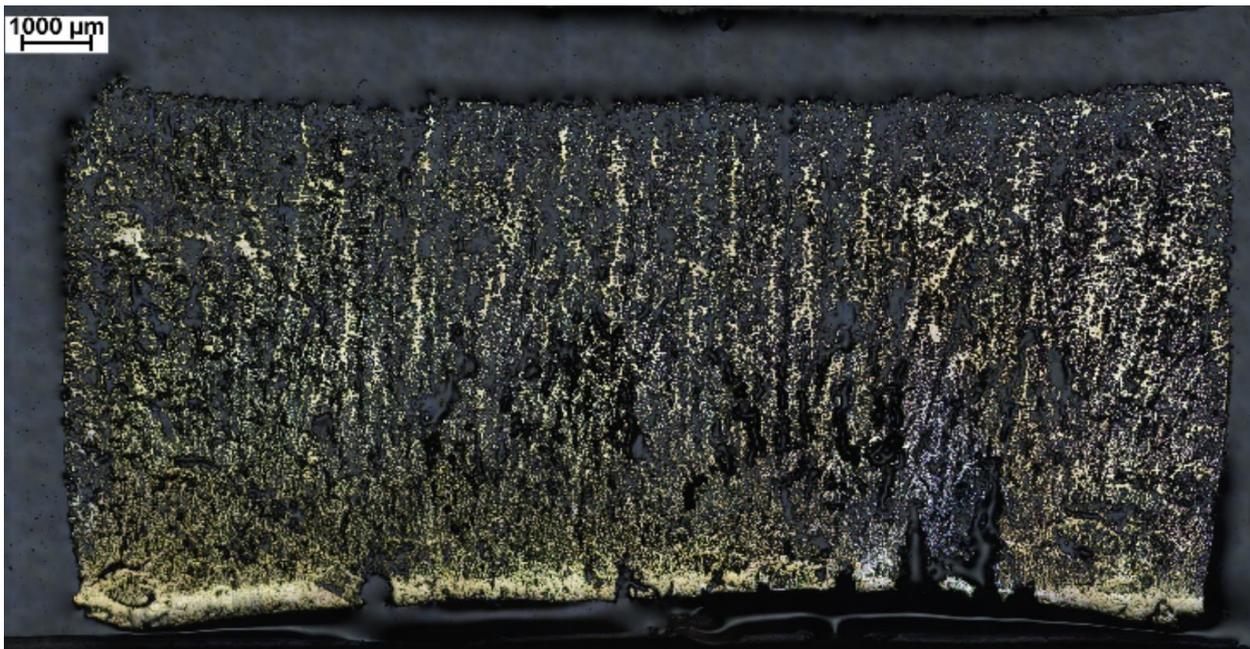
**Figura 69:** Micrografías de las muestras con diferentes gradientes de solidificación

Para secundar el análisis de las microestructuras de las muestras cuyas micrografías se representan en la figura 69, se aportan datos del tamaño de los poros de las distintas piezas para las cuatro alturas a las que se colocaban los termopares que recogían la información durante el proceso de solidificación, en la tabla 8.

**Tabla 8:** Tamaño de poro de las muestras 8, 9 y 10

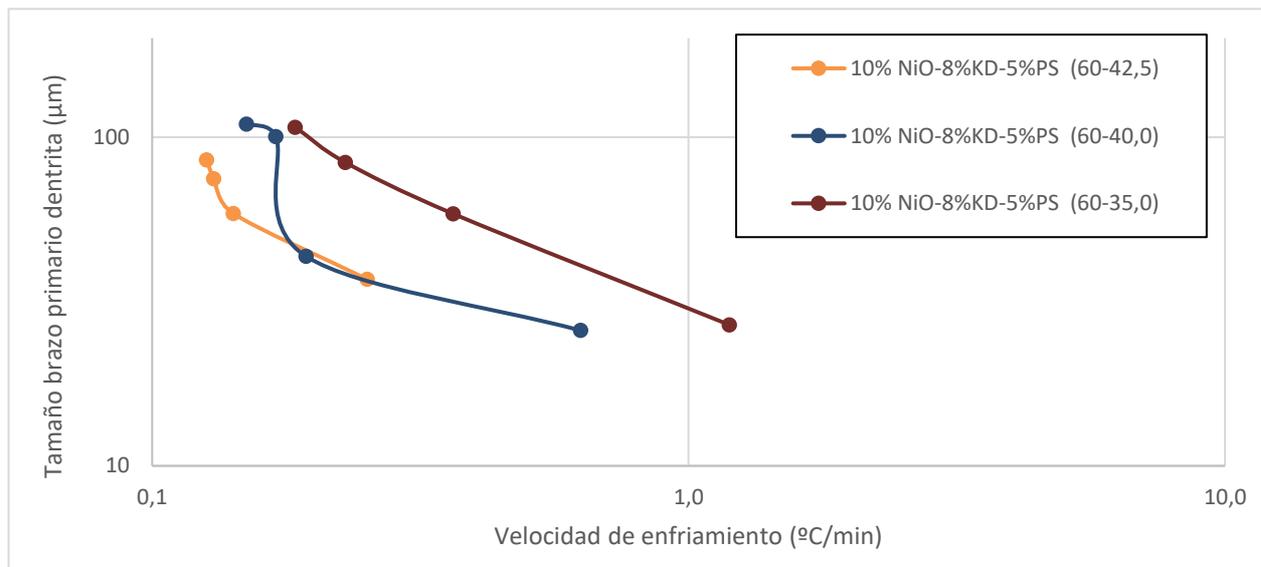
Pieza	Termopar	Posición (mm)	Tamaño de poros ( $\mu\text{m}$ )
Pieza 8 (Tª final de incubadora = 42.5°C)	T1	0	26
	T2	4	39
	T3	8	58
	T4	12	68
Pieza 9 (Tª final de incubadora = 40.0°C)	T1	0	20
	T2	4	32
	T3	8	52
	T4	12	63
Pieza 10 (Tª final de incubadora = 35.0°C)	T1	0	16
	T2	4	26
	T3	8	40
	T4	12	45

En la figura 54 y en la figura 70 puede observarse la microestructura completa de dos de las muestras anteriormente tratadas en este apartado, pieza 9 y 10 respectivamente.

**Figura 70:** Microestructura completa de la pieza 10 (temperatura de solidificación 35°C)

### 3.2.3 Relación entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de la dendrita

A parte de las conclusiones obtenidas de forma general para esta relación, cuando se quiere hacer hincapié en la influencia del gradiente de temperatura en la relación existente entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de la dendrita, puede observarse (ver figura 71) como existe una cierta tendencia a tener valores más altos de tamaño del brazo primario de la dendrita para la misma velocidad de enfriamiento cuanto mayor sea la temperatura de solidificación o temperatura final de la incubadura durante el proceso programado de solidificación.



**Figura 71:** Relación de la velocidad de enfriamiento con el tamaño de brazo primario de la dendrita para diversos gradientes de temperaturas.

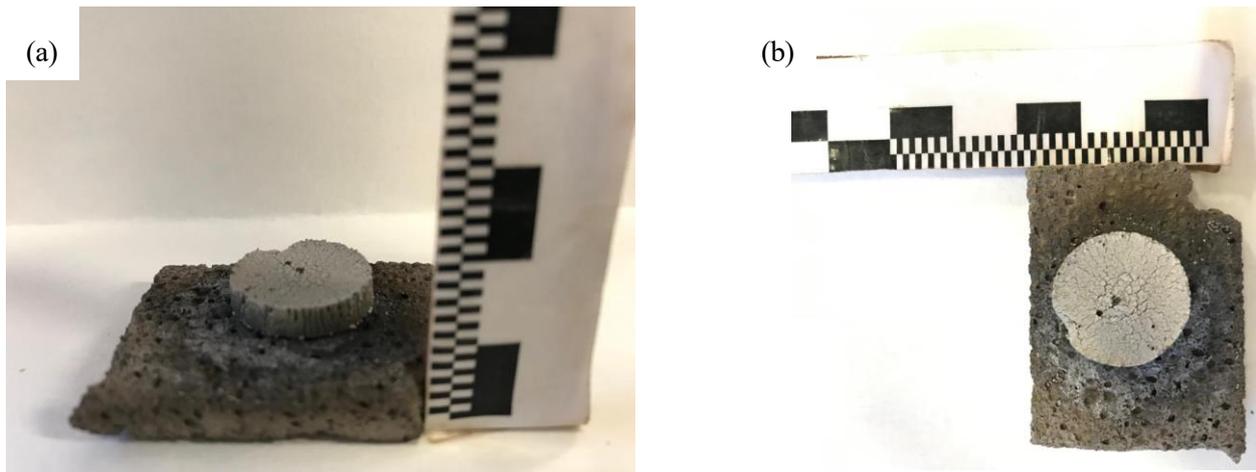
### 3.3 Influencia del dispersante

En cuanto a la influencia del dispersante en la creación de materiales porosos a partir de partículas de NiO realizamos un estudio basado en tres muestras, en las que se mantuvo la misma composición de polvo de NiO y de PS pero con distinta proporción de dispersante.

1. 6% w. polvo de dispersante.
2. 8% w. polvo de dispersante.
3. 10% w. polvo de dispersante.

El estudio de la influencia del dispersante no fue tan revelador como los otros dos estudios anteriores, es por ello que simplemente en este apartado, se aportarán algunos de los resultados obtenidos, no obstante se considerará como proporción óptima de dispersante el 8% w. polvo que ya fue determinado en otras publicaciones anteriores [PRA 2018].

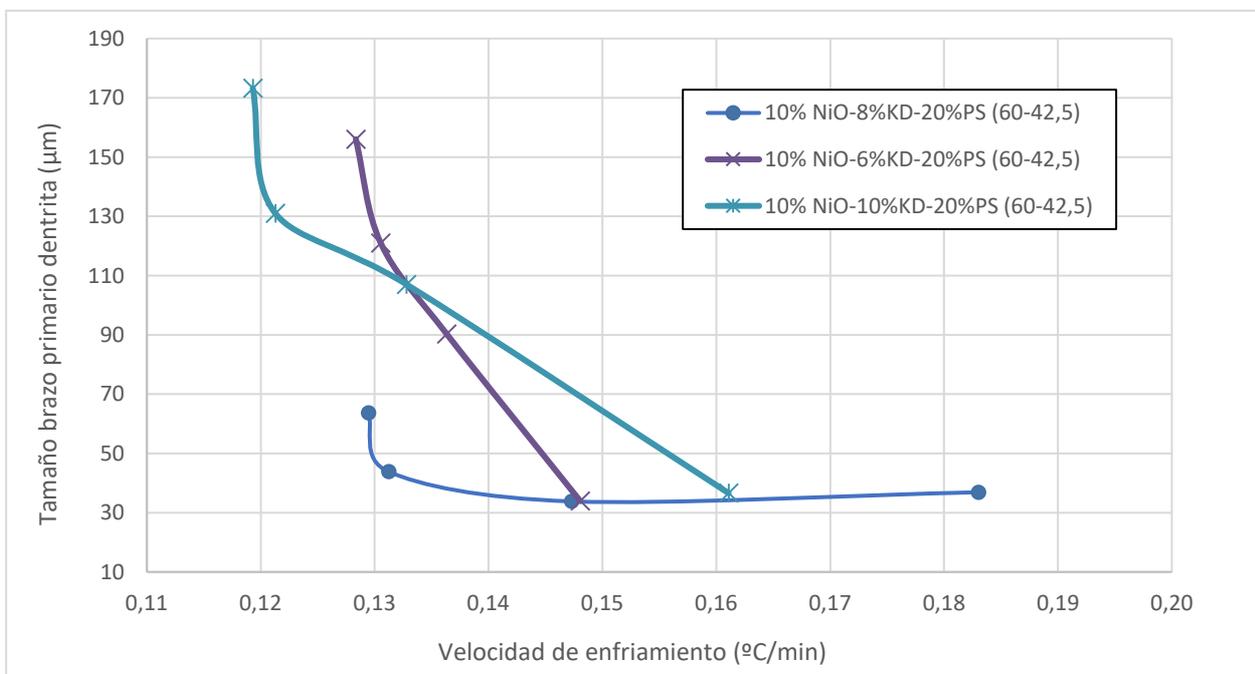
En cuanto al aspecto, las piezas obtenidas no variaban prácticamente nada, independientemente de la proporción de dispersante que tuvieran. En la figura 72 puede apreciarse la pieza número 5, la cual estaba compuesta por un 10% de NiO, un 20% vol. polvo de PS y un 10% w. polvo de dispersante, tras su sinterización.



**Figura 72:** Pieza número 5 (10%w. polvo de dispersante): (a) vista frontal de la pieza y (b) vista superior de la misma

Se aprecian algunas grietas en la pieza, lo cual puede estar relacionado con un exceso de dispersante y con la introducción de un crisol rugoso que no le permite a la pieza que se contraiga todo lo que debería y por eso se resquebraja.

Pór último y para concluir con el estudio de los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo del presente trabajo cabe mencionar la relación existente entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño del brazo primario de la dendrita para piezas con diferentes composiciones en cuanto a dispersante se refiere. Aunque los resultados obtenidos en esta parte del estudio no han sido tan esclarecedores como los anteriormente mostrados en el trabajo, si es reseñable como la muestra realizada con 8% de dispersante presenta el menor tamaño de poros.



**Figura 73:** Relación velocidad de enfriamiento con tamaño brazo primario de la dendrita para diversas proporciones de dispersante.

## 4 CONCLUSIONES

---

La conclusión principal extraíble del desarrollo del presente trabajo es la constatación de cómo la aplicación del método de solidificación direccional empleando canfeno como medio vehicular de dicho proceso, permite la fabricación de espumas de níquel metálico. Dichas espumas de níquel metálico presentan un crecimiento dendrítico con poros alargados en la dirección de solidificación que serán de mayor tamaño cuanto mayor sea la temperatura de la misma.

Tras el estudio de varias composiciones de la mezcla, variando las proporciones de dispersante y de aglutinante, se ha alcanzado la cantidad de cada componente necesaria para la creación de una mezcla homogénea que permite la creación de piezas con la suficiente integridad para analizar y trabajar con ellas. (10% vol. NiO, 5% vol. polvo de PS, 8% w. polvo de dispersante).

La velocidad de enfriamiento y el tamaño de poro o en el caso de este trabajo con el tamaño del brazo primario de la dendrita, están estrechamente relacionados como ya se había afirmado en otras publicaciones. De forma que una mayor velocidad de enfriamiento lleva asociado un tamaño menor del brazo primario de la dendrita o del tamaño del poro. Esto se debe a que las dendritas de canfeno tienen menor tiempo para desarrollarse.

Para concluir con el trabajo, es necesario proponer como futuros pasos de investigación la eliminación de las grietas existentes en las muestras y el aumento de la resistencia mecánica de estas.

La existencia de las grietas puede deberse tanto al uso de crisoles rugosos que no permitan la contracción adecuada de la pieza como a un ciclo de sinterización-reducción no óptimo, por lo que sería interesante el estudio de dicho ciclo para conseguir encontrar el óptimo.



# REFERENCIAS

---

- [BOB 1908] O. Bobertag, K. Feiat & H.W. Fischer, Über das Ausfrieren von Hydrosolen. Ber. Dtsch. Chem. Ges., (41): 3675–3679, 1954.
- [LOT 1908] A. Lottermoser, Über das Ausfrieren von Hydrosolen. Ber. Dtsch. Chem. Ges., (41):3976–3979, 1908.
- [MAX 1954] W.A. Maxwell, R.S. Gurnick, and A.C. Francisco, Preliminary investigation of the "freeze casting" method for forming refractory powders., 1954.
- [JAC 1965] K.A. Jackson and J.D. Hunt. Transparent compounds that freeze like metals. Acta Metallurgica, (13):1212-1215, 1965
- [JON 1974] Jones DRH. Review the free energies of solid-liquid interfaces. Journal of Materials Science, (9):1-17, 1974.
- [TON 1984] H.M. Tong, I. Noda, and C.C. Gryte, Formation of anisotropic ice-agar composites by directional freezing. Colloid & Polymer Sci, (262):589-595, 1984.
- [TEO 1995] A. Teodorczyk, J.H.S. Lee: Detonation attenuation by foams and wire meshes lining the walls, Shock Waves 4 (1995) 225-236.
- [MAD 1999] Madihally, Sundararajan V. y Matthew, Howard W. T., 1999. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. Biomaterials. Vol. 20, n.o 12, págs. 1133-1142.
- [SOF 2001] S.W. Sofie and F. Dogan, Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. J.Am. Ceram. Soc., (84[7]):1459-1464, 2001.
- [FUK 2002] T. Fukasawa, Z.Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, and S. Kanzaki, Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process. Journal of American Ceramic Society, (85[9]):2151-2155, 2002.
- [ARA 2004] K. Araki and J.W. Haloran. Room-temperature freeze casting for ceramics with nonaqueous sublimable vehicles in the naphthalene-camphor eutetic system. J. Am. Ceram. Soc., (87[11]): 2014-2019, 2004
- [ARAK 2004] K. Araki and J.W. Haloran. New freeze-casting technique for ceramics with sublimable vehicles. J. Am. Ceram. Soc., (89[12]): 3646-3653, 2006.
- [MUK 2004] S.R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, Formation of monolithic silica gel microhoneycombs (smhs) using pseudosteady state growth of microstructural ice crystals. The Royal Society of Chemistry, pages 874-875, 2004.
- [LAP 2004] A. Laptev, M. Bram, H. P. Buchkremer, D Stöver: Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, Powder Metallurgy 47 (2004) 85-92.
- [ARA 2005] K. Araki and J.W. Halloran, Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. J. Am. Ceram. Soc., (88(5)):1108-1114, 2005.
- [NIS 2005] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, and H. Tamon, Ordered macroporous silica by ice templating. Chem. Mater., (17):683-689, 2005.
- [DEV 2006] S. Deville, E. Saiz, R.K. Nalla, and A. Tomsia. Freezing as a path to build complex composites. Science, (311):515-518, 2006.
- [DEVI 2006] S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials, (27):5480-5489, 2006.
- [KOH 2006] Y.H. Koh, E.U. Lee, B.H. Yoon, J.H. Song, and H.E. Kim, Effect of polystyrene addition on freeze casting of ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with aligned pore channels. J. Am. Ceram. Soc., (89 [12]):3646-3653, 2006.

- [DEV 2007] S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, (55):1965-1974, 2007.
- [CHI 2007] Y. Chino and D.C. Dunand, Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Materialia*, (56):105-113, 2007.
- [YOO 2007] B.H. Yoon, Y.H. Koh, C.S. Park, and H.E. Kim, Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting. *J. Am. Ceram. Soc.*, (90 [6]):1744-1752, 2007.
- [DEV 2008] S. Deville. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, (10 [3]):155-169, 2008.
- [LOR 2008] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido. Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *International Journal of Hydrogen Energy*, (33):615-626, 2008.
- [YOOK 2008] S.W. Yook, B.H. Yoon, H.E. Kim, Y.H. Koh, and Y.S Kim, Porous titanium (Ti) scaffolds by freezing TiH<sub>2</sub> /camphene slurries. *Materials Letters*, (62):4506-4508, 2008.
- [JUNG 2009] H.D. Jung, S.W. Yook, H.E. Kim, and Y.H. Koh, Fabrication of titanium scaffolds with porosity and pore size gradients by sequential freeze casting. *Materials Letters*, (63):1545-1547, 2009.
- [YOOK 2009] S.W. Yook, H.E. Kim, and Y.H. Koh, Fabrication of porous titanium scaffolds with high compressive strength using camphene-based freeze casting. *Materials Letters*, (63):1502-1504, 2009.
- [ARE 2010] J. P. Arenas, M. J. Crocker: *Recent Trends in Porous Sound-Absorbing Materials*, Sound and Vibration (2010).
- [LEE 2011] Y.S. Lee and S.T. Oh., Fabrication and properties of porous tungsten by freeze-drying process. *Kor. J. Mater. Res.*, (9 [21]), 2011.
- [LI 2011] J.C. Li and D.C. Dunand, Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. *Acta Materialia*, (59):146-158, 2011.
- [ANT 2012] A. Gil: *Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas*, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2) (2012) 137-148.
- [CUB 2012] A.I. Cuba Ramos and D.C. Dunand, Processing and characterization of directionally freeze-cast copper foams. *Metals*, 2012.
- [KIM 2012] H.D. Jung, S.W. Yook, T.S. Jang, Y. Li, H.E. Kim, and Y.H. Koh. Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (Ti) scaffolds. *Materials Science and Engineering C*, (33 [1]):59-63, 2012.
- [YOOK 2012] S.W. Yook, H.D. Jung, C.H. Park, K.H. Shin, Y.H. Koh, Y. Estrin, and H.E. Kim, Reverse freeze casting: A new method for fabrication highly porous titanium scaffolds with aligned large pores. *Acta Biomaterialia*, (8):2401-2410, 2012.
- [CHE 2013] J. Chen<sup>1</sup>, G. Liu and T. W. Button, Mechanical properties of porous TiO<sub>2</sub> ceramics fabricated by freeze casting process. *Advances in Applied Ceramics*, 112 (7), pp. 436-441, 2013.
- [DU 2013] J. Dun, X. Zhang, C., Hong and W. Han, Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC porous ceramic by camphene-based freeze casting. *Ceramics International* 39 (2013) 953-957, 2013
- [DEL 2014] Delattre, B., Bai, H., Ritchie, R.O., De Coninck, J., and Tomsia, A.P., Unidirectional freezing of ceramics suspensions: In Situ X-ray investigation of the effects of additives. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6(1), pp. 159-166, 2014.
- [JUA 2014] Juan Pedro Ayerbe Galisteo, Fabricación de materiales porosos de Fe a partir de polvos nanométricos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de solidificación direccional, 2014.
- [SEP 2015] Sepúlveda, R., Plunk, A.A., Dunand, D.C., Microstructure of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scaffolds created by freeze casting and sintering. *Materials Letters*, 142, pp. 56-59, 2015.
- [GIL 2016] S. Gil-Durán. Kaolin based ceramics obtained by Freeze casting process, *Ingeniería y Competitividad*, Volumen 18, (2):133-140, 2016.
- [JO 2016] Jo, Hyungyung; KIM, Min Jeong; CHOI, Hyelim; SUNG, Yung-Eun; CHOE, Heeman y DUNAND,

David C, Morphological Study of Directionally Freeze-Cast Nickel Foams. Metallurgical and Materials Transactions E. Vol. 3, n.o 1, págs. 46-54, 2016.

[DUN 2017] David C. Dunand and Amelia A. Plunk, Iron foams created by directional freeze casting of iron oxide, reduction and sintering. Materials Letters 191, pp. 112-115, 2017.

[DUN 2018] Kristen L. Scotti, David C. Dunand, Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net, Progress in Materials Science, 2018

[HYE 2018] Hyeji Park, Teakyung Um, Kicheol Hong, Jin Soo Kang, Ho-Seok Nam, KyungJung Kwon, YungEun Sung and Heeman Choe, Effects of Powder Carrier on the Morphology and Compressive Strength of Iron Foams: Water vs Camphene, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2018

[PRA 2018] Alejandro M. Prado Perez de Lara, Fabricación y desarrollo de estructuras porosas base Ni obtenidas mediante solidificación direccional, 2018.

