

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Aeroespacial

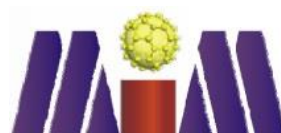
Fabricación de piezas porosas mediante el método de solidificación direccional con nanopartículas de magnetita

Autor: Antonio de la Vega Marchena

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

**Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y  
del Transporte**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**

Sevilla, 2019





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Aeroespacial

# **Fabricación de piezas porosas mediante el método de solidificación direccional con nanopartículas de magnetita**

Autor:

Antonio de la Vega Marchena

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor Contratado Doctor

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado: Fabricación de piezas porosas mediante el método de solidificación direccional con nanopartículas de magnetita

Autor: Antonio de la Vega Marchena

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 y amigos,  
porque nada de esto sería posible sin vosotros*





# Agradecimientos

---

*Vive como si fueras a morir mañana; aprende como si el mundo fuera a durar para siempre.*

*- Mahatma Gandhi-*

En primer lugar, agradecer a mis padres y mi hermana, capitales para mí durante toda mi vida y mis estudios con su constante e incansable apoyo y ánimo, ayudándome a no decaer ni rendirme, motivándome a dar lo mejor de mí y resultando esenciales. Todo el mundo querría tener una familia como vosotros, pero por suerte la tengo yo.

De igual modo, nombrar al resto de mi familia por su ánimo y ayuda, en especial a mi tía Begoña Marchena por sus clases y dedicación, y conseguir que las matemáticas fueran un poco menos matemáticas.

También agradecer a todos mis amigos, tanto a los viejos, que siempre han estado ahí, como a los nuevos, ya sean de la carrera, la residencia o simplemente de Sevilla. Han hecho esta época universitaria mucho más sencilla y divertida, soportándome en los malos momentos pero a su vez acompañándome en los mejores. Sois los que hacéis que todo esto haya merecido la pena y lo mejor que me llevo sin ninguna duda de todos estos años.

Así mismo, mencionar a D. Ranier Enrique Sepúlveda y a D. Pedro Javier Lloreda por su inestimable ayuda y consejo en la realización y redacción del presente trabajo.

Y a los que ya no están, que sé que están orgullosos de mí.

*Antonio de la Vega Marchena*

*Sevilla, 2019*



# Resumen

---

El objetivo del presente trabajo es la mejora en el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas mediante el método 'freeze-casting' o de solidificación direccional. En concreto, se ha utilizado polvo de  $Fe_3O_4$  o magnetita.

El método de solidificación direccional, con un amplio uso en el ámbito de la generación de material poroso cerámico, ha experimentado de forma reciente un auge en su aplicación a materiales metálicos. El método consiste en la suspensión de partículas sólidas en un líquido que actúa como agente vehicular del proceso. Al solidificarse se generan estructuras dendríticas que fuerzan las partículas sólidas al espacio interdendrítico.

Es en este punto donde reside el interés del presente trabajo, analizando el efecto de los distintos gradientes de temperatura, así como la conveniencia del uso de un aglutinante o no. En la preparación de la suspensión se ha hecho uso de bolas de acero para contribuir a un mejor desarrollo de esta etapa.

Tras la solidificación del líquido, se realiza un proceso de sublimación que proporciona una muestra en verde que se compone de las partículas sólidas y poros que reproducen la forma, tamaño y posición de las dendritas iniciales.

Por último, se realiza un proceso de sinterización para densificar las paredes y obtener una estructura porosa de Fe.

El líquido vehicular escogido ha sido el canfeno, que alberga varias características que favorecen la realización del trabajo, como que la sublimación pueda realizarse a temperatura ambiente o un rango de temperaturas de trabajo fácilmente alcanzable ( $T^a$  ambiente, 60 °C).



# Abstract

---

The aim of this research paper is the improvement of the process of manufacture of metallic porous samples by Freeze-Casting. In that purpose, Fe-based powder has been used, specifically magnetite ( $Fe_3O_4$ ).

Freeze-Casting method, which has a wide use in generation of porous ceramic materials, has experimented a recent rise in its application to metallic materials. The method consists in suspended solid particles in a liquid that acts as a vehicle for the process. When the liquid solidifies, dendritic structures are generated pushing solid particles into the interdendritic spaces.

Is at this point where this paper's area of interest is, analysing the effect of the different temperature gradients, as the convenience of using binders or not. In the suspension preparation there have been used steel balls to contribute to a better development of this stage.

After the liquid's solidification a sublimation process has been made, which provides samples composed by solid particles and pores that replicate original dendrites' shape, size and position.

Finally, a sinterization process is completed to densify samples' walls and obtain a porous structure of Fe.

Camphene has been chosen as a vehicular liquid, which holds several features that give an advantage for the execution of the project, as allowing the sublimation to be completed at ambient conditions or having an approximate working temperature range from ambient temperature to 60 °C.

# Índice

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumen</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice</b>	<b>xiv</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xvi</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xviii</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Materiales porosos</i>	1
1.2. <i>Freeze-Casting</i>	3
1.2.1. <i>Proceso</i>	3
1.2.2. <i>Resultado final</i>	6
1.2.3. <i>Influencia del proceso sobre la estructura final</i>	8
1.3. <i>Estado del arte de 'Freeze-Casting'</i>	11
1.3.1. <i>Evolución histórica</i>	11
1.3.2. <i>Estudios recientes relativos a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	29
<b>2 METODOLOGÍA</b>	<b>37</b>
2.1. <i>Mezcla de componentes</i>	38
2.2. <i>Vertido en molde y solidificación direccional</i>	39
2.3. <i>Sublimación</i>	40
2.4. <i>Sinterización-Reducción</i>	41
2.5. <i>Preparación metalográfica</i>	42
2.6. <i>Microscopía</i>	44
<b>3 RESULTADOS</b>	<b>46</b>
3.1. <i>Evolución de las temperaturas durante el enfriamiento</i>	46
3.2. <i>Evolución gravimétrica y volumétrica</i>	49
3.3. <i>Caracterización microestructural</i>	50
3.3.1. <i>Influencia del PS</i>	53
<b>4 CONCLUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>Referencias</b>	<b>67</b>



# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Pesos de los componentes de la suspensión	38
Tabla 2. Resumen de las condiciones de solidificación para cada muestra	40
Tabla 3. Velocidad de enfriamiento para cada altura en las que hubo medición de temperaturas en cada muestra obtenida [ $1/s \cdot 10^{-3}$ ]	47
Tabla 4. Velocidad de avance del frente solidificación entre las distintas alturas de medición para cada muestra obtenida [ $cm/s \cdot 10^{-4}$ ]	48
Tabla 5. Gradiente de temperaturas del frente de solidificación entre las distintas alturas de medición para cada muestra obtenida [ $^{\circ}C/cm$ ]	48
Tabla 6. Variación porcentual de masa y volumen tras cada etapa respecto a los valores iniciales	50
Tabla 7. Tamaño medio de poro para las distintas muestras obtenidas [ $\mu m$ ]	50
Tabla 8. Tamaño medio de pared para las distintas muestras obtenidas [ $\mu m$ ]	51





# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Ilustración 1. Número de publicaciones sobre materiales porosos y sobre materiales porosos metálicos en el período 1970-2010 [LEF 2008]	1
Ilustración 2. Herramienta de sujeción por vacío realizada en espuma de aluminio [LEF 2008]	2
Ilustración 3. Coche de carreras con elemento protector realizado en espuma de aluminio [LEF 2008]	2
Ilustración 4. Fases del proceso de ‘Freeze-Casting’ [DEV 2008]	3
Ilustración 5. Esquema de los procesos isótropo y anisótropo [LI 2012]	4
Ilustración 6. Representación de las fases de la microestructura de la muestra en un proceso isótropo [DUN 2018]	4
Ilustración 7. Representación de las fases de la microestructura de la muestra en un proceso anisótropo [DUN 2018]	4
Ilustración 8. Imágenes de microscopio en las que se aprecia el efecto del PS en la microestructura de la muestra, apreciándose el cambio de fases (8A) y el alineamiento de los poros (8B) [KOH 2006]	5
Ilustración 9. Inestabilidad líquido-sólido y mecanismos posibles de ello [DEV 2008]	7
Ilustración 10. Distintas microestructuras obtenidas para diferentes disoluciones. [DEV 2008]	7
Ilustración 11. Estructura cristalina del hielo y morfología del frente de crecimiento [DEV 2008]	8
Ilustración 12. Dendritas de canfeno solidificado [DEV 2008]	8
Ilustración 13. Características de distintos disolventes [DEV 2008]	9
Ilustración 14. Influencia del tamaño de partícula en la estructura final [DEV 2008]	9
Ilustración 15. Relación entre porosidad y volumen de líquido [DEV 2008]	10
Ilustración 16. Representación de la formación de cristales durante el proceso de ‘Freeze-Casting’ [DEV 2007]	11
Ilustración 17. Microestructura de las muestras alrededor de los poros y la matriz de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [FUK 2002]	12
Ilustración 18. Estructura microscópica dendrítica del candeno solidificado [ARA 2005]	13
Ilustración 19. Efecto del poliestireno en la morfología de poro [KOH 2006]	14
Ilustración 20. Microestructuras obtenidas para distintas temperaturas de solidificación [YOON 2007]	15
Ilustración 21. Variación del tamaño de poro respect al tiempo de solidificación. [YOON 2007]	15
Ilustración 22. Sección de la espuma producida con solidificación direccional con partículas finas [CHI 2008]	16
Ilustración 23. Imágenes microscópicas de espuma de titanio con diferentes composiciones [YOOK 2008]	17
Ilustración 24. Microestructura rugosa de las paredes de titanio [DUN 2009]	18
Ilustración 25. Representación 3D de las microestructuras de las muestras con partículas finas (i) y gruesas (d) [DUN 2009]	18
Ilustración 26. Imágenes microscópicas de las muestras producidas en un proceso de solidificación a 42°C durante 1, 4 y 7 días [JUN 2009]	19
Ilustración 27. Curva rigidez a compresión-deformación para espumas de titanio para diferentes muestras [LI 2011]	20

Ilustración 28. Micrografías SEM de la estructura resultante de WO <sub>3</sub> , con una composición de 10% en volumen (a)(b) y 15% en volumen (c)(d) [LEE 2011]	21
Ilustración 29. Esquema del proceso de 'Freeze-Casting' inverso [YOOK 2012]	22
Ilustración 30. Curva tensión-deformación para distintos tiempos de migración [YOOK 2012]	22
Ilustración 31. Esquema del proceso de solidificación direccional dinámica [JUN 2013]	23
Ilustración 32. Imágenes microscópicas de las distintas concentraciones utilizadas [DU 2013]	24
Ilustración 33. Representación esquemática del molde utilizado en la solidificación [SEP 2015]	25
Ilustración 34. Ciclo de sinterización aplicado a las muestras [SEP 2015]	25
Ilustración 35. Micrografías SEM de las muestras a las distintas temperaturas de solidificación [SEP 2015]	26
Ilustración 36. Ciclo de reducción con hidrógeno aplicado a las muestras solidificadas a 42,5°C [SEP 2015]	26
Ilustración 37. Muestras con Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y sin él [SIL 2015]	27
Ilustración 38. Imágenes microscópicas de las secciones longitudinal (a) y transversal (b) de muestra de espuma de hierro con 20% en volumen de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [DUN 2017]	27
Ilustración 39. Esquemalizaciones de los moldes en caso de utilizar agua (a) y canfeno (b) [PAR 2018]	28
Ilustración 40. Imágenes microscópicas de las muestras utilizando agua (a)(b)(c) y canfeno (d)(e)(f) [PAR 2018]	28
Ilustración 41. Imágenes microscópicas obtenidas de las muestras con agua (a)(b) y canfeno (c)(d), con porosidad radial (a)(c) y logitudinal (b)(d) [PAR 2018]	29
Ilustración 42. Esquema del proceso y de la microestructura resultante, y muestras soldificadas [ZAM 2016]	30
Ilustración 43. Microscopías de las muestras con y sin nanopartículas magnéticas [ZAM 2016]	30
Ilustración 44. Respresentación esquemática de la solidificación sin campo magnético y con él [FRA 2017]	31
Ilustración 45. Microestructura de las muestras obtenidas para distintas relaciones partículas magnéticas-alúmina [FRA 2017]	31
Ilustración 46. Ilustraciones 3D (46.a) y 2D (46.b) del conjunto bobina-molde [NEL 2019]	32
Ilustración 47. Micrografías utilizadas para medir la porosidad y el tamaño de poro (a)(b)(c) y el porcentaje de paredes alineadas con el campo magnético (d)(e)(f) [NEL 2019]	33
Ilustración 48. Ilustraciones 2D y 3D e imagen del conjunto bobina-molde [NEL I 2019]	34
Ilustración 49. Representaciones de las direcciones de orientación de los campos magnéticos y esquematización de la solidificación en el caso de campo magnético variable [NEL I 2019]	34
Ilustración 50. Imágenes de muestras sometidas a los distintos campos magnéticos en vistas y-z y x-z [NEL I 2019]	35
Ilustración 51. Esquema del proceso seguido durante el trabajo	37
Ilustración 52. Balanza Ohaus Adventurer-Pro para el pesado de componentes	38
Ilustración 53. Incubadora VWR Incu-Line simulando un molino de bolas	38
Ilustración 54. Baño de ultrasonidos VWR Ultrasonic Cleaner USC-TH	39
Ilustración 55. Incubadora VWR Incu-Line 68R	39
Ilustración 56. Termómetro de adquisición de datos TC direct	39
Ilustración 57. Dispositivo para refrigeración a temperatura constante Selecta Digiterm 200	40
Ilustración 58. Horno tubular Biomet Thermolyne 21100 Tube Furnence utilizado en la sinterización	41

Ilustración 59. Ciclo seguido durante la sinterización de las muestras	41
Ilustración 60. Agitadora Ikamag-RCT utilizado para la fusión de la cera y su introducción en la muestra	42
Ilustración 61. Cera Pelco Quickstick™ 135 Mounting Wax	42
Ilustración 62. Componentes Metkon utilizados para la formación de la resina	43
Ilustración 63. Cortadora Struers Secotom-10	43
Ilustración 64. Pulidoras utilizadas para el desbastado de la pieza	44
Ilustración 65. Pulidora utilizada para el pulido final de la sección de la pieza cortada	44
Ilustración 66. Corte de la pieza pulida (i) y sin pulir (d)	44
Ilustración 67. Microscopio utilizado para la obtención de micrografías de las muestras	45
Ilustración 68. Micrografía de la microestructura resultante (a), imagen binaria de la micrografía (b), caracterización de los poros de la micrografía (c) e histograma resultante (d)	45
Ilustración 69. Gráfica temperatura-tiempo que incluye el gradiente de temperatura seguido, velocidad de enfriamiento, velocidad del avance del frente de solidificación y gradiente de temperaturas para las distintas alturas medidas para la muestra 35	47
Ilustración 70. Vista frontal (a, c, e) y superior (b, d, f) de la muestra 30 tras las etapas de solidificación (a, b), sublimación (c, d) y sinterización (e, f)	49
Ilustración 71. Relación entre espaciado interdendrítico y velocidad de enfriamiento para las muestras con distintos gradientes térmicos	51
Ilustración 72. Relación entre la velocidad de avance del frente de solidificación y el gradiente de temperaturas experimentado para las muestras con distintos gradientes térmicos	52
Ilustración 73. Micrografías de las muestras con distintos gradientes térmicos (30°C, 35°C, 40°C y 42,5°C) a las distintas alturas donde se situaron los termopares (0 mm, 4 mm, 8 mm y 12 mm)	53
Ilustración 74. Micrografías de las muestras 42,5/0 (a), 42,5/5 (b) y 42,5 (c), mostrando la microestructura resultante de las muestras a una altura de termopar de 4 mm.	54





# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1. Materiales porosos

Las estructuras metálicas porosas tienen un amplio rango de aplicaciones en varios campos, por ejemplo, intercambiadores de calor o implantes biomédicos entre otras muchas, como tratamiento de residuos o en la industria del automóvil [WANG 2018]. Así mismo, también se opta en ocasiones por la combinación de estas estructuras metálicas porosas de metales biodegradables junto con materiales de metales no biodegradables creados mediante ‘Additive Manufacturing’ (AM), que proporciona un rango amplio de usos y aplicaciones cuyas características combinadas las hace más propicias que por separado, por ejemplo, en aplicaciones médicas [WEN 2019]. Si bien existen materiales porosos de otra composición, como cerámicos, el interés en las estructuras porosas metálicas ha crecido considerablemente en los últimos años, publicándose multitud de artículos sobre ese tema. Como puede observarse en la ilustración 1, desde el comienzo de este siglo se ha experimentado un fuerte auge de los artículos publicados sobre materiales porosos metálicos, mientras que los artículos sobre materiales porosos de otro tipo no han crecido tanto. [LEF 2008]

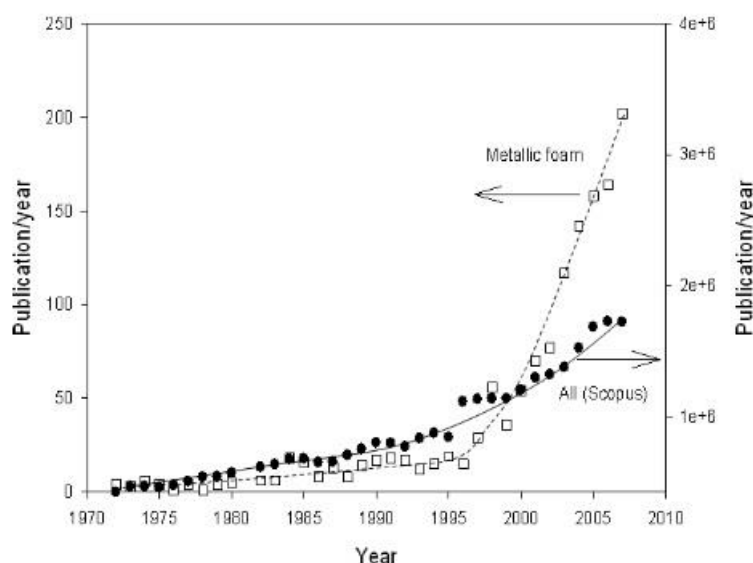


Ilustración 1. Número de publicaciones sobre materiales porosos y sobre materiales porosos metálicos en el período 1970-2010 [LEF 2008]

Dependiendo del uso para el que esté destinado se realizará la selección del material a utilizar. Si se desean buenas propiedades estructurales, se priorizarán los materiales que resultan en estructuras porosas cerradas. En cambio, si es necesario que exista acceso a una alta superficie reactiva se escogerán materiales que dan lugar a estructuras porosas abiertas.

Las estructuras metálicas porosas albergan algunas características que las hacen favorables para determinadas aplicaciones. Respecto a las propiedades térmicas, son permeables, conductoras y tienen una gran área de superficie, lo que las hace recomendables para aplicaciones en las que se necesiten intercambios de calor.

Otra característica remarcable de las estructuras metálicas porosas son las propiedades acústicas, ya que son capaces de realizar absorción de sonidos. Esto conlleva que, unido a otras características, como la estabilidad

química y térmica de estos materiales, sean absorbedores de sonido muy eficientes. A pesar de ello, su mayor coste conlleva que hoy en día su aplicación en este campo no esté realmente extendida.

Sobre la permeabilidad de estos materiales antes citada, esta característica provoca que los materiales porosos metálicos puedan ser utilizados en variedad de aplicaciones en las que el paso de flujo a través de ellos sea de importancia. Es necesario resaltar que, aunque esta propiedad los hace favorables, si el flujo se da a una velocidad alta y la superficie de la estructura porosa resultante es pequeña, se producirán valores altos de presión, resultando la permeabilidad una característica desfavorable. La causa de este cambio es la fuerte sensibilidad del tamaño de los poros de la estructura al valor de la presión del flujo que transcurre por ellos.

Existe un gran número de aplicaciones para este tipo de materiales. Actualmente, y a pesar de que las estructuras porosas cerradas se han utilizado ampliamente, el grueso de las aplicaciones comerciales corresponde a las estructuras porosas abiertas.

Un material ampliamente utilizado para generar estructuras porosas metálicas es el aluminio. Numerosas compañías utilizan este material para generar espuma metálica, siendo la japonesa Shinko Wire la que lleva más tiempo produciéndolo. A pesar de ello, la producción conlleva un nivel de desarrollo y automatización que la hacen una tecnología económicamente exigente. Uno de los objetivos es reducir el coste de las espumas de aluminio y hacerlas accesibles para su uso en productos donde el coste sea un requisito esencial.

En la ilustración 2 puede observarse una herramienta de sujeción por vacío realizada con espuma de aluminio para transportar paneles de vidrio, la cual supuso un ahorro de peso de 82 a 32 kg. Al cambiarse estas herramientas manualmente, supuso una mejora sustancial en la complejidad de la operación.



Ilustración 2. Herramienta de sujeción por vacío realizada en espuma de aluminio [LEF 2008]

Actualmente se están implantando estructuras porosas cerradas como elemento protector en casos de choque para automóviles, tanto de carreras como de uso diario. En la ilustración 3 puede observarse una de estas aplicaciones, realizada por la Universidad Tecnológica de Stralsund, Alemania.



Ilustración 3. Coche de carreras con elemento protector realizado en espuma de aluminio [LEF 2008]

Respecto a las estructuras porosas metálicas abiertas, su principal aplicación es la fabricación de baterías de NiMH y NiCd. Aunque están ampliamente extendidas, la aparición de las baterías de litio reducirá su uso. Otros usos extendidos para las estructuras abiertas son implantes biomédicos o catalizadores para automóviles.



## 1.2. Freeze-Casting

El método ‘Freeze-Casting’ o de solidificación direccional consiste en la solidificación de una suspensión líquida, la sublimación del disolvente de dicha suspensión y la sinterización de la muestra para densificar y dotar de consistencia a la misma. El resultado es una estructura porosa donde los poros reproducen la forma de los cristales sublimados. La técnica es versátil, permitiendo la modificación de las características de la suspensión o el proceso de solidificación. Esta versatilidad conlleva una amplia gama de aplicaciones posibles para esta técnica.

### 1.2.1. Proceso

El proceso de solidificación direccional puede dividirse en cuatro etapas principales: preparación de la solución, solidificación, sublimación y sinterización. En la ilustración 4 pueden observarse dichas etapas de forma esquemática sobre un diagrama p-T en el que también se diferencian los estados en los que ocurre cada etapa.

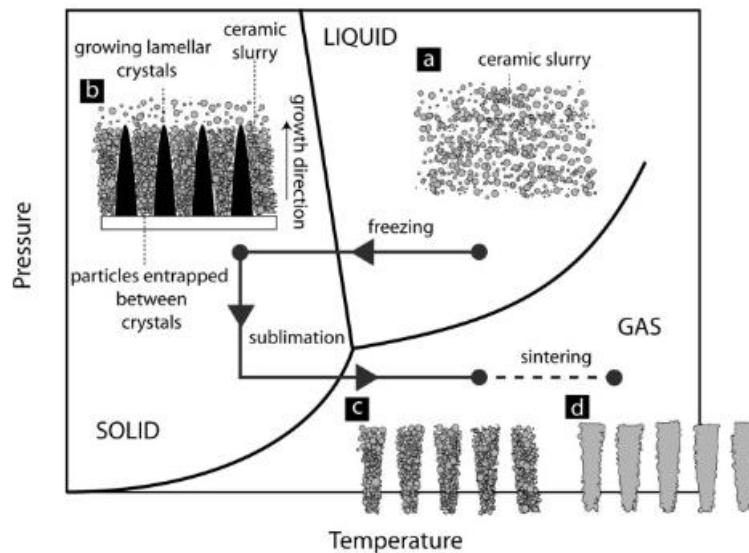


Ilustración 4. Fases del proceso de ‘Freeze-Casting’ [DEV 2008]

Utilizando la técnica ‘Freeze-Casting’ se consigue una pieza con una porosidad específica controlando el crecimiento de las dendritas. Existen dos formas de realizar ‘Freeze-Casting’: proceso isótropo (homogéneo) o anisótropo (direccional). En el proceso isótropo se controlan las condiciones de solidificación, buscando mantener un valor uniforme de la temperatura y que el frente de solidificación sea continuo, siendo esencial escoger un tamaño de las partículas adecuado para que sean empujadas por el frente de solidificación. En cambio, en el proceso anisótropo se utiliza normalmente un gradiente de temperatura, consiguiendo muestras con una dirección de crecimiento definida. El proceso isótropo proporciona una microestructura homogénea, con poros interconectados, y el anisótropo una microestructura variable, con un gradiente de porosidad. En la ilustración 5 se muestra un esquema de ambos procesos, y en la ilustración 6 una representación de los distintos pasos en la formación de la microestructura de una muestra en un proceso de ‘Freeze-Casting’ homogéneo, pudiendo observar el correspondiente al proceso anisótropo en la ilustración 7.

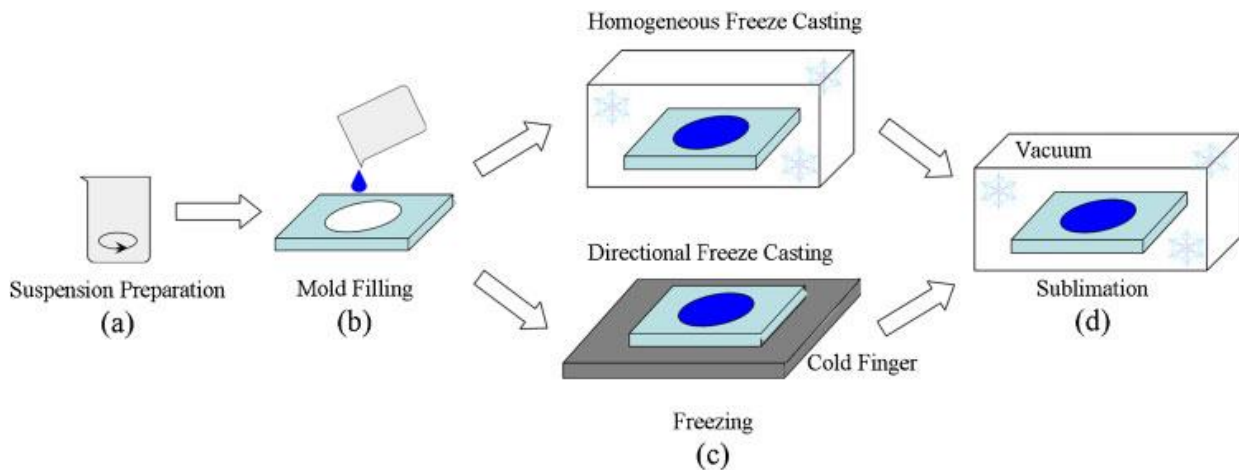


Ilustración 5. Esquema de los procesos isotrópico y anisótropo [LI 2012]

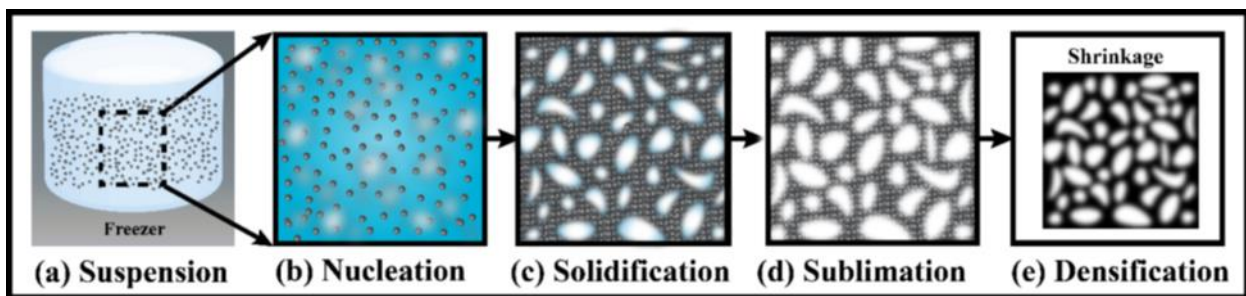


Ilustración 6. Representación de las fases de la microestructura de la muestra en un proceso isotrópico [DUN 2018]

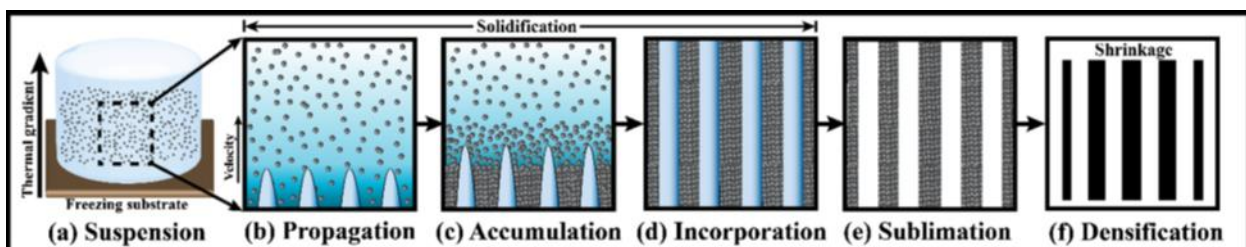


Ilustración 7. Representación de las fases de la microestructura de la muestra en un proceso anisótropo [DUN 2018]

### 1.2.1.1. Preparación de la suspensión

Es necesario que el polvo del material deseado esté suficientemente disperso en el líquido vehicular, y que la mezcla sea homogénea, para lo que suele utilizarse dispersante y plastificante. Para que la muestra esté compactada una vez sublimado el líquido vehicular, se añade aglutinante. Como líquido vehicular puede seleccionarse agua, siendo el más utilizado en los primeros años de esta técnica, aunque actualmente se utilizan más otros materiales como canfeno o terbutanol. La selección del líquido vehicular depende de elecciones tales como la temperatura de solidificación, viscosidad o condiciones de sublimación.

El volumen de partículas sólidas a utilizar es variable, aunque suelen ser proporciones moderadas, situándose en porcentajes del 10-40% de volumen total de la muestra. [DEV 2006] [DEV 2007] [DEV 2008]

Respecto a la temperatura de mezcla, es necesario que el líquido vehicular se encuentre en estado líquido. En

caso de disoluciones acuosas se realiza a temperatura ambiente, mientras que si se utiliza canfeno es necesario realizarlo a 60 °C para una correcta suspensión, siendo de 8 °C si se utiliza terbutanol como líquido vehicular.

La inclusión de un aglutinante también induce modificaciones de viscosidad, tensión superficial o las condiciones de solidificación. Alguno de ellos, como el poliestireno (PS), controla los poros de la estructura cuando el líquido vehicular es canfeno, porque induce térmicamente la separación de fases, y ayuda a mejorar el proceso de alineamiento de poros. Pueden observarse imágenes microscópicas donde se aprecian ambos sucesos en las ilustraciones 8A y 8B respectivamente.

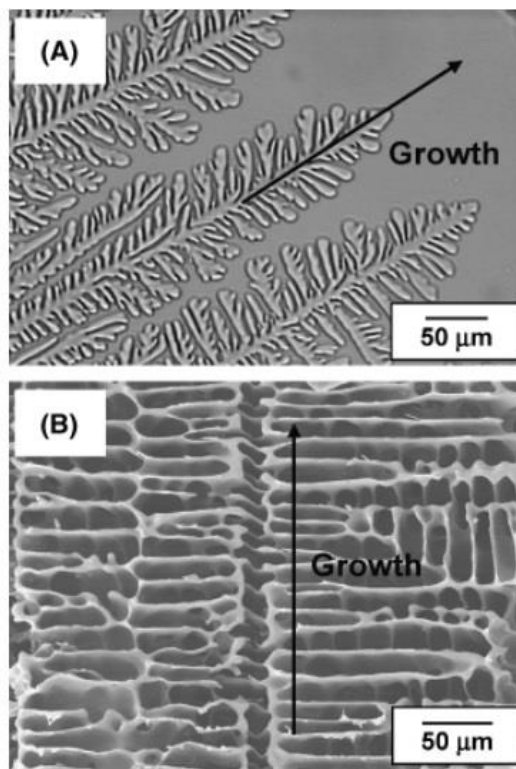


Ilustración 8. Imágenes de microscopio en las que se aprecia el efecto del PS en la microestructura de la muestra, apreciándose el cambio de fases (8A) y el alineamiento de los poros (8B) [KOH 2006]

### 1.2.1.2. Solidificación

Está considerada la etapa crítica del proceso, dado que es en este momento donde se determinan las propiedades de la estructura final y la porosidad de esta. Las condiciones de enfriamiento de la muestra son determinantes en las características finales de la muestra. Este aspecto se desarrollará más adelante.

En esta fase, el disolvente comienza a solidificar, formándose las dendritas, que empujan a las partículas sólidas hacia los huecos que dejan los cristales sólidos. El frente de solidificación va concentrando las partículas sólidas formando la red porosa.

La solidificación suele realizarse en un molde diseñado para que se favorezca la solidificación direccional de la muestra. Es una fase en la que es posible realizar modificaciones en numerosos aspectos, los cuales afectan a la nucleación y crecimiento de los poros o la interacción entre el frente de solidificación y las partículas.

El medio vehicular es esencial en esta fase, pues determina la temperatura a la que ocurre la solidificación. En disoluciones acuosas, la solidificación ocurre a una temperatura aproximada de -15 °C, situándose sin embargo aproximadamente entre 44-48 °C en el caso de utilizar canfeno.

Se produce un cambio de volumen de la muestra, reduciéndose aproximadamente el 3% en caso de utilizar canfeno y expandiéndose un 9% si se escoge agua como líquido vehicular.

### 1.2.1.3. Sublimación

Tras completarse el proceso de solidificación, la muestra se somete normalmente a condiciones de baja temperatura y presión para que el disolvente se sublime, creándose la porosidad en los lugares donde estaba cristalizado. El resultado es una muestra que experimentalmente se denomina en verde, siendo necesario dotarla de mayor resistencia mediante algún proceso de compactación y densificación de las partículas.

El líquido vehicular influye definitivamente en las condiciones exactas a las que se lleva a cabo esta fase. Así, si es canfeno la sublimación puede realizarse a condiciones ambiente, sin necesidad de utilizar ningún equipo extra. Por el contrario, si es agua es necesario el uso de una liofilizadora que favorece las condiciones de sublimación necesarias.

El tamaño de la muestra en verde influye en el tiempo necesario para completar esta fase. También, si la muestra es de gran tamaño, es necesario tomar precauciones ya que existe la posibilidad de aparición de distorsiones o grietas en la muestra.

### 1.2.1.4. Sinterización

Una vez se haya sublimado el disolvente, se aplica a la muestra en verde un proceso de sinterización. En caso de haber incluido en la disolución agentes dispersantes o aglutinantes es necesario aplicar un tratamiento térmico para quemar los compuestos orgánicos, previo a la sinterización propiamente dicha.

Mientras que la microporosidad de la pieza es susceptible de cambios, la macroporosidad de ésta se mantendrá. En caso de utilizar canfeno, éste solidifica formando dendritas con una dirección principal y ramificaciones secundarias, pudiendo ser eliminadas estas últimas durante la sinterización debido a su menor tamaño y resistencia.

También se produce una compactación de la estructura de la pieza en esta fase.

## 1.2.2. Resultado final

### 1.2.2.1. Formación de la estructura. Interacción frente de solidificación-partículas

Para que se forme una pieza porosa deben cumplirse dos condiciones: que las partículas sólidas sean empujadas por el frente de solidificación, compactándose entre los cristales en formación; y que la interfaz del frente de solidificación no tenga forma planar.

Para que una partícula sólida sea rechazada por el frente de solidificación debe producir un incremento de energía respecto a la que tendría si se produjese su absorción. Este requisito se define según la ecuación (1):

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{lp} + \sigma_{sl}) \quad (1)$$

Donde  $\sigma_{sp}$  es la energía superficial libre entre las partículas y el frente de solidificación,  $\sigma_{lp}$  la energía libre asociada al líquido-partícula y  $\sigma_{sl}$  la de sólido-líquido.

Para que se produzca el rechazo deberá cumplirse  $\Delta\sigma > 0$ .

En caso de producirse, se crea una capa líquida entre el frente de solidificación y la partícula. El espesor de esta capa es inversamente proporcional a la velocidad del frente, existiendo un valor crítico que produce un espesor insuficiente como para que se mantenga el flujo de moléculas y continúe creciendo el cristal.

Respecto a la morfología de la interfaz del frente de solidificación, si el frente fuese plano una vez completada la solidificación todas las partículas se encontrarían en la mitad superior de la muestra. Esto no es deseable para obtener estructuras porosas, que requieren una redistribución de las partículas para su compactación y atrapamiento por el frente.

En el instante inicial la morfología del frente es planar, debiendo cambiar durante el proceso a una morfología

irregular. Esta transición puede desencadenarse por varios motivos. En la ilustración 9 puede observarse este fenómeno. De ellos cabe destacar el método ‘Mullins-Sekerka’, referente a la inestabilidad termodinámica en la interfase. Esta inestabilidad se basa en efectos de superenfriamiento. Otro mecanismo es el relativo a la presencia de partículas, debiéndose la inestabilidad al gradiente de temperatura existente entre la superficie de la partícula y el líquido tras ella. [MUL 1962] [HAD 1998] [HAD 2004]

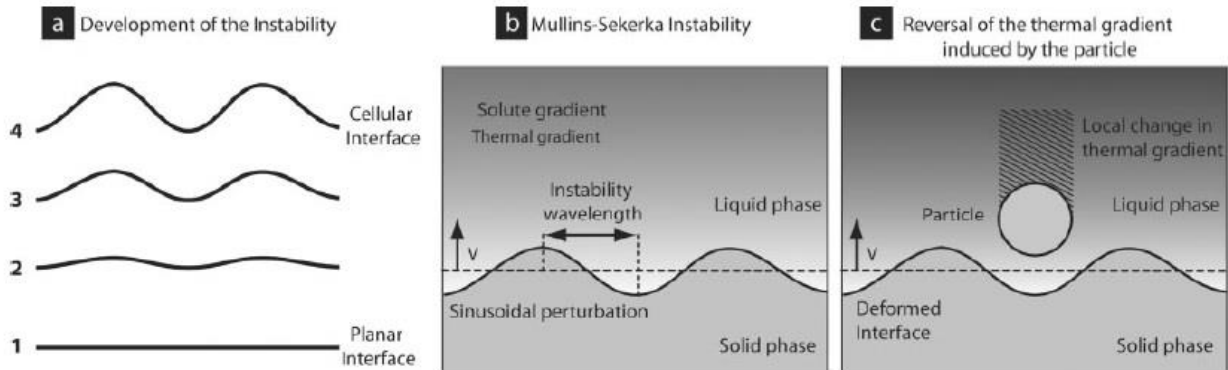


Ilustración 9. Inestabilidad líquido-sólido y mecanismos posibles de ello [DEV 2008]

### 1.2.2.2. Propiedades de la estructura

La porosidad resultante en la pieza final es una réplica de los cristales de disolvente solidificado antes de sublimarse. La morfología de los poros resultantes está fuertemente influida por el disolvente escogido como líquido vehicular, la preparación de la disolución y en las condiciones en las que ésta solidifica. En la ilustración 10 es posible observar distintas microestructuras obtenidas, correspondiéndose la ilustración 10.a a alúmina-hipoeutético camphor/naphthalene, la 10.b a alúmina-agua, la 10.c a carburo de silicio con policarboxilato-canfeno y la ilustración 10.d a alúmina-canfeno.

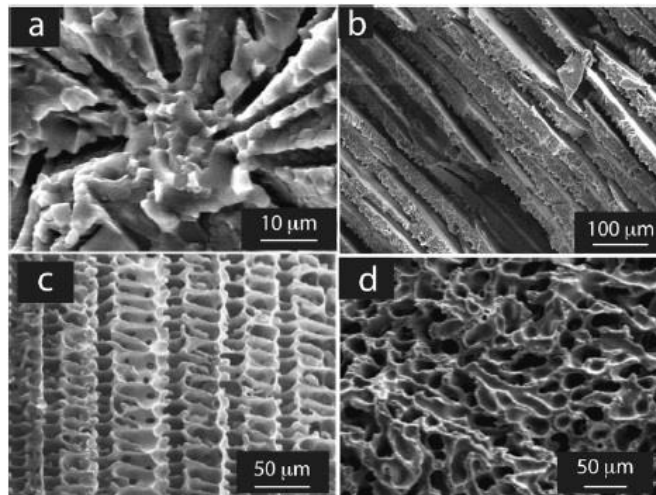


Ilustración 10. Distintas microestructuras obtenidas para diferentes disoluciones. [DEV 2008]

Si se selecciona agua como disolvente, se obtiene una microestructura laminar. La morfología de los poros corresponde a la cristalografía básica, siendo el frente de solidificación el del hielo. En la ilustración 11 puede observarse dicha estructura cristalina (11.a), así como la morfología de crecimiento de cristales (11.b) y la estructura final obtenida (11.c). En ella, puede observarse que el crecimiento del frente es muy rápido en la dirección del eje a, mientras que en la dirección del eje c (espesor) es mucho menos acusado, del orden de 100-1000 veces más lento. El proceso de solidificación es más probable que se lleve a cabo en cristales cuyo eje c sea perpendicular al gradiente térmico, pudiendo producirse el crecimiento en las direcciones a o b.

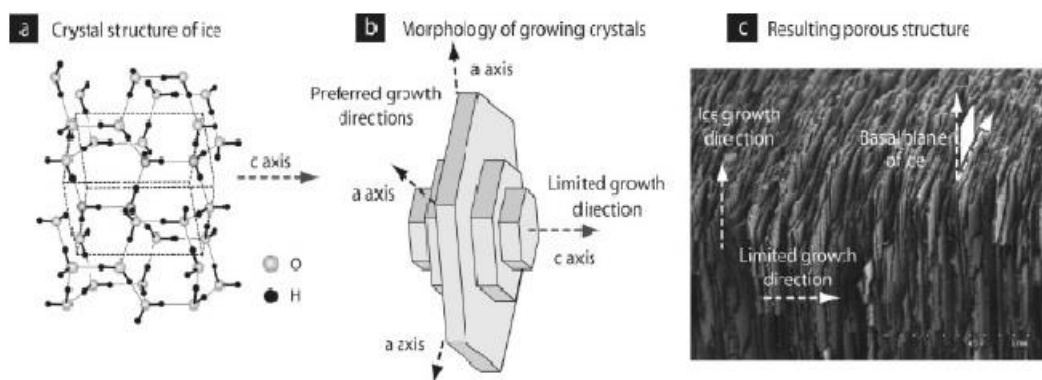


Ilustración 11. Estructura cristalina del hielo y morfología del frente de crecimiento [DEV 2008]

La solidificación del canfeno se da formando dendritas con formas muy definidas, existiendo una dirección principal y ramificaciones secundarias. En caso de utilizar terbutanol la solidificación se produce con dendritas de forma prismática. En la ilustración 12 pueden observarse la forma de las dendritas de canfeno al solidificar.

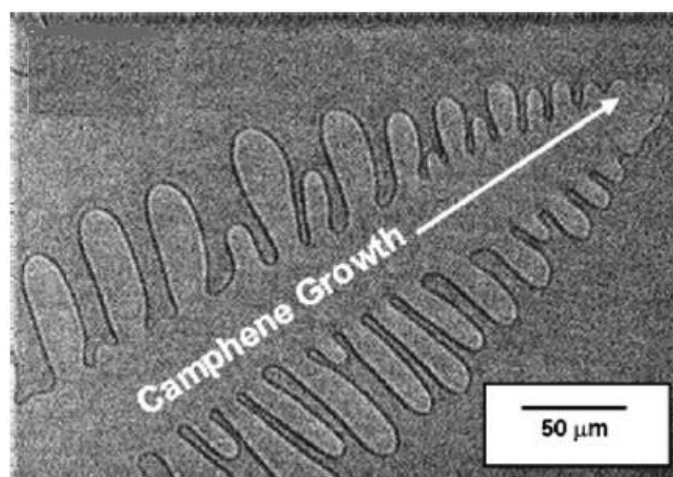


Ilustración 12. Dendritas de canfeno solidificado [DEV 2008]

Los canales de crecimiento de los poros pueden orientarse influidas por las condiciones de solidificación. Es común colocar la muestra sobre una superficie a menor temperatura, influyendo en el crecimiento del disolvente para que se realice verticalmente en consonancia con el gradiente térmico. Esta no es la única dirección de solidificación que puede imponerse, siendo posible definir otros modos de solidificación diferentes al vertical.

### 1.2.3. Influencia del proceso sobre la estructura final

#### 1.2.3.1. Disolvente

El disolvente escogido como líquido vehicular es un elemento clave en el proceso, siendo definitorio en las condiciones de fabricación y las características finales obtenidas. En un primer momento se comenzó seleccionando el agua, pero tras diversos experimentos hoy en día se han podido desarrollar posibles alternativas a esta, seleccionando una u otra según el resultado deseado. Entre las distintas características que definen la elección de uno u otro disolvente, cabe destacar la temperatura de solidificación, viscosidad en estado líquido, el cambio de volumen que se producirá en el momento de la solidificación, la presión de vapor necesaria en la fase de sublimación y su coste. En la ilustración 13 se detallan las características de diferentes líquidos vehiculares, incluyendo los tres nombrados y más comunes: agua, canfeno y terbutanol.

Solvent	Water	Camphene	Naphthalene-Camphor	Tert-butyl alcohol
Solidification temperature	0°C or lower, depending on slurry composition	44-48 °C	Naphthalene: 80 °C Camphor: 180 °C Eutectic: 31 °C	25.3 °C 8 °C for the slurry
Typical slurry preparation temperature	RT	60 °C	60 °C	RT
Viscosity	1.78 mPa.s at 0°C	1.4 mPa.s at 47 °C	Naphthalene: 0.91 mPa.s at 80 °C Camphor: 0.63 mPa.s at 180 °C	
Volume change associated to solidification	9%	-3.1%	Negative. Depends on the composition.	2%
Vapor pressure in solid state	0,1 kPa at -20 °C	2 kPa at 55 °C	Naphthalene: 0,13 kPa at 52 °C Camphor: 0,13 kPa at 41 °C	6.4 kPa at 40 °C
Usual sublimation conditions	Freeze-dryer, trap at -50 °C or -85 °C	Room temperature and atmospheric pressure	Room temperature and atmospheric pressure	85 °C, atmospheric pressure
Pores morphology	Lamellar channels	Dendritic channels	Dendritic channels or dense, depending on the composition	Prismatic channels
Environmental friendliness (Hazard Codes)	-	Highly flammable (F)	Highly flammable (F), harmful (Xn), dangerous for the environment (N)	Highly flammable (F), harmful (Xn)
Price	-	100€/kg	40€/kg	300€/kg
Comments	Very strong anisotropy of surface tension, leading to the formation of lamellar ice crystals		Inhibition of particles rejection with the eutectic composition (no residual porosity)	Freeze-gelcasting with acrylamide. High strength of green body.

Ilustración 13. Características de distintos disolventes [DEV 2008]

### 1.2.3.2. Partículas sólidas

En este caso, la característica influyente en el resultado final es el tamaño de las partículas sólidas que forman el polvo que se incluye en la suspensión. Es necesario que el tamaño sea menor a la longitud de onda de la estructura deseada, ya que si se alcanza un tamaño de partícula del orden de los espacios interdendríticos se perderá la homogeneidad de la estructura porosa resultante. En la ilustración 14 puede observarse la influencia del tamaño de partícula en la morfología de poro resultante, incluyendo el caso en los que el tamaño alcanza el orden de los espacios interdendríticos y otro en que no lo alcanza. La velocidad crítica antes mencionada para que las partículas sean atrapadas por el frente de solidificación es inversamente proporcional al tamaño de éstas.

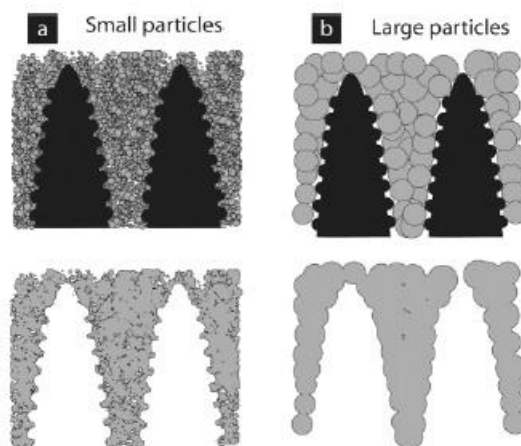


Ilustración 14. Influencia del tamaño de partícula en la estructura final [DEV 2008]

La homogeneidad de la estructura final también depende en gran medida de la distribución del tamaño de las partículas, siendo necesario que éste sea uniforme. Esta pérdida de homogeneidad se acentúa si existen

partículas excesivamente grandes en relación con el resto de las que componen el polvo.

Así mismo, es necesario utilizar una cantidad de polvo adecuada para que se obtenga una estructura final exitosa. Existe un límite del 40% en peso de polvo, por debajo del cual se complicaría significativamente la obtención de una pieza en caso de no hacer uso de un aglutinante. De igual forma se llegó a un límite superior en el cual se perdía la estructura laminar y la interconexión de los poros. [DEV 2007]

### 1.2.3.3. Preparación de la suspensión

El principal aspecto que modifica la estructura final es el volumen ocupado por el disolvente, que afecta a la porosidad final de la muestra. Esto es debido a que los poros reproducirán la forma de los cristales de disolvente sublimados. En la ilustración 15 se puede observar esta relación para distintas partículas utilizadas.

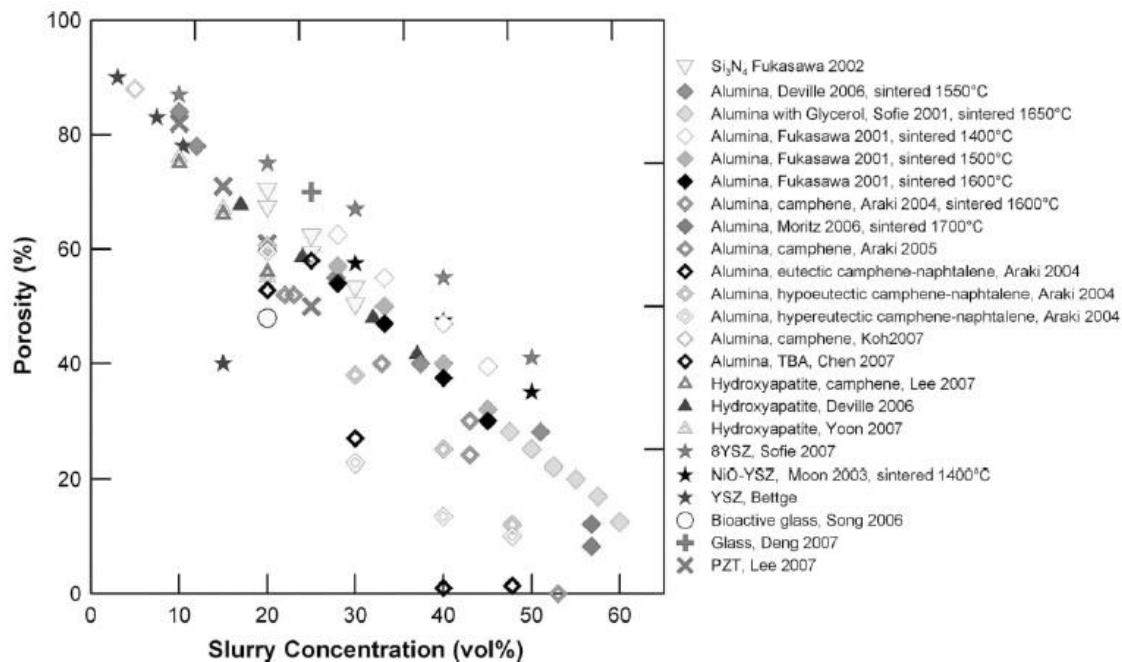


Ilustración 15. Relación entre porosidad y volumen de líquido [DEV 2008]

Así mismo, tal y como se ha mencionado antes, la disolución puede ser modificada mediante aditivos como aglutinantes o dispersantes, que afectan a la tensión superficial o viscosidad. Así, estos aditivos modifican la morfología de la porosidad o la interacción entre las partículas y el frente de solidificación.

### 1.2.3.4. Condiciones de solidificación

Un primer aspecto que considerar es la inclusión de un gradiente térmico, puesto que en caso de no hacerlo los cristales crecerán sin una dirección determinada, resultando en una porosidad con orientación aleatoria. En caso de aplicar el gradiente de temperaturas los cristales crecen en consonancia con la dirección impuesta por dicho gradiente. Si se controla de forma adecuada el campo de temperaturas, los cristales solidificarán formando canales susceptibles de recorrer toda la pieza. En la ilustración 16 puede observarse un esquema del proceso de solidificación, en el caso de una disolución acuosa.



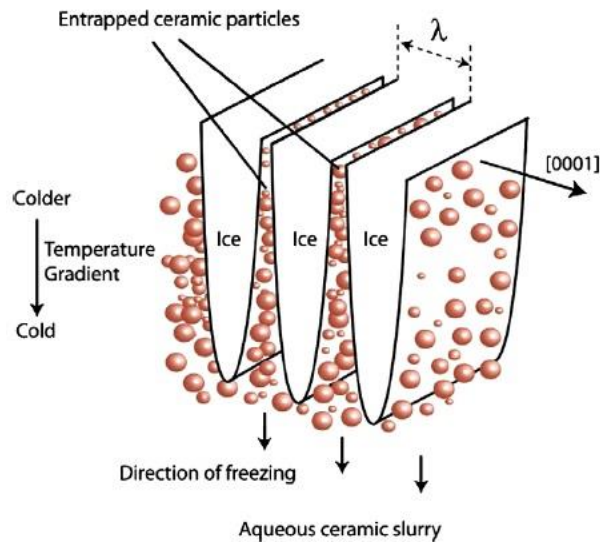


Ilustración 16. Representación de la formación de cristales durante el proceso de 'Freeze-Casting' [DEV 2007]

Así mismo, la cinética de la solidificación influye significativamente en la estructura final obtenida. Al aumentar la velocidad del frente de solidificación, lo hará también la anchura de los canales formados por los poros, que reducen su espesor. A un mayor gradiente térmico aplicado, mayor será la velocidad del frente de solidificación, y menor la longitud de onda, resultando en espesores de las paredes menores. Es posible establecer una relación empírica entre la longitud de onda y la velocidad del frente de solidificación en la dirección del gradiente de temperaturas aplicado:

$$\lambda = A * v^{-n} \quad (2)$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda, y  $v$  la velocidad del frente de solidificación, determinándose las constantes  $A$  y  $n$  según el líquido vehicular escogido. Existe un límite para la velocidad del frente, la velocidad crítica antes descrita.

## 1.3. Estado del arte de 'Freeze-Casting'

### 1.3.1. Evolución histórica

El proceso de solidificación direccional comienza a estudiarse en 1908, cuando Lottermoser, Bobertag et al. se interesan en la solidificación o congelación de suspensiones. Lottermoser fue el primero que estudió la formación de materiales con estructura de tipo sándwich por congelación [LOT 1908], mientras que Bobertag llegaba a la conclusión de que los cambios estructurales sobre el material congelado se producían debido a las fuerzas generadas por el proceso de expansión de los cristales de hielo. [BOB 1908]

Más de 50 años después, en 1954, cuando aparece el primer artículo publicado sobre el método de solidificación direccional, realizado por Maxwell et al. [MAX 1954]. En él, se describe el método tal y como se conoce en la actualidad, consistiendo en la preparación de una suspensión fluida con aglutinante en pequeña cantidad. La mezcla se vertía en un molde y se congelaba, procediendo a la sublimación del líquido congelado y la sinterización de la muestra. Este estudio arrojó como conclusión que el método tenía una gran aplicabilidad, proponiendo posibles mejoras a realizar en el proceso tales como:

- Moldeo de muestras con poca fluidez
- Distorsiones o grietas que aparecían durante el secado
- Desmoldado de la muestra congelada
- Selección del líquido vehicular adecuado

De nuevo hubo de pasar un período de tiempo considerable hasta que se produjo un nuevo cambio considerable. Tong et al. [TON 1984] estudiaron el proceso de solidificación direccional, utilizando una solución acuosa de agar. Estudiaron el espacio que ocupaba el agar vitrificado, y el efecto que la solidificación tenía sobre las partículas de agar.

Se observó que al fundirse el hielo las partículas habían generado una matriz continua de agar, ocupando dicha matriz la misma posición que los límites de grano de los cristales de hielo. Otra conclusión a la que se llegó fue que existe una relación entre la velocidad de solidificación y el tamaño de los cristales, controlada por la transferencia de masa en el límite de solidificación.

En 1985, Tong junto con Gryte [TON 1985] llevaron a cabo un estudio cuyo fin era predecir el tamaño que alcanzarían los cristales de hielo tras solidificar una solución acuosa de agar. Se observó como descendiendo la velocidad de solidificación el tamaño de los canales aumentaba.

Se produjo un vacío de publicaciones en los años siguientes, no siendo hasta el comienzo del presente siglo que de nuevo se comenzó a investigar de manera más profusa en el proceso de 'Freeze-Casting'. De hecho, y según el estudio de Deville [DEV 2008], en los primeros 7 años del siglo (2000-2007) se produjo un aumento de las publicaciones sobre solidificación direccional para materiales cerámicos tal que se multiplicaron por 3.

En 2001, Sofie y Dogan [SOF 2001] publicaron un estudio sobre la obtención de estructuras porosas tomando como base partículas de alúmina disueltas en agua. Utilizaron una proporción de partículas elevadas, superior al 60%. Así mismo, también añadieron glicerol como aglutinante y polimetacrilato de amonio como dispersante en la suspensión. El glicerol tenía como objetivo la eliminación de los efectos de expansión térmica, así como evitar el rechazo de las partículas por el agua durante la solidificación. De igual manera, reducía la viscosidad de la suspensión un 40% aproximadamente, permitiendo el vertido sobre el molde de la mezcla a pesar del alto porcentaje de partículas sólidas. El uso de dispersante buscaba estabilizar el compuesto durante la suspensión.

En 2002, Fukusawa et al. [FUK 2002] realizaron un estudio similar, pero utilizando nitruro de silicio en vez de alúmina. Se obtuvo una estructura con canales macroscópicos alineados, observándose que el crecimiento del grano se mejoraba en caso de aumento de la temperatura de sinterización. En la ilustración 17 es posible observar la microestructura de las muestras, alrededor de los poros (17.a) y de la matriz de  $Si_3N_4$  (17.b).

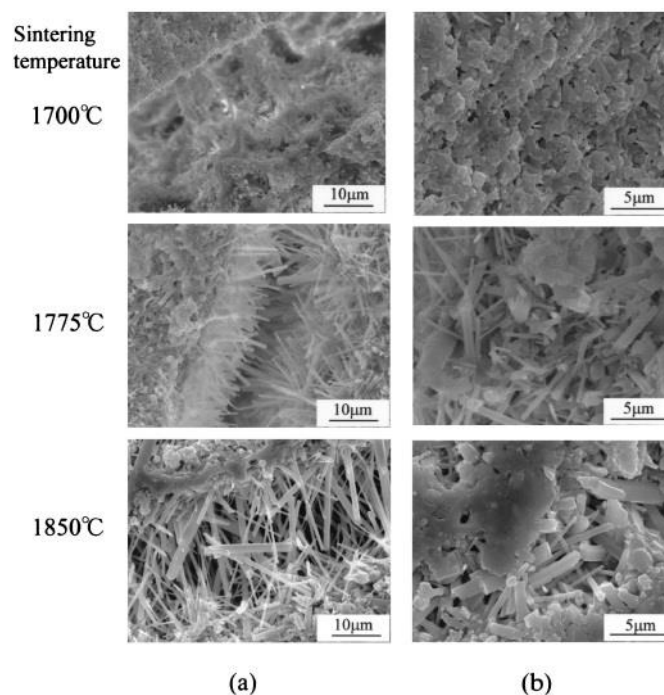


Ilustración 17. Microestructura de las muestras alrededor de los poros y la matriz de  $Si_3N_4$  [FUK 2002]

En 2004, Araki y Halloran [ARA 2004] modificaron el líquido vehicular, seleccionando naftaleno-alcanfor para este propósito. La estructura se formaba a una temperatura de 31°C.

También en 2004, Mukai et al. [MUK 2004] utilizaron un compuesto de alúmina y agua para obtener una microestructura de celdas desarrollando una estructura de macroporos ordenados en la solidificación.

En 2005, Araki et al. [ARA 2005] introdujeron por primera vez el canfeno como líquido vehicular, en una suspensión con partículas de alúmina. El canfeno posee dos características que lo hacían propicio para el método de 'Freeze-Casting':

-Sublimación en condiciones de temperatura y presión ambiente

-Solidificación en forma de dendritas

En la ilustración 18 se puede apreciar esta solidificación dendrítica.

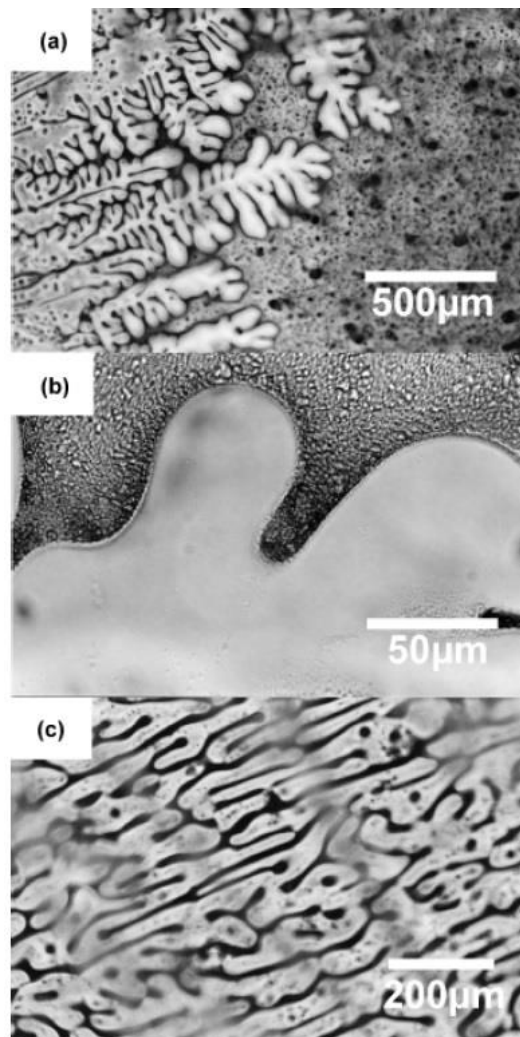


Ilustración 18. Estructura microscópica dendrítica del canfeno solidificado [ARA 2005]

El canfeno se instauró tras este experimento como líquido vehicular en multitud de experimentos posteriores.

En 2006, Koh et al. [KOH 2006] incluyeron el poliestireno como aglutinante, en suspensiones de partículas de alúmina y canfeno. Al añadir el poliestireno se consiguen piezas altamente porosas, al poderse utilizar una baja concentración de partículas sólidas. Además, se mantenía la estructura tras la sublimación sin que la muestra llegase a colapsar. Así mismo, el uso de poliestireno afecta a la morfología de los poros, ya que conforme aumenta su proporción, aumenta la direccionalidad, disminuyendo el espesor de las paredes, así como la interconectividad de los poros que también disminuyen. Este hecho puede apreciarse en la ilustración 19.

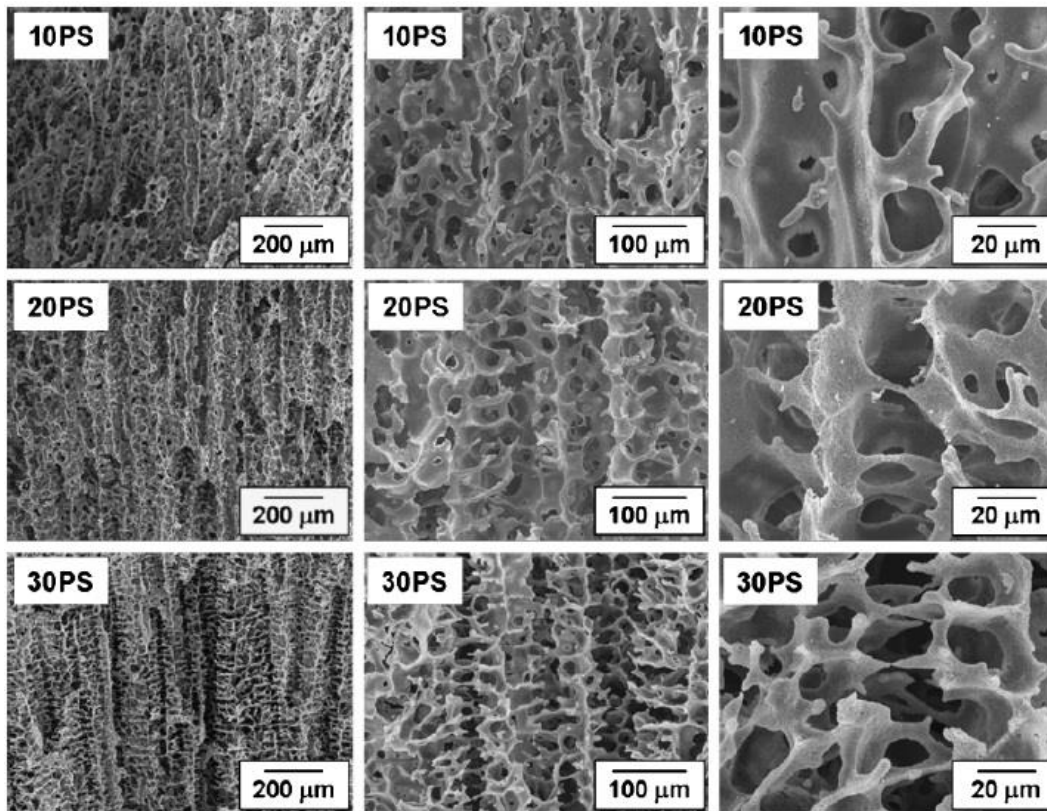


Ilustración 19. Efecto del poliestireno en la morfología de poro [KOH 2006]

En 2006 y 2007, Deville et al. [DEV 2006] [DEV 2006-2] [DEV 2007] se centraron en el estudio de la técnica de 'Freeze-Casting' sobre todo en materiales cerámicos. Como consecuencia de estos estudios se estableció la consecuencia de las condiciones de solidificación en la microestructura final para distintos valores de la composición de la mezcla.

En 2007, Yoon et al. [YOON 2007] realizaron estudios de solidificación direccional propagando la etapa de solidificación de forma acusada en el tiempo. Utilizaron soluciones de canfeno e hidroxiapatita, obteniendo canales de poro de gran tamaño. También determinaron que la velocidad de solidificación está controlada por la temperatura a la que sucede y el tiempo de solidificación. Al mantener la solidificación en el tiempo, obtuvieron unos canales de tamaño superior al esperado. En la ilustración 20 se pueden observar distintas microestructuras obtenidas, para distintas temperaturas de solidificación: 0°C (20.a), 20°C (20.b), 30°C (20.c) y 35°C (20.d).

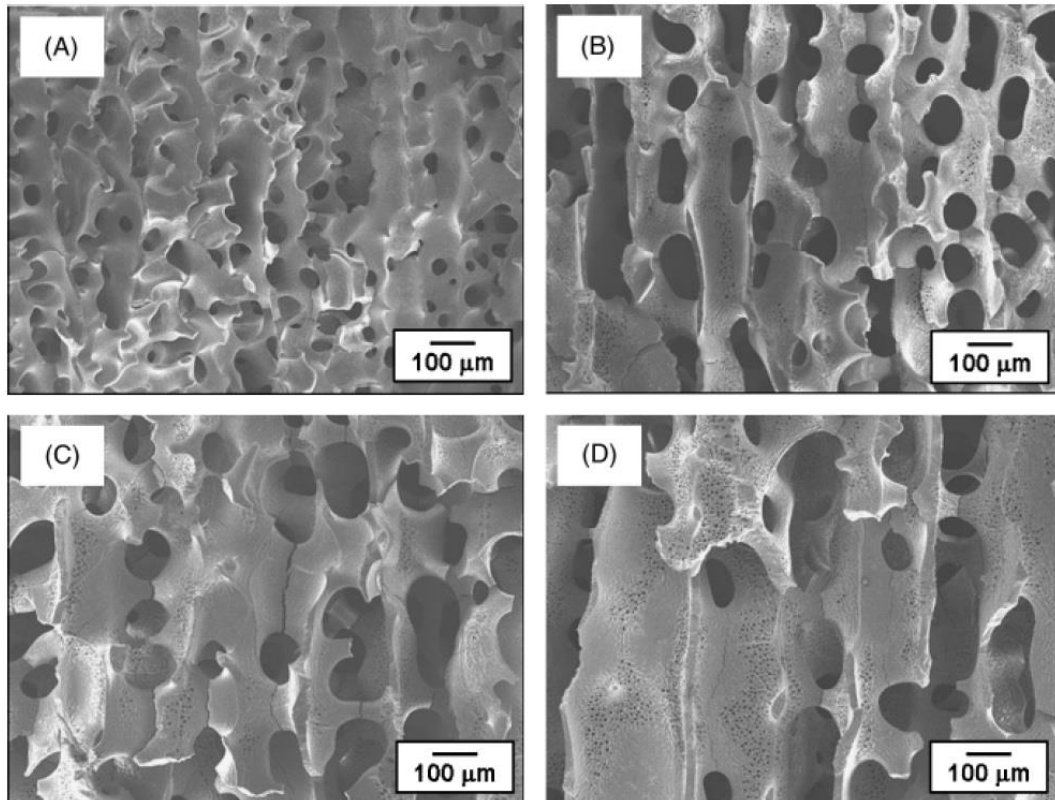


Ilustración 20. Microestructuras obtenidas para distintas temperaturas de solidificación [YOON 2007]

En la ilustración 21 puede observarse la relación entre el tiempo de solidificación y el tamaño final de poro, la cual pone de manifiesto la dependencia del tiempo sobre el tamaño final de poro.

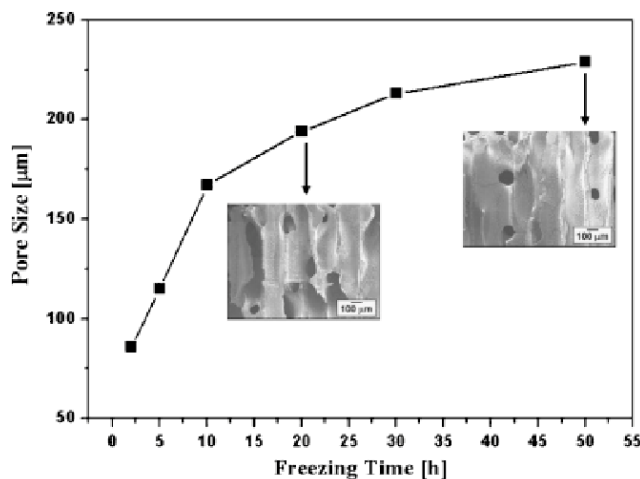


Ilustración 21. Variación del tamaño de poro respect al tiempo de solidificación. [YOON 2007]

Durante el año 2007, Chino y Dunand [CHI 2008] estudiaron la factibilidad de aplicar el método de 'Freeze-Casting' en partículas metálicas disueltas en agua. Utilizaron partículas de titanio, con una concentración del 44% en volumen, pero dos tamaños de partículas. Las partículas 'finas' tenían un tamaño medio menor de 45 micras, y las 'gruesas' un tamaño medio menor de 125 micras. Así se buscaba analizar el efecto del tamaño de partícula. Así mismo, se realizó adicionalmente una muestra con partículas finas a las que no se sometió a la solidificación, pasando el agua de líquido a vapor directamente. Se mantuvo una temperatura de 83 °C durante 20 horas.

El resultado arrojado por el estudio para las partículas finas fue que se formaban poros alargados y alineados

con la dirección de solidificación, con una porosidad de 57-67% con una distribución homogénea de los poros. Por otra parte, al utilizar partículas gruesas no existían canales de poros interconectados, alcanzando una porosidad que no llegó al 39%. Como explicación, se llegó a que durante el avance del frente de solidificación las dendritas atraparon las partículas sólidas en vez de rechazarlas y empujarlas a los espacios interdendríticos. En la ilustración 22 puede apreciarse la espuma producida para el caso en que se utilizaron partículas finas, en sus partes superior (22.a) e inferior (22.d).

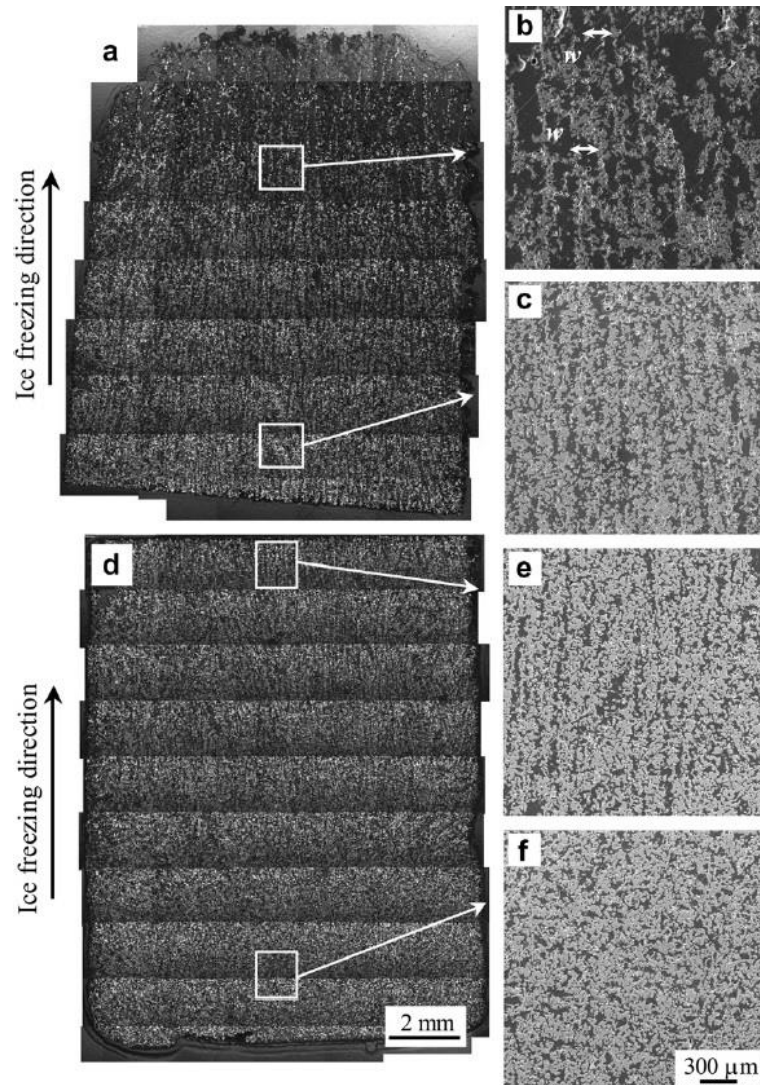


Ilustración 22. Sección de la espuma producida con solidificación direccional con partículas finas [CHI 2008]

Otro aspecto que se incluyó en este estudio fue la relación entre velocidad del frente de solidificación y la altura de la muestra obtenida. Se observó que este aspecto no dependía del tamaño de partículas. En torno a 12 mm se generaba el máximo de la velocidad, coincidiendo con el comienzo de la estructura dendrítica, reduciéndose la velocidad del frente de solidificación a partir de este punto debido a la variación de conductividad térmica del hielo, respecto a la base del molde por donde se transmitía el calor. El incremento de distancias entre paredes estuvo en consonancia con los estudios de Deville et al. en mezclas con alúmina [DEV 2006] [DEV 2007]. Así mismo, Miyawaki et al. [MIY 1985] [MIY 1992] demostraron que la velocidad del frente de solidificación es inversamente proporcional al tamaño de las dendritas de hielo.

Por otro lado, se comprobó que la velocidad crítica del frente de solidificación no era la misma para partículas gruesas y finas, alcanzándose un valor de la velocidad del frente de solidificación inferior a la crítica para partículas finas, y aproximadamente la crítica para partículas gruesas. Como consecuencia de este resultado, las partículas finas serían empujadas a los espacios interdendríticos con seguridad, mientras que para las gruesas existía la posibilidad de que fueran absorbidas por las dendritas, formando poros aislados.

La muestra a la que no se le realizó la solidificación arrojó una porosidad del 60%, que desembocó en la afirmación de que el cambio de volumen debido a la expansión del agua al solidificar no tenía un efecto significativo en la porosidad final. Se obtuvieron poros equiaxiales de aproximadamente 50 micras.

Al incluir partículas de titanio en la mezcla, es importante destacar que la cantidad de oxígeno presente puede provocar un comportamiento frágil de la pieza respecto a tensiones si en la muestra final está presente en una proporción mayor que el 0,8% en peso. Para evitar este comportamiento, se determinó la cantidad de oxígeno presente en el proceso, midiendo la cantidad presente al inicio y tras la sinterización. En el caso de partículas finas, al inicio había un 0,16% y al final del proceso un 0,24% lo que arrojaba una ganancia del 50%. Para las partículas gruesas, estaba presente un 3,4% de oxígeno al inicio, resultando un 3,8% tras la sinterización, con un aumento del 11%. Esta diferencia es explicable desde el punto de vista de que para las partículas finas la relación entre volumen y superficie era mucho mayor que para las partículas gruesas.

En 2008, Yook et al. [YOOK 2008] utilizaron el canfeno como líquido vehicular para partículas metálicas por primera vez. Se realizaron piezas de titanio poroso, como fuente de titanio se utilizó  $\text{TiH}_2$ , en distintas proporciones para estudiar la influencia de la composición final y su comportamiento mecánico. Al incluirse el hidrógeno, en el proceso debe incluirse una fase en la que se produzca la liberación de éste.

La solidificación no se produjo de forma direccional, produciéndose poros que no resultaron ni alargados ni alineados. Como causa de este aspecto, cabe destacar que al realizarse el proceso a  $33^\circ\text{C}$ , temperatura próxima a la de solidificación, se produjo un sobrecrecimiento de las dendritas de canfeno, produciendo poros de gran tamaño. Este sobrecrecimiento se dio debido a la baja velocidad de solidificación, y la refundición de la muestra, tal y como se explicaba en el estudio de Yoon et al. [YOON 2007]. En la ilustración 23 pueden observarse imágenes microscópicas de los resultados obtenidos, con distintas concentraciones de  $\text{TiH}_2$ : 15% en volumen (23.a), 20% en volumen (23.b) y 25% en volumen (23.c). Puede apreciarse como, a medida que aumenta la cantidad de partículas sólidas presente, la porosidad va disminuyendo.

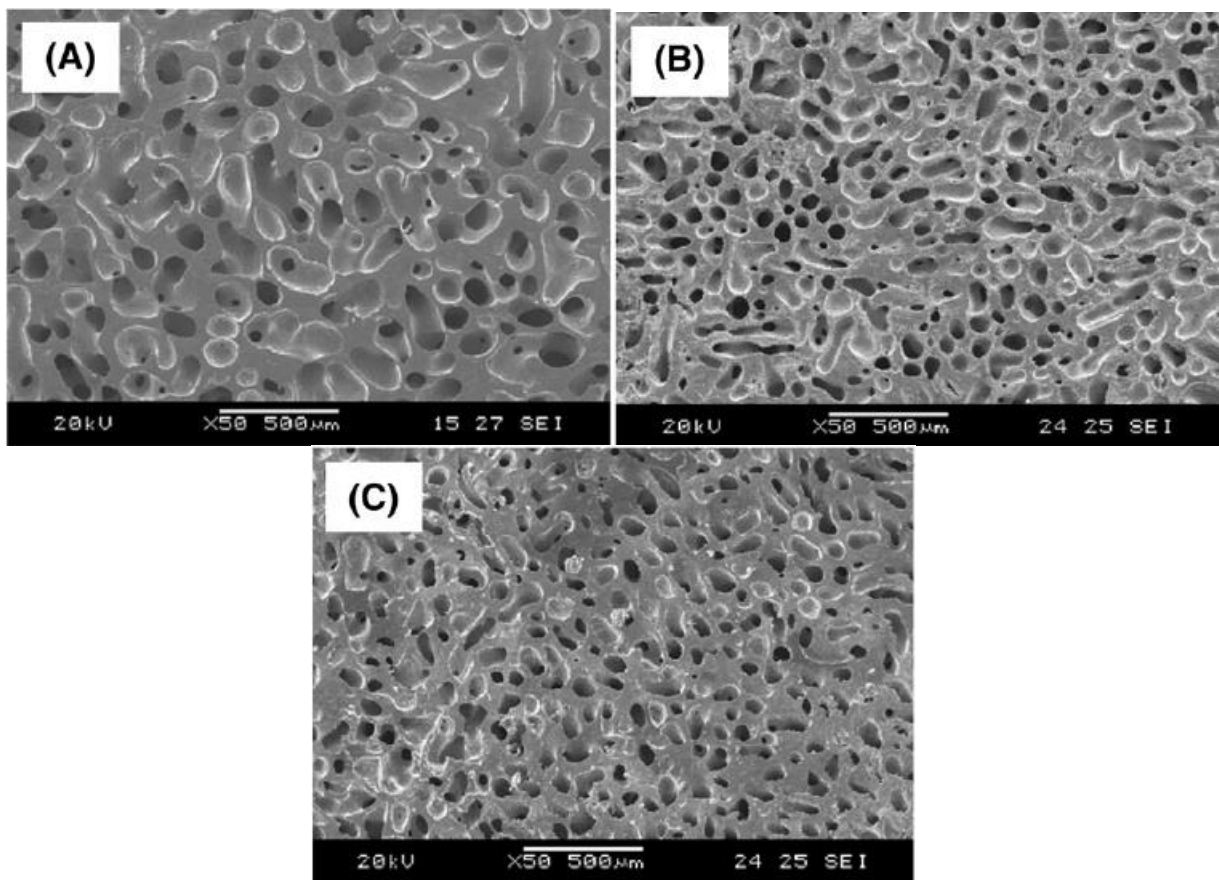


Ilustración 23. Imágenes microscópicas de espuma de titanio con diferentes composiciones [YOOK 2008]

La descomposición de  $TiH_2$  y eliminación del hidrógeno se realizó mediante un tratamiento térmico a  $400^\circ C$ , con otro posterior a  $1300^\circ C$  para dotar al titanio de consistencia. Las muestras resultantes arrojaron una porosidad de: 63% la muestra con un 15% de  $TiH_2$  en volumen; 56% la de un 20% de  $TiH_2$  en volumen; y 49% la de un 25% en volumen de  $TiH_2$ . Así mismo, no se creaban microporos ni se incorporaba oxígeno a las muestras, en discrepancia con lo que ocurría en las disoluciones acuosas.

En 2009, Dunand et al. [DUN 2009] desarrollaron un estudio de solidificación direccional en estructuras constituidas por espuma de titanio, empleando como líquido vehicular agua. De nuevo se utilizaron partículas consideradas ‘finas’ (tamaños menores de 10 micras) y ‘gruesas’ ( $< 20$  micras). Ambas muestras tenían una concentración del 22% de volumen de titanio.

Una vez realizadas la solidificación y sublimación, se generaban poros alargados y alineados con la dirección de solidificación. Para las muestras obtenidas con las partículas finas se observó que los poros eran más delgados que en el caso de utilizar el polvo grueso. Además, una sinterización incompleta produjo rugosidad en las paredes de titanio, así como una curvatura en las mismas. En la ilustración 26 puede observarse este fenómeno.

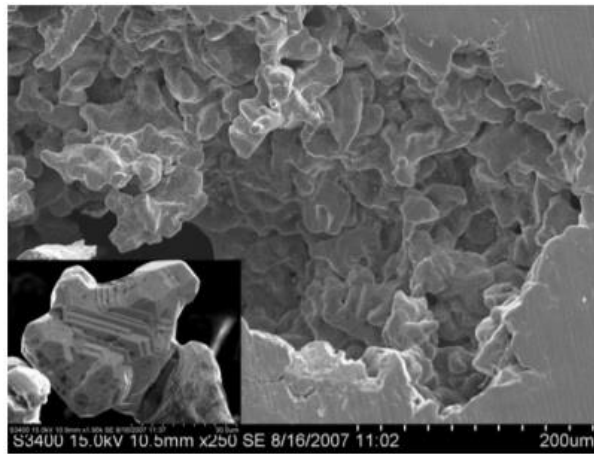


Ilustración 24. Microestructura rugosa de las paredes de titanio [DUN 2009]

Así mismo, se realizaron reconstrucciones de la estructura en 3D para ambos tamaños de partículas, que pueden observarse en la ilustración 25. Estas reconstrucciones se utilizaron para analizar la porosidad de las muestras, realizándose también mediante el método de Arquímedes. Mediante este último método se obtuvieron porosidades del  $44,6 \pm 0,6\%$  para las partículas gruesas y  $41,4 \pm 0,8\%$  para las finas. Con la reconstrucción 3D los resultados arrojados fueron una porosidad de 52% para las partículas finas y 63% para las gruesas.

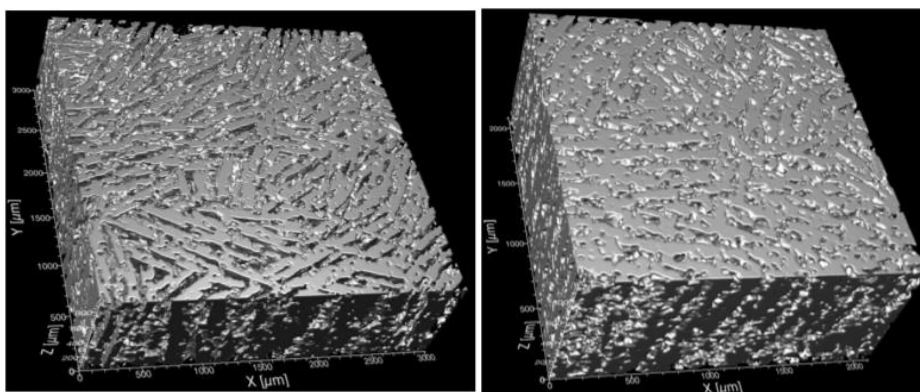


Ilustración 25. Representación 3D de las microestructuras de las muestras con partículas finas (i) y gruesas (d) [DUN 2009]



En 2009, Yook et al. [YOOK 2009] continuaron experimentando con la solidificación no direccional de disoluciones con  $TiH_2$  como fuente de titanio. También lo utilizó como fuente de titanio Jung et al. [JUN 2009], con muestras con 10, 25 y 40% de  $TiH_2$  en volumen, y canfeno como líquido vehicular. Se aplicó una temperatura de solidificación de  $42^\circ\text{C}$  durante períodos de tiempo variables de 1, 4 y 7 días. En este estudio también se aplicaron los tratamientos térmicos antes descritos para la separación y consolidación del titanio. En la ilustración 26 pueden apreciarse los resultados de las microestructuras, para las tres composiciones ((A) para 10%, (B) para 25% y (C) para 40%) y los tres períodos de tiempo considerados en el estudio.

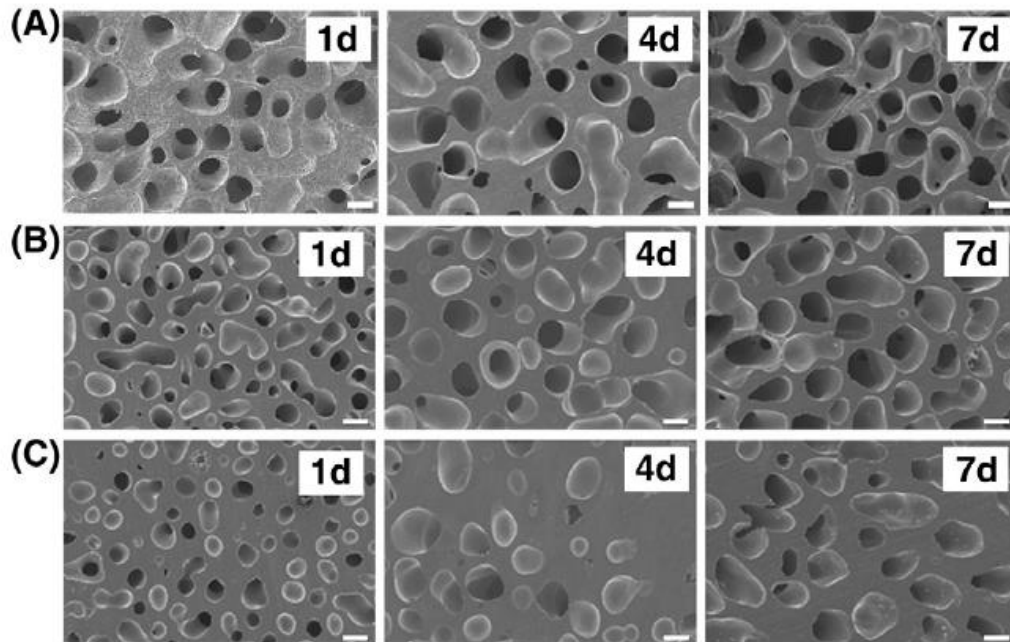


Ilustración 26. Imágenes microscópicas de las muestras producidas en un proceso de solidificación a  $42^\circ\text{C}$  durante 1, 4 y 7 días [JUN 2009]

La porosidad, como se vió en estudios anteriores, es variable con la concentración de partículas sólidas, obteniendo porosidades del 75% para la muestra con 10% en volumen de  $TiH_2$ , 53% para la de un 25% en volumen de  $TiH_2$  y 35% para la de un 40% en volumen de  $TiH_2$ . Tras estos valores obtenidos, desarrollaron una relación porosidad-proporción volumétrica inicial de  $TiH_2$ :

$$p = 88 - 1,3 * \Phi$$

siendo  $p$  la porosidad y  $\Phi$  la proporción inicial en volumen de  $TiH_2$ .

Respecto al tamaño de poro obtenido, éste es variable según el tiempo de solidificación y la concentración inicial de partículas sólidas. En el estudio se obtuvieron tamaños de poro de  $145 \pm 30 \mu\text{m}$  (10% vol. de  $TiH_2$ ),  $101 \pm 27 \mu\text{m}$  (25% vol. de  $TiH_2$ ) y  $56 \pm 18 \mu\text{m}$  (40% vol. de  $TiH_2$ ).

En fechas similares, Yook et al. [YOOK 2009] realizaron experimentos similares a los de [JUN 2009], pero únicamente utilizaron muestras con una concentración inicial del 10% en volumen de  $TiH_2$ . Aplicaron la misma temperatura de solidificación durante los mismos intervalos de tiempo, con los mismos tratamientos térmicos para la obtención y consolidación de titanio.

Los resultados de este estudio se mostraron en consonancia con los de [JUN 2009], con tamaños de poro obtenido de  $144 \pm 21 \mu\text{m}$  para el caso de 1 día, llegando hasta  $271 \pm 15 \mu\text{m}$  en el caso de 7 días. También se observó que la microporosidad disminuía conforme aumentaba el tiempo de solidificación.

Así mismo, se estudió el efecto del tiempo de solidificación en las propiedades de la muestra final, obteniendo una resistencia a compresión variable desde  $48 \pm 10 \text{ MPa}$  a  $110 \pm 17 \text{ MPa}$  para las muestras que solidificaron en un día y 7 días respectivamente.

En 2010, Li et al. [LI 2011] estudiaron la influencia del tiempo de sinterización y el tamaño del polvo en la

resistencia mecánica de las muestras y la forma final de los poros de éstas. Utilizaron muestras con 22% en volumen de Ti y 0,2% en peso de agar diluidos en agua. Para la solidificación direccional se utilizó una base de cobre, y en la sinterización se aplicaron rampas de temperatura de 5°C/min.

El polvo de titanio utilizado tuvo 3 tamaños, siempre inferior al estudio de [CHI 2008], así como en proporción de oxígeno. Las características de los distintos tipos de polvo eran:

-Polvo A: Tamaño de partículas <20 micras, concentración inicial de oxígeno de 0,69% en peso.

-Polvo B: Tamaño de partículas <20 micras, concentración inicial de oxígeno de 0,42% en peso.

-Polvo C: Tamaño de partículas <10 micras, concentración inicial de oxígeno de 0,68% en peso.

El estudio incluyó 3 tipos de experimentos:

-Experimento 1: Polvo A. El objetivo era comparar los resultados que se obtuvieran con los de [CHI 2008], teniendo en cuenta la distinta concentración de oxígeno entre estudios.

-Experimento 2: Fabricación de muestras con cada tipo de polvo, analizando la influencia del tamaño de partícula y el tiempo de sinterización.

-Experimento 3: Polvo B. Solidificación radial, estudio de la diversidad de poros que era posible obtener.

En las muestras obtenidas se observó la presencia de macroporos, resultantes de la formación dendrítica y su posterior sublimación. Así mismo se observó microporosidad, resultante de una sinterización incompleta.

Según se disminuyese el tamaño de polvo, las paredes de titanio obtenida eran cada vez más finas y densas para un mismo tiempo de sinterización. El tamaño de poro obtenido fue muy diverso, obteniendo como tamaño medio  $60 \pm 24 \mu\text{m}$ . El tamaño de poro obtenido aumentaba según aumentara la concentración inicial y disminuía la velocidad de solidificación.

En el tercer experimento donde se aplicó una solidificación direccional, se apreciaron poros alargados y orientados según la dirección de solidificación. Respecto a la porosidad, cabe destacar que se obtuvo porosidad abierta, dado que los macroporos formados por la sublimación no se cerraron durante la sinterización. Conforme aumentaba el tiempo de sinterización, la porosidad disminuía, obteniendo valores de  $37,4 \pm 0,9 \%$  para un ciclo de sinterización de 24 horas, hasta  $55,0 \pm 0,4 \%$  para 8 horas de sinterización.

Así mismo, se estudió la resistencia mecánica a compresión, con tres tipos de comportamiento para las 6 muestras resultando uno de ellos predominante. Este comportamiento mayoritario consistía en una región de carácter elástico hasta que se alcanza el límite elástico, y un descenso de las tensiones a partir de éste en un rango amplio de deformaciones.

En cambio, en la muestra B-8 no se produjo caída de tensiones alcanzándose la zona de tensiones de forma suave. La muestra A-8 se fracturó antes de la zona de densificación. Los dos comportamientos no mayoritarios se dieron en las muestras con mayor porosidad, con un valor del 52-53%.

En la ilustración 27 pueden apreciarse estos comportamientos.

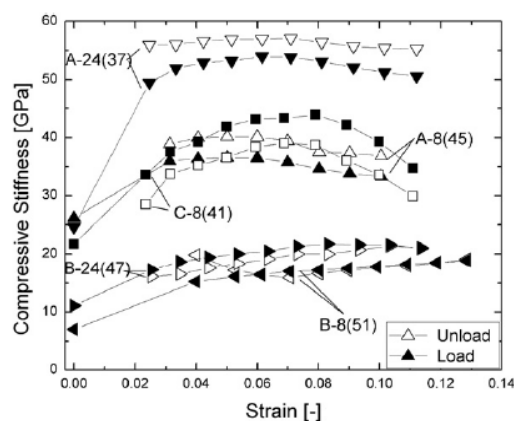


Ilustración 27. Curva rigidez a compresión-deformación para espumas de titanio para diferentes muestras [LI 2011]

En 2011, Lee et al. [LEE 2011] estudiaron la solidificación direccional a una muestra de  $WO_3$  con canfeno como líquido vehicular. Los poros obtenidos formaron canales alineados con la dirección de solidificación. Esto puede apreciarse en la ilustración 28.

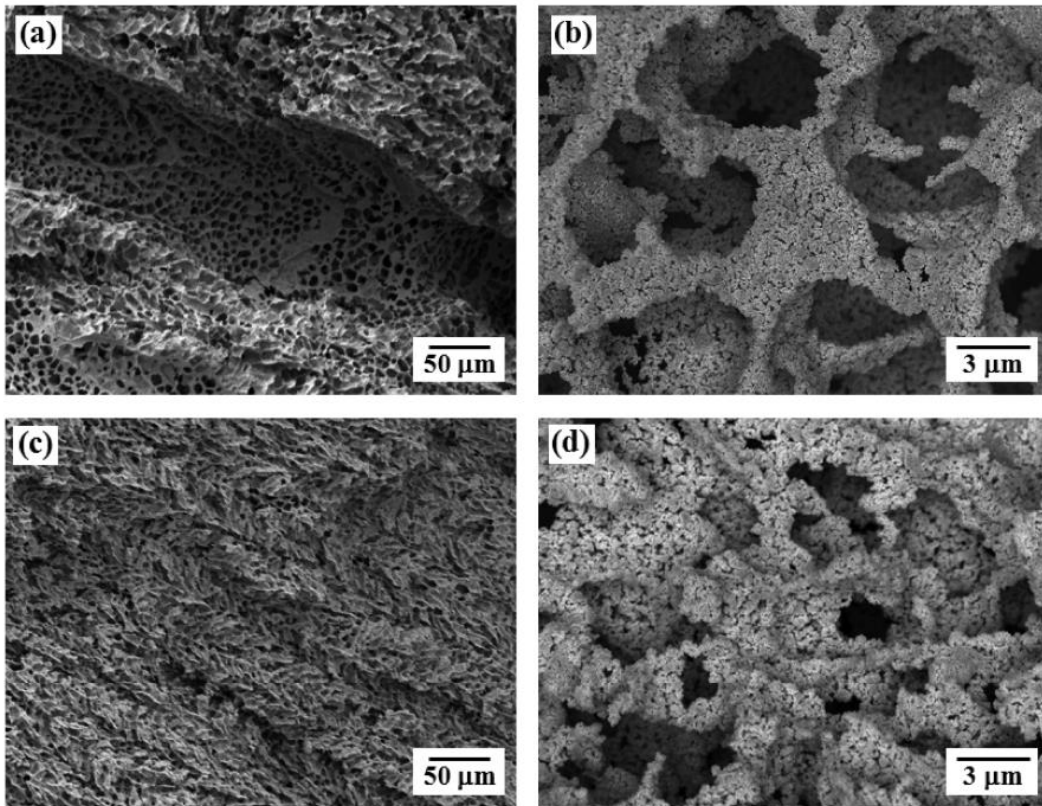


Ilustración 28. Micrografías SEM de la estructura resultante de  $WO_3$ , con una composición de 10% en volumen (a)(b) y 15% en volumen (c)(d) [LEE 2011]

En 2012, Cuba et al. [CUB 2012] utilizaron el método ‘Freeze-Casting’ para producir muestras porosas de cobre, en solución acuosa. Se empleó óxido de cobre inicialmente, debido a la presencia del agua que oxidaría el cobre puro. Los resultados obtenidos arrojaron piezas muy porosas con poros alargados y alineados con la dirección de solidificación. Se produjo la aparición de microporosidad, asumiéndose con la disminución de volumen producida al reducir el óxido de cobre.

También en 2012, Yook et al. [YOOK 2012] implantaron el proceso de solidificación direccional inversa. Como diferencia frente al proceso tradicional, en este caso las partículas sólidas son llevadas hacia canales ya formados previamente. En primer lugar, se solidificaba el canfeno, tras lo cual por gravedad se llevaba a las partículas sólidas hasta los espacios interdendríticos. El canfeno se mantenía en estado sólido durante esta fase. Se utilizaron muestras de hidroxiapatita, titanio, alúmina y hierro, y períodos de migración de 1 a 3 días. En la ilustración 29 se puede observar un esquema de este proceso, con esquematizaciones bidimensionales (29.a), representación tridimensional del crecimiento del canfeno (29.b) y de la migración de las partículas sólidas (29.c).

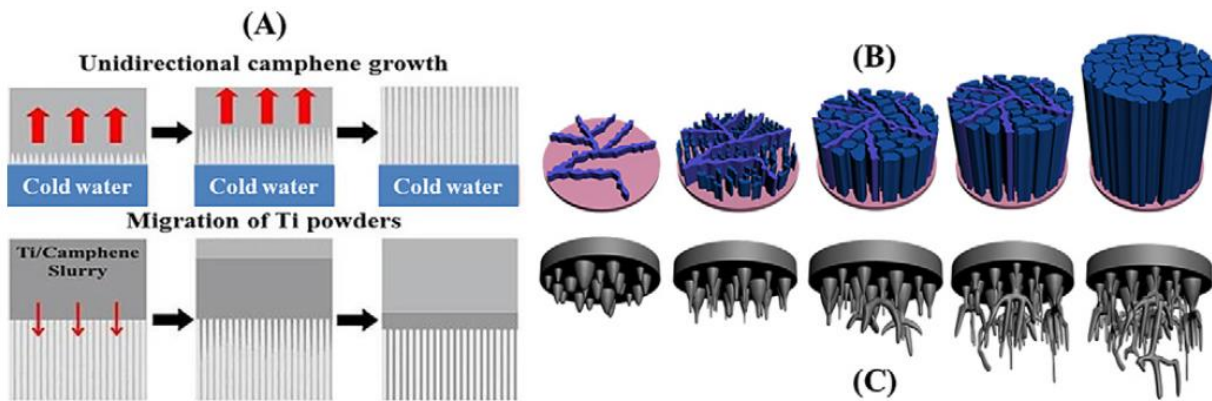


Ilustración 29. Esquema del proceso de 'Freeze-Casting' inverso [YOOK 2012]

En dicho estudio, se analizó la influencia del tiempo de migración de las partículas sólidas, concluyendo que cuanto mayor era éste, menor era la porosidad. Por otro lado, se analizó la resistencia a compresión de las muestras, llegando a valores altos, 100-300 MPa. En la ilustración 30 puede observarse una gráfica en la que se muestra la curva tensión-deformación para varios tiempos de migración.

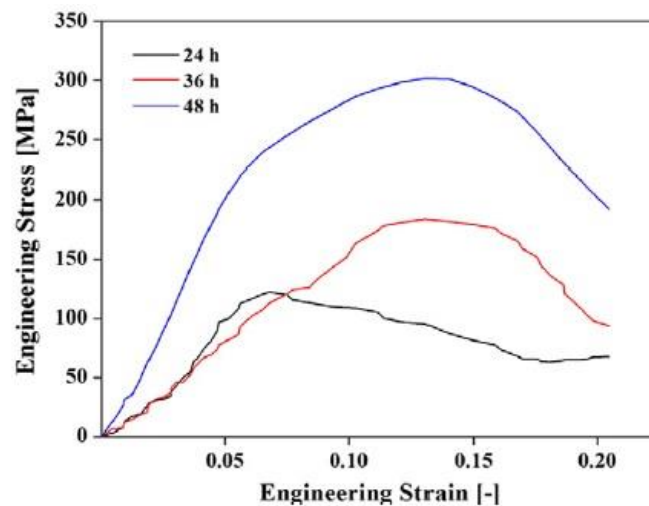


Ilustración 30. Curva tensión-deformación para distintos tiempos de migración [YOOK 2012]

En 2013, Jung et al. [JUN 2013] utilizaron una técnica de solidificación direccional dinámica, siendo la solidificación rotacional. Se emplearon partículas de titanio y canfeno como líquido vehicular. Se obtuvieron muestras con porosidad uniforme y poros esféricos, con porosidad variable según la concentración de titanio existente en cada muestra, yendo de un 52% de porosidad para una muestra con 25% en volumen de titanio hasta un 71% de porosidad en la muestra con 15% en volumen de titanio. En la ilustración 31 puede apreciarse una representación esquemática del proceso de solidificación direccional dinámica.

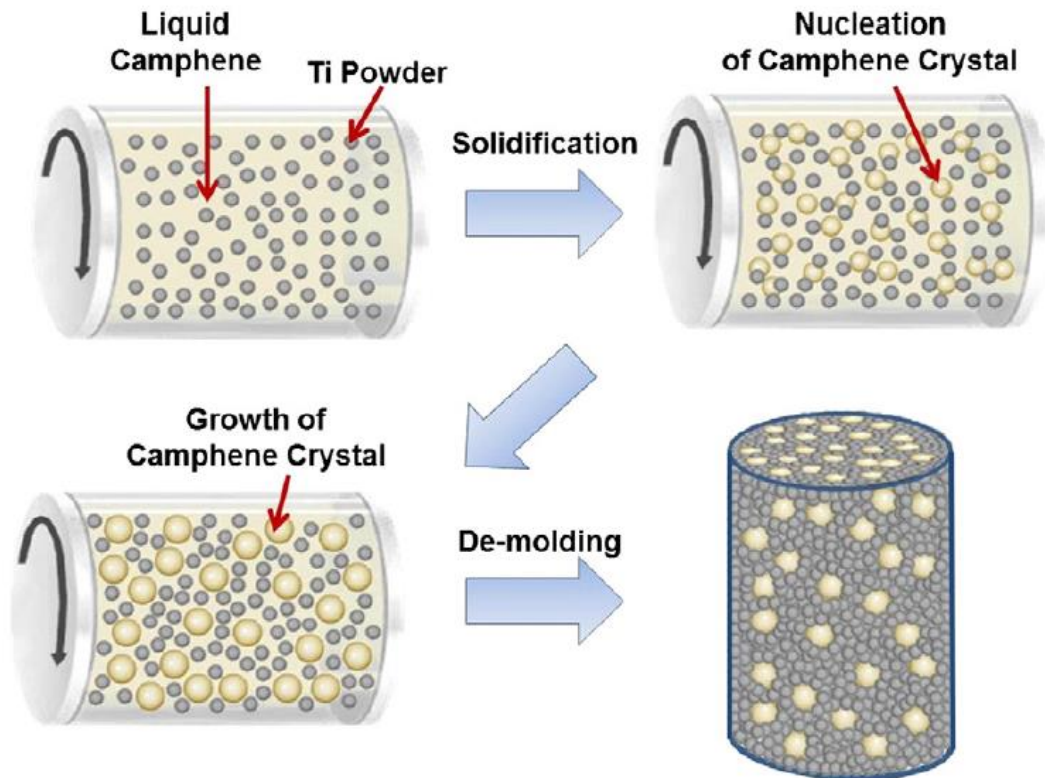


Ilustración 31. Esquema del proceso de solidificación direccional dinámica [JUN 2013]

En 2013, Du et al. [DU 2013] utilizaron el método de solidificación direccional a una suspensión de partículas cerámicas de  $ZrB_2 - SiC$  con canfeno como líquido vehicular. Este estudio consiguió demostrar que la concentración inicial era influyente en las propiedades microestructurales y las propiedades mecánicas. En la ilustración 32 se pueden observar imágenes microscópicas de las distintas concentraciones utilizadas: 30% en volumen (32.a, 32.d), 25% en volumen (32.b, 32.e) y 20% en volumen de partículas sólidas.

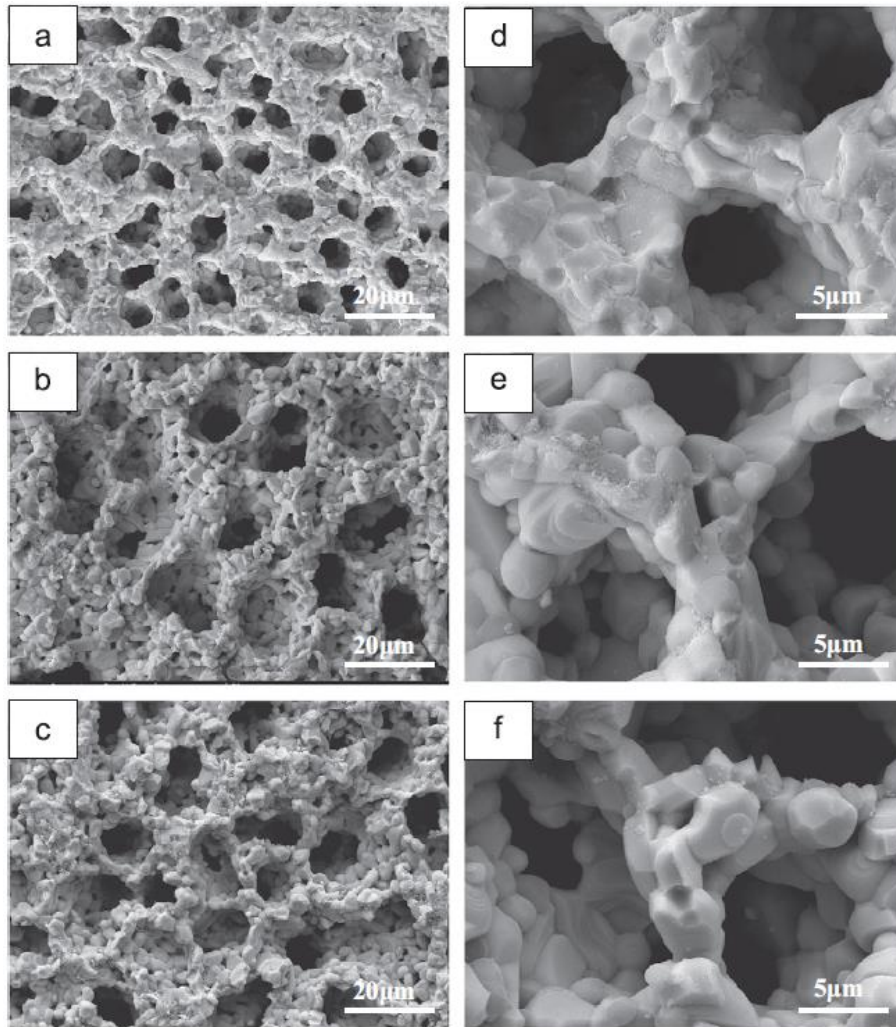


Ilustración 32. Imágenes microscópicas de las distintas concentraciones utilizadas [DU 2013]

En 2013, Chen et al. [CHE 2013] utilizaron partículas sólidas de  $TiO_2$  en el método de solidificación direccional, con el fin de obtener estructuras porosas laminares. Utilizando diferentes cantidades de partículas sólidas iniciales, se determinó que al aumentar ésta de un 40% a 80% en volumen, la porosidad disminuyó de un 68% a un 18%. Así mismo, la resistencia a compresión disminuía conllevando la reducción del valor de la tensión de fractura.

En 2014, Delattre et al. [DEL 2014] llevaron a cabo un estudio sobre la influencia de los aditivos en la muestra para estructuras porosas cerámicas creadas mediante el método de 'Freeze-Casting'. Como resultado reseñable cabe destacar que la presencia en exceso de aglutinantes o dispersantes no mejoraban en la gran mayoría de los casos la etapa de solidificación, debiendo encontrarse las concentraciones de la suspensión en equilibrio.

Sí cabe destacar que dicho estudio reseñó que la influencia del aglutinante en la estructura conllevaba un ordenamiento de esta, pasando de dispersa a laminar. El dispersante conseguía dispersar las partículas y homogeneizar la suspensión, así como disminuir la viscosidad.

En 2015, Sepúlveda et al. [SEP 2015] realizaron un estudio basado en la solidificación direccional de muestras de  $Fe_2O_3$ , con una porosidad abierta del 81% aproximadamente. Se utilizó un 5% en peso de  $Fe_2O_3$ , con canfeno como líquido vehicular. Además, se añadieron dispersante, en 1% en peso; y aglutinante, con 20% en volumen. Así mismo, la suspensión se preparó en un baño a ultrasonidos a una temperatura de 60°C previa a su vertido en el molde correspondiente. Algunas de las muestras se sometieron a un proceso de reducción con hidrógeno, para obtener muestras finales de Fe puro.

El molde donde solidificaron las muestras era de forma cilíndrica, introducido en un baño de agua que recubría las paredes a temperatura constante, con el fin de promover la solidificación de forma radial. En la ilustración 33 puede observarse un esquema de dicho molde, donde se especifican los materiales de los que se componía cada elemento de este y la dirección de solidificación de la muestra.

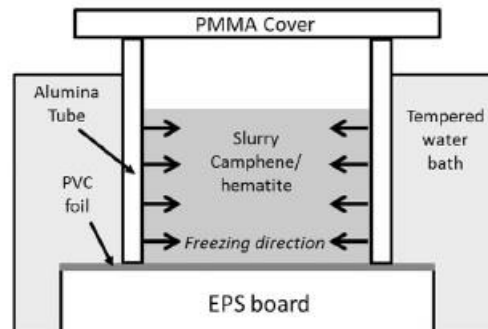


Ilustración 33. Representación esquemática del molde utilizado en la solidificación [SEP 2015]

Se sometió a las muestras a diferentes temperaturas de solidificación, aplicando durante 24 horas temperaturas de 30, 35, 40 y 42,5 °C. Con ello fue posible estudiar la influencia de la velocidad de solidificación sobre la suspensión. La sublimación del canfeno se produjo a condiciones ambientales de presión y temperatura. Por último, se sometió a las muestras a un ciclo de quema de orgánicos y sinterización, el cual puede apreciarse en la ilustración 34.

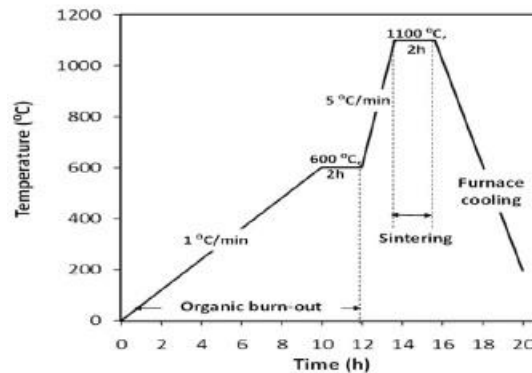


Ilustración 34. Ciclo de sinterización aplicado a las muestras [SEP 2015]

Las muestras se caracterizaron mediante microscopía óptica y microscopía SEM, calculándose la densidad con el uso de un picnómetro de helio y se realizó un estudio de la porosidad mediante el método de Arquímedes. En la ilustración 35 pueden observarse imágenes microscópicas de las muestras a las distintas temperaturas de solidificación aplicadas: 30°C (35.a), 35°C (35.b), 40°C (35.c) y 42,5°C (35.d).

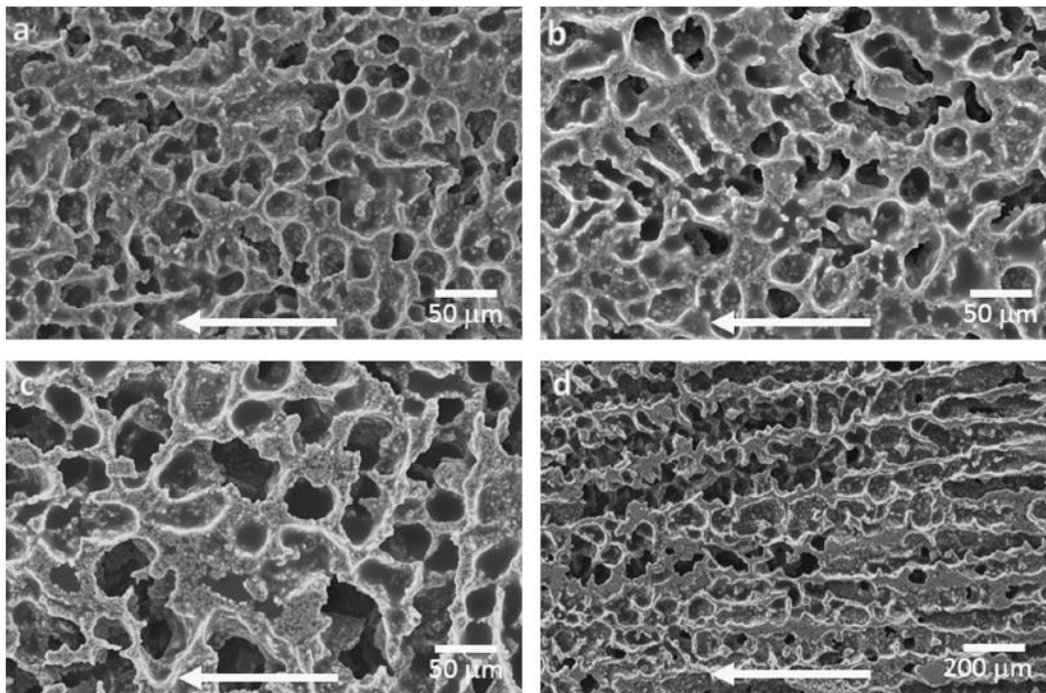


Ilustración 35. Micrografías SEM de las muestras a las distintas temperaturas de solidificación [SEP 2015]

Para las muestras solidificadas a 42,5°C, se aplicó un ciclo de reducción mediante hidrógeno posterior a la sinterización. Puede apreciarse dicho ciclo, junto con el material en cada momento, en la ilustración 36.

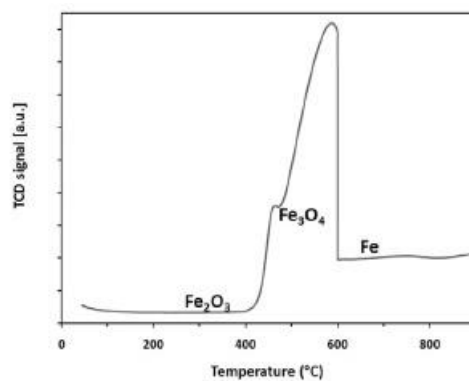


Ilustración 36. Ciclo de reducción con hidrógeno aplicado a las muestras solidificadas a 42,5°C [SEP 2015]

Los resultados del estudio arrojaron que se generaban dos estructuras, claramente diferentes. Las muestras solidificadas a 42,5°C albergaban microestructuras con poros alargados, en la dirección del gradiente de temperaturas. Por el contrario, las muestras solidificadas en el resto de las temperaturas del estudio (30, 35 y 40°C) mostraban poros equiespaciados.

Se alcanzó una porosidad de aproximadamente el 83%, valor que no se corresponde con la concentración inicial de canfeno en la mezcla. Se asumió esta pérdida como evaporación del canfeno durante la fabricación.

Respecto al tamaño de poro y espesor de paredes, se concluyó en que aumentaban de tamaño cuando bajaba la velocidad del frente de solidificación, es decir, aumentando la temperatura de solidificación.

En 2015 Silva et al. [SIL 2015] utilizaron partículas de  $Fe_2O_3$ , estudiando el efecto de añadirlas a la suspensión de  $TiO_2 - Al_2O_3$  dispersas en canfeno.

En caso de no añadir  $Fe_2O_3$ , el canfeno generaba dendritas que posteriormente se sublimaban. Pero si se



añadía  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esta estructura no se alcanzaba. Se llegó a la conclusión de que este cambio estaba provocado por la alta densidad del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en comparación con el resto de las partículas sólidas. Al reducir la velocidad del frente de solidificación, se produjo un cambio de estructura porosa. Así mismo, las muestras con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no presentaban grietas, apareciendo en las muestras sin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este fenómeno puede apreciarse en la ilustración 37.

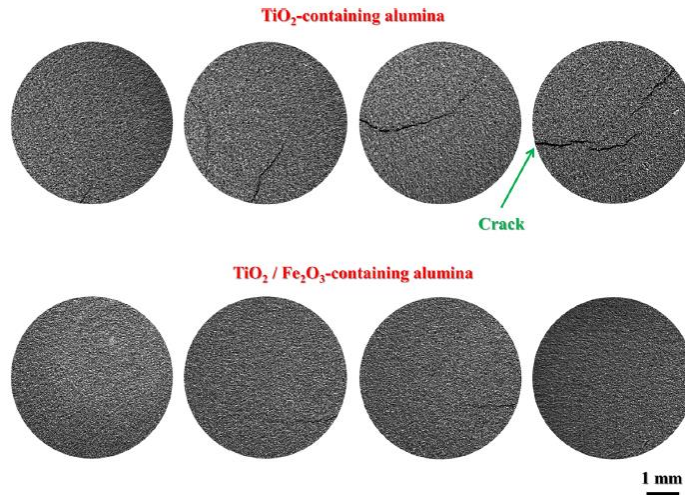


Ilustración 37. Muestras con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y sin él [SIL 2015]

En 2017, Dunand et al. [DUN 2017] estudiaron estructuras porosas basadas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En este estudio se usó como líquido vehicular agua. En este estudio al haber utilizado agua, los poros formaron canales laminares, lo que puede observarse en la ilustración 38.

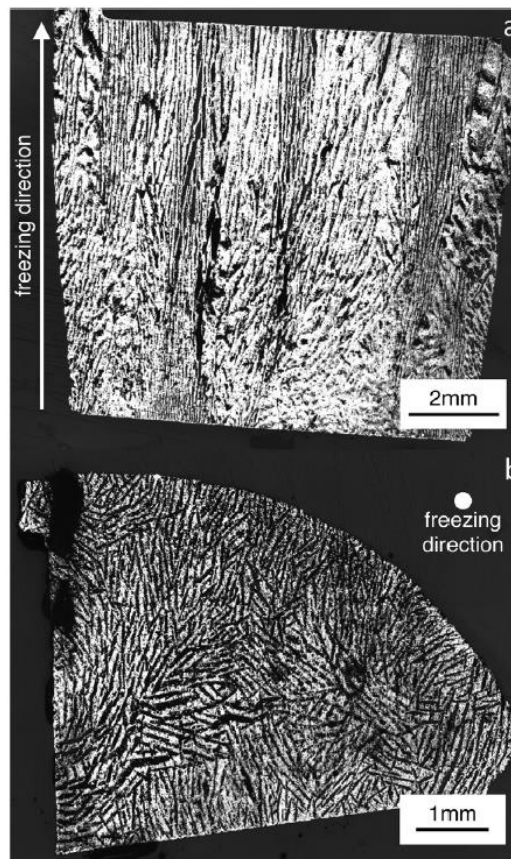


Ilustración 38. Imágenes microscópicas de las secciones longitudinal (a) y transversal (b) de muestra de espuma de hierro con 20% en volumen de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [DUN 2017]

Este estudio concluyó que aumentando la cantidad de  $Fe_2O_3$  se conseguía reducir la porosidad de las muestras. En concreto, se consiguió reducir la porosidad del 85% al 50% aumentando la cantidad de volumen del  $Fe_2O_3$  del 14% al 23%.

Así mismo, al aumentar la temperatura máxima del ciclo de sinterización de 900°C a 1100°C se reducía la porosidad de un 71% al 61%, aumentando la tensión de fractura por compresión de 8 a 20 MPa.

En 2018, Park et al. [PAR 2018] analizaron las diferencias entre utilizar como líquido vehicular canfeno o agua, en una suspensión con partículas de  $Fe_2O_3$ . En el caso del agua, el molde era de teflón sobre una base de cobre, siendo moldes de cobre en el caso del canfeno. En la ilustración 39 pueden observarse representaciones esquemáticas de ambos moldes.

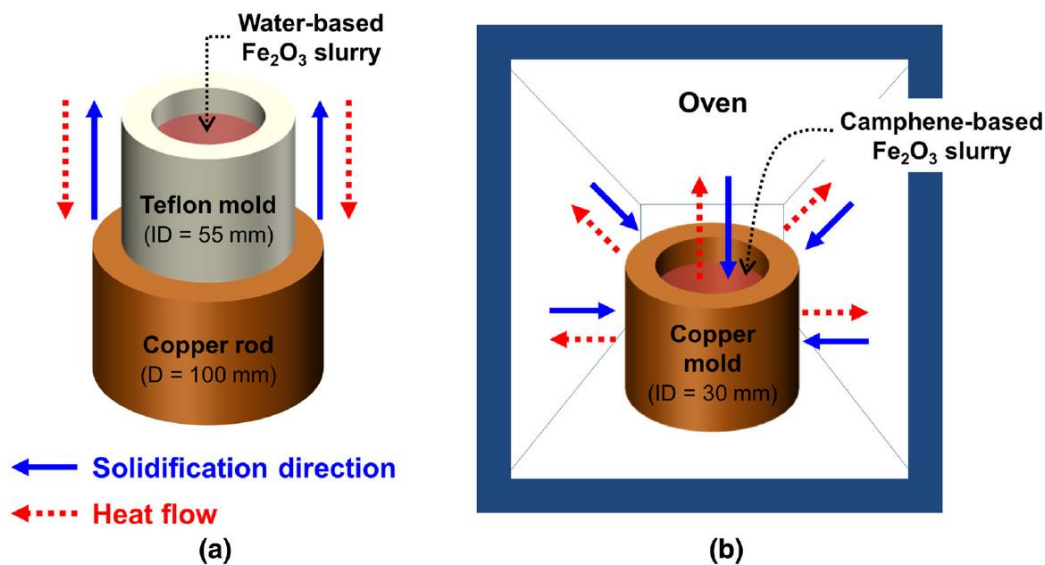


Ilustración 39. Esquemáticas de los moldes en caso de utilizar agua (a) y canfeno (b) [PAR 2018]

A continuación, pueden observarse imágenes microscópicas de las muestras obtenidas en caso de utilizar agua y canfeno, en las ilustraciones 40 y 41.

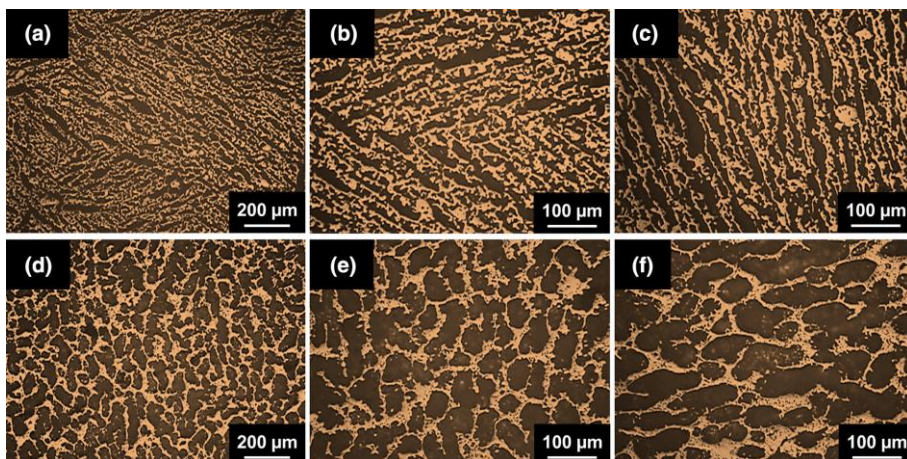


Ilustración 40. Imágenes microscópicas de las muestras utilizando agua (a)(b)(c) y canfeno (d)(e)(f) [PAR 2018]

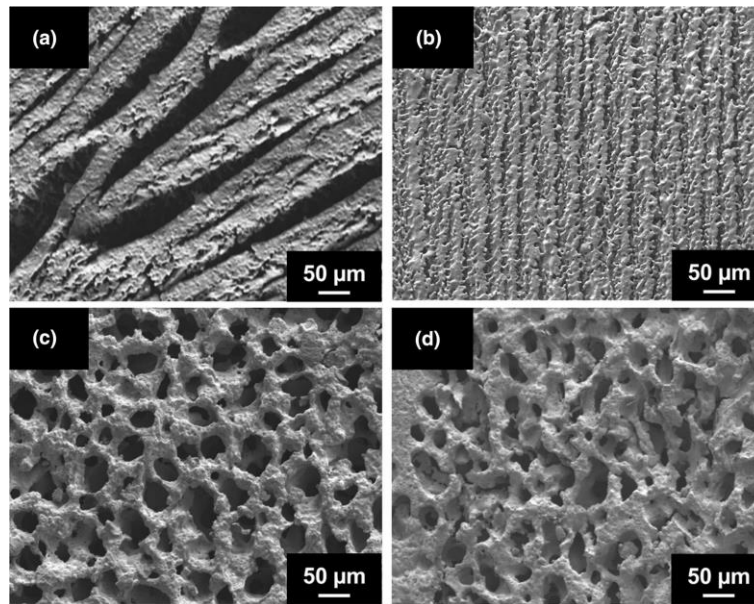


Ilustración 41. Imágenes microscópicas obtenidas de las muestras con agua (a)(b) y canfeno (c)(d), con porosidad radial (a)(c) y longitudinal (b)(d) [PAR 2018]

Los resultados del estudio arrojaron microestructuras porosas de morfología laminar en las muestras donde se utilizó agua como líquido vehicular, y canales de poros alargados en las que se usó canfeno. Así mismo, es destacable que las piezas mostraban curvas características de materiales dúctiles, con buen comportamiento a compresión.

El método ‘Freeze-Casting’ sigue evolucionando hoy en día, con nuevos estudios que arrojaran posibles aplicaciones para nuevos materiales o usos.

### 1.3.2. Estudios recientes relativos a $Fe_3O_4$

En 2017, Zamanian et al. [ZAM 2017] estudiaron el efecto de incluir nanopartículas magnéticas en la ingeniería de tejidos, con uso biológico. Para ello, analizaron la influencia de la inclusión de partículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) en estructuras basadas en fibras de seda y quitosano, utilizando agua como líquido vehicular. Para ello, utilizaron distintas concentraciones de magnetita en las muestras, incluyendo muestras sin partículas y con un 0,5%, 1% y 2% en peso de  $Fe_3O_4$ . Se utilizó un molde de politetrafluoroetileno (PTFE) sobre una placa de cobre, la cual imponía la dirección de solidificación. La velocidad de solidificación impuesta fue de  $1^\circ C/min$ , solidificando las muestras durante 48 h. En la ilustración 42 pueden observarse tanto un esquema del proceso de solidificación (42.a), una representación esquemática de la microestructura resultante (42.b), así como varias muestras solidificadas, donde resalta el cambio de color según la concentración de  $Fe_3O_4$  (42.c).

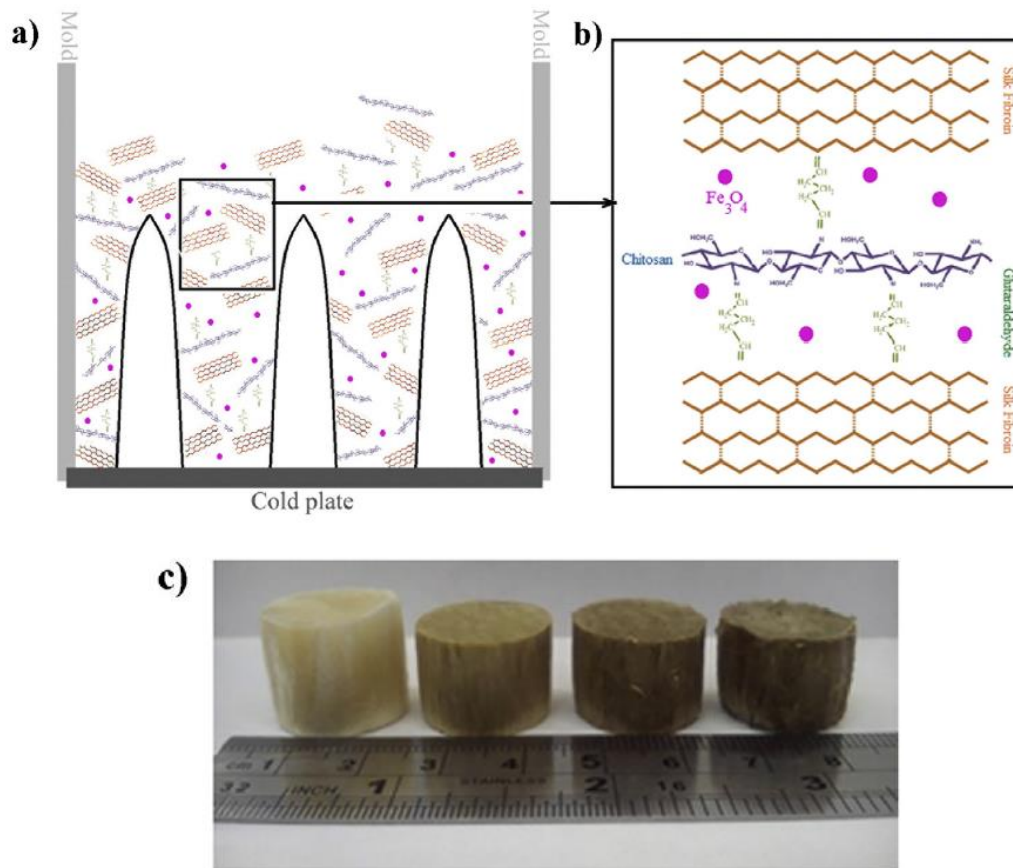


Ilustración 42. Esquema del proceso y de la microestructura resultante, y muestras solidificadas [ZAM 2016]

En la ilustración 43 pueden apreciarse imágenes microscópicas de las microestructuras resultantes sin incluir nanopartículas magnéticas (43.a, 43.b, 43.c y 43.d) y con ellas (43.e, 43.f, 43.g y 43.h).

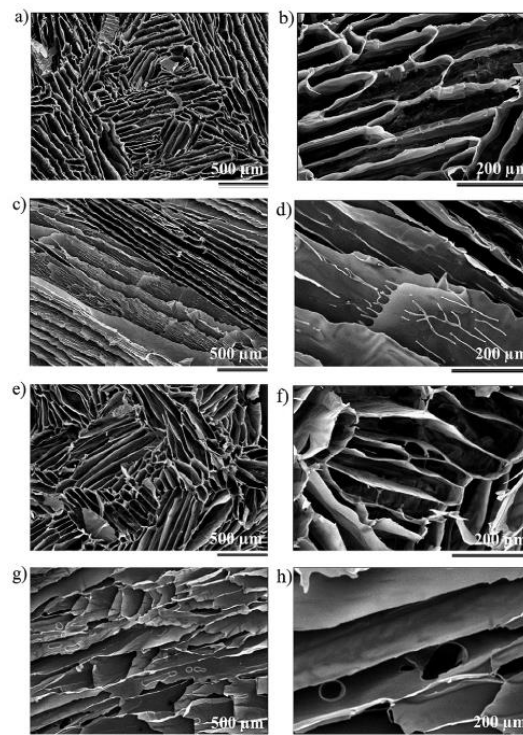


Ilustración 43. Microscopías de las muestras con y sin nanopartículas magnéticas [ZAM 2016]

Estos estudios arrojaron como resultado que los elementos estructurales laminares que incluían nanopartículas magnéticas podrían no afectar a la estructura final ni deteriorar las características biológicas de las estructuras. Por otro lado, se les añadió sensibilidad magnética a las muestras. En conjunto, se concluyó que la inclusión de materiales con comportamiento superparamagnético es beneficioso en la ingeniería de tejidos, aunque deberían optimizarse.

En 2017, Frank et al. [FRA 2017] indagaron sobre el uso de campos magnéticos en el proceso de solidificación direccional. Para ello, utilizó plaquetas de alúmina junto con nanopartículas de magnetita en disolución acuosa, añadiendo así mismo aglutinantes y dispersantes, con distintas proporciones de partículas de magnetita y alúmina (0:1, 1:3, 1:1, 3:1, 7:1, 1:0), siendo el tamaño de las partículas de alúmina mucho mayor que el de las de magnetita. Se sometió en algunas muestras a la mezcla a un campo magnético de 75 mT durante la solidificación. Esta diferencia de concentraciones proporcionó estructuras con distintos grados de alineamiento respecto a la dirección de solidificación. La velocidad del frente de solidificación se fijó en 25  $\mu\text{m/s}$ . En la ilustración 44 puede apreciarse un esquema de la solidificación resultante, y la influencia de someter a la mezcla al campo magnético.

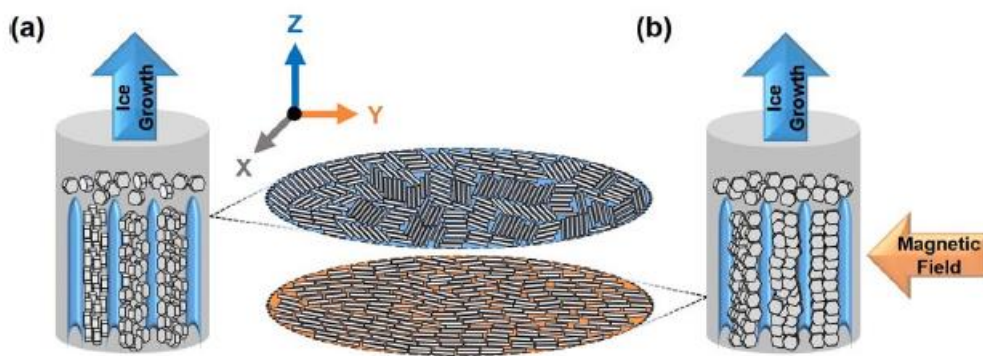


Ilustración 44. Representación esquemática de la solidificación sin campo magnético y con él [FRA 2017]

El estudio comprobó que las partículas sólidas respondían al campo magnético de manera superparamagnética, con menor susceptibilidad y saturación que las muestras compuestas únicamente por partículas de magnetita. Por otro lado, las muestras imbuídas del campo magnético mostraron un alineamiento laminar de sus estructuras porosas en consonancia con la dirección del campo magnético. El mayor alineamiento se produjo para la relación partículas magnéticas-alúmina mayor, es decir, 7:1, como puede observarse en la ilustración 45.

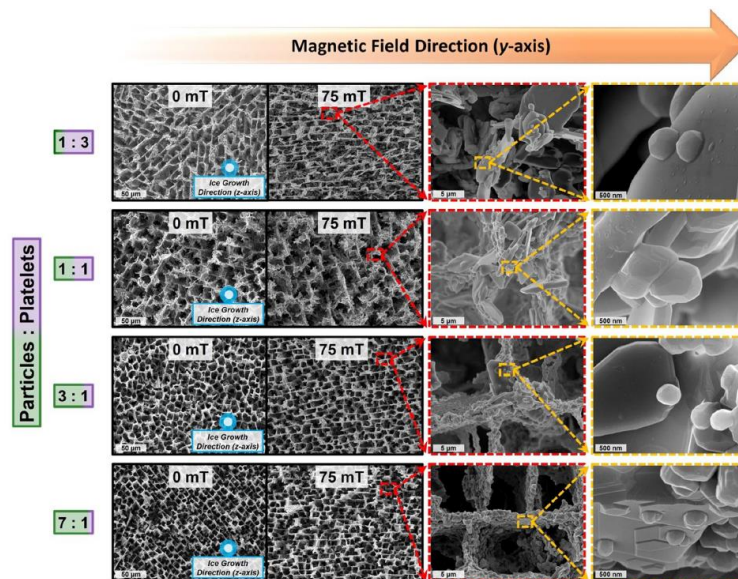


Ilustración 45. Microestructura de las muestras obtenidas para distintas relaciones partículas magnéticas-alúmina [FRA 2017]

En 2019, Porter et al. [POR 2019] continuaron el estudio sobre el ‘Freeze-Casting’ magnético. Analizaron el efecto de aplicar campos magnéticos durante la solidificación, y su influencia en la formación microestructural de estructuras porosas formadas por mezclas de partículas magnéticas ( $Fe_3O_4$ ), en 3% en peso, y paramagnéticas ( $CeO_2$  y  $Y_2O_3$ ), en 10% en volumen. Se hizo uso de aglutinante y dispersante así mismo. Durante la solidificación, se sometió a las muestras a un campo magnético de intensidad variable. Se observó que, a campos magnéticos de intensidad baja, 25 mT aproximadamente, las nanopartículas de magnetita se distribuían de manera uniforme junto con las partículas cerámicas. Al incrementar la fuerza del campo magnético, por encima de 70 mT, las partículas de  $Fe_3O_4$  se distribuían concentrándose en los polos magnéticos, formando regiones muy ricas en hierro y otras con poca presencia de partículas magnéticas.

Como resultado, concluyeron que podían aparecer tanto tendencias uniformes o bifásicas en las mezclas de partículas magnéticas y paramagnéticas, dependiendo de la fuerza del campo magnético. En cambio, los campos magnéticos externos aplicados no tienen una influencia significativa en las propiedades de la mezcla, pero sí tienen una gran influencia en la creación de paredes metálicas dado que las partículas de  $Fe_3O_4$  tienden a acumularse en cadenas agrupadas formando dichas paredes. La longitud máxima de estas paredes se obtuvo para un campo magnético de 120 mT aproximadamente, descendiendo para valores superiores del campo magnético.

En 2019, Nelson et al. [NEL 2019] llevaron a cabo un estudio sometiendo disoluciones de  $Fe_3O_4$  utilizando agua como líquido vehicular a campos magnéticos de baja intensidad, para imitar las propiedades mecánicas de los huesos humanos. Como novedad en este proceso respecto a los estudios anteriores, en vez de imanes permanentes se utilizó una bobina de Helmholtz, que genera un campo más uniforme que los imanes. El campo se aplicó en la dirección de solidificación, al contrario que en los anteriores estudios relativos al ‘Freeze-Casting’ magnético donde era en perpendicular a la dirección de solidificación.

El conjunto formado para la solidificación se compuso de la bobina de Helmholtz, que rodeaba un molde de PVC, generando un campo magnético constante. Las partículas de  $Fe_3O_4$  tenían un tamaño medio de 10 nm, y se incluyeron en la disolución en un 10% en volumen. En la ilustración 46 puede observarse una ilustración del conjunto molde-bobina.

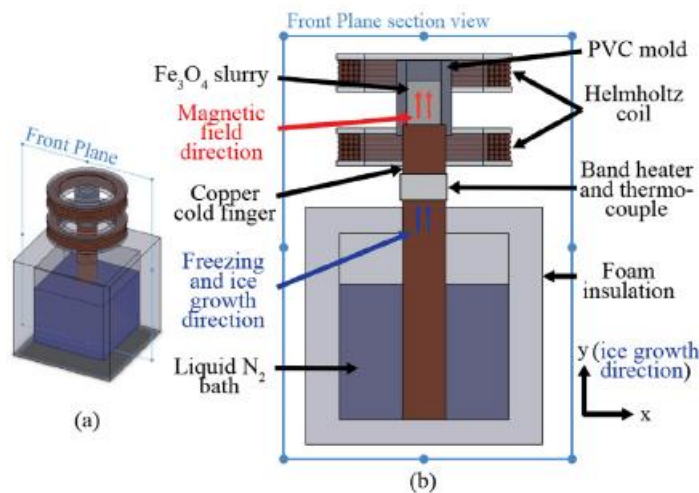


Ilustración 46. Ilustraciones 3D (46.a) y 2D (46.b) del conjunto bobina-molde [NEL 2019]

El objetivo era analizar la influencia de la intensidad del campo magnético en las mezclas, preparándose 12 muestras de composición idéntica y sometiendo a cada conjunto de 4 de ellas a una intensidad distinta, siendo los valores considerados 0, 2,6 y 5,2 mT. En la ilustración 47 pueden observarse muestras microscópicas para medir la porosidad y el tamaño de poro, y el porcentaje de paredes alineadas con el campo magnético para 0 mT (47.a) (47.d), 2,6 mT (47.b) (47.e) y 5,2 mT (47.c) (47.f).

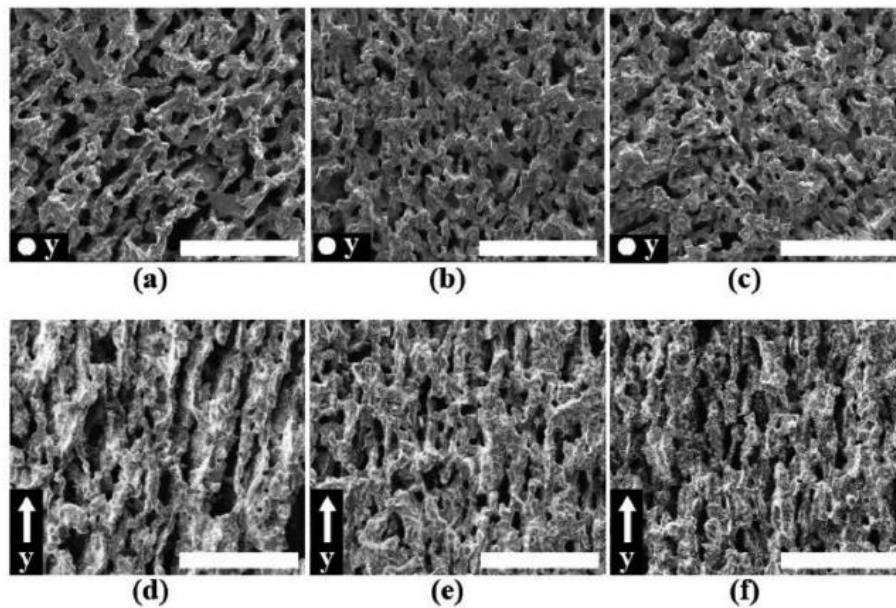


Ilustración 47. Micrografías utilizadas para medir la porosidad y el tamaño de poro (a)(b)(c) y el porcentaje de paredes alineadas con el campo magnético (d)(e)(f) [NEL 2019]

Las porosidades obtenidas fueron 20,8% para 0 mT, 19,3% para 2,6 mT y 19,7 para 5,2 mT. El tamaño medio de poro alcanzó valores de  $62,1 \mu\text{m}^2$  para 0 mT,  $52,2 \mu\text{m}^2$  para 2,6 mT y  $49,8 \mu\text{m}^2$  para 5,2 mT. Se disminuye la porosidad un 10% al aplicarle campo magnético a la muestra, disminuyendo el área de poro un 20%.

El estudio concluyó en el beneficio de utilizar la bobina de Helmholtz, puesto que el campo magnético uniforme generado no aglomera las partículas de  $Fe_3O_4$  al someterse a un campo magnético de baja intensidad.

Las propiedades mecánicas, concretamente el módulo de Young y la fuerza de fractura a compresión de las muestras se incrementaron en un 55% al aplicar un campo de 5,2 mT comparado con una muestra a la que no se le ha aplicado ningún campo magnético. Así mismo, el porcentaje de paredes alineadas con el campo magnético, que en este caso era coincidente con la dirección de solidificación, aumentó de un 29% a un 52%.

En 2019, Nelson et al. [NEL I 2019] realizaron un segundo estudio relacionado con el proceso de 'Freeze-Casting' magnético, si bien en este caso el estudio estaba centrado en la aplicación del campo magnético en diferentes direcciones. Para lograr llevarlo a cabo, se utilizó una bobina de Helmholtz triaxial que de nuevo rodeaba un molde, con la novedad de poder aplicar el campo magnético en distintas direcciones durante el proceso. La intensidad del campo se mantuvo constante en 7,8 mT, variando la dirección para analizar su efecto sobre las muestras. En la ilustración 48 pueden observarse representaciones 3D y 2D del conjunto bobina-molde, así como una imagen real del mismo.

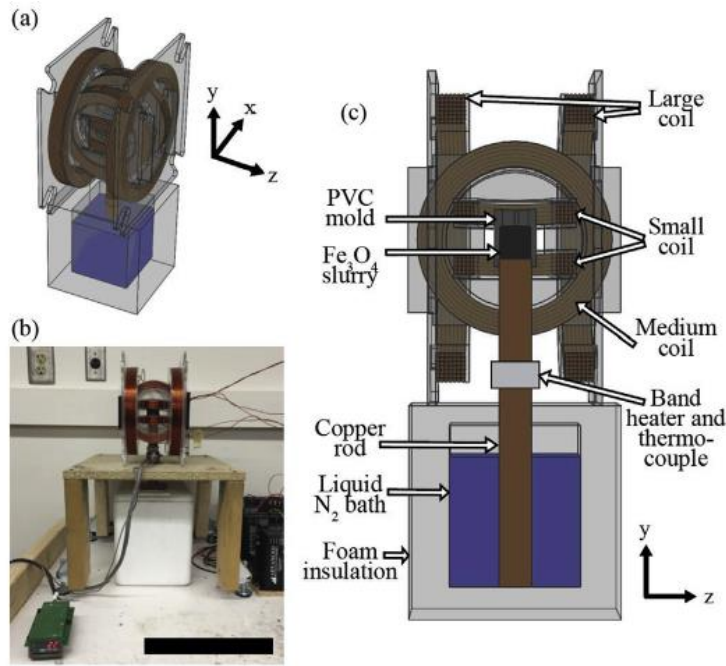


Ilustración 48. Ilustraciones 2D y 3D e imagen del conjunto bobina-molde [NEL I 2019]

La mezcla consistía en partículas de  $Fe_3O_4$  con un tamaño medio de 200 nm, en una proporción del 10% en volumen, utilizando agua como líquido vehicular y haciendo uso de Polietilenglicol y alcohol polivinílico como aglutinantes y Darvan 811 como dispersante en un 1% en volumen. Se sometieron muestras a campos magnéticos en las 3 direcciones axiales, y en una dirección orientada  $45^\circ$  respecto al eje  $x$  contenido en el plano  $xy$ , así como muestras sin someterse al efecto del campo magnético. También se sometieron a varias muestras a un campo magnético variable, cambiando de un campo magnético orientado según la dirección del eje  $x$  a otro orientado según la dirección del eje  $z$  a mitad de la solidificación. En la ilustración 49 pueden observarse tanto las distintas direcciones de orientación de los distintos campos magnéticos como una representación esquemática del caso de campo magnético variable.

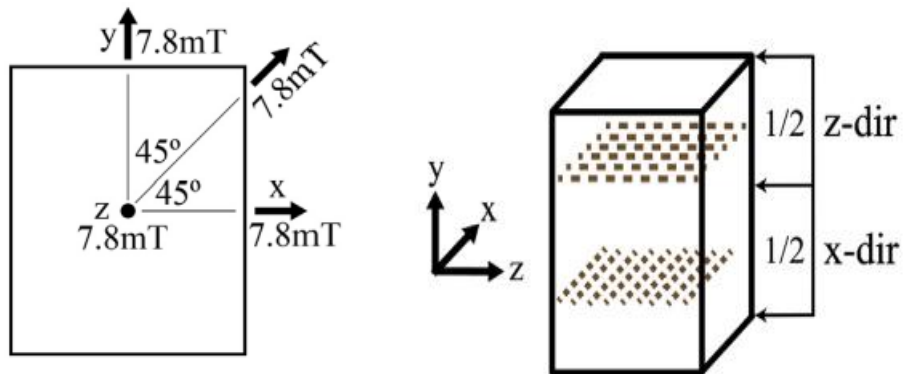


Ilustración 49. Representaciones de las direcciones de orientación de los campos magnéticos y esquematización de la solidificación en el caso de campo magnético variable [NEL I 2019]

En la ilustración 50 pueden observarse varias de las muestras obtenidas, en cada uno de los casos de los distintos campos magnéticos aplicados: 0 mT (50.a)(50.b), 7,8 mT en la dirección del eje  $z$  (50.c)(50.d), 7,8 mT en la dirección del eje  $x$  (50.e)(50.f), 7,8 mT en la dirección del eje  $y$  (50.g)(50.h) y 7,8 mT en una dirección contenida en el plano  $xy$  y formando un ángulo de  $45^\circ$  con el eje  $x$ (50.i)(50.j).



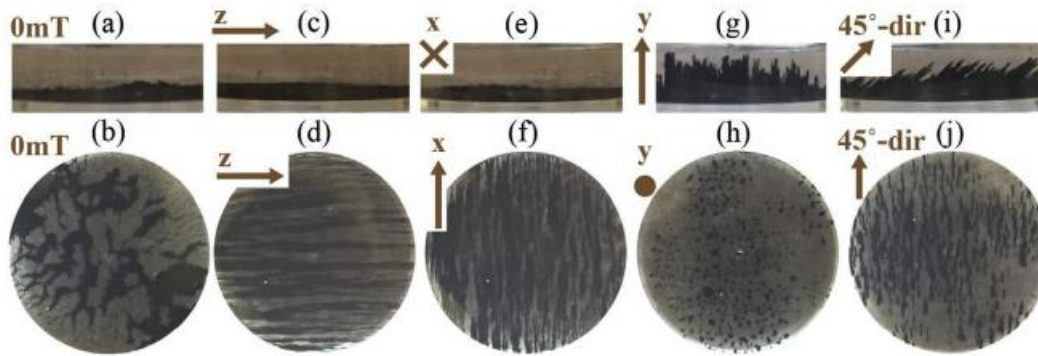


Ilustración 50. Imágenes de muestras sometidas a los distintos campos magnéticos en vistas y-z y x-z [NEL I 2019]

El alineamiento laminar de las paredes se consiguió al aplicar un campo magnético, consiguiendo orientarlo según la dirección del propio campo. Así mismo, se obtuvieron partículas ferromagnéticas tras el proceso de sinterización, pudiendo esto ser un factor de riesgo si la aplicación de las muestras conlleva la necesidad de propiedades magnéticas reducidas.

La bobina de Helmholtz resultó ser de gran utilidad, pues permite orientar el crecimiento de las paredes de la muestra a voluntad, sin ser necesario realizar varios montajes distintos. Se observó un alto porcentaje de alineamiento de las paredes según la dirección del campo, por ejemplo, los campos orientados según el eje x y según el eje z obtuvieron un 80% y un 81% de alineamiento respectivamente. Así mismo, se observó que en las muestras donde se aplicó un campo magnético variable las paredes se alineaban según el campo que estuviera aplicándose en cada momento.

El tamaño de poro aumenta al aplicarse un campo magnético transversal a la dirección de solidificación, en comparación a uno aplicado en una dirección paralela a la dirección de solidificación.

La fuerza de fractura a compresión y el módulo de Young en la dirección x aumentaron un 142% y 37% respectivamente al aplicar un campo magnético en la dirección x; y un 308% y un 205% respectivamente al aplicar un campo magnético en la dirección que formaba 45° con este eje, en comparación con las muestras que no fueron sometidas a campo magnético. Esto se debía al alineamiento de las paredes laminares según la dirección x.

El estudio del uso de la magnetita en el proceso de solidificación direccional y sus posibles aplicaciones es un tema relativamente novedoso pero prometedor, siendo probable la realización de nuevos estudios basados en este material.



## 2 METODOLOGÍA

En el presente apartado se va a explicar de forma detallada la metodología seguida en el proceso de desarrollo de la técnica de 'Freeze-Casting'. Se mostrarán los equipos utilizados, así como las distintas etapas del proceso seguido. El proceso seguido puede observarse en la ilustración 51:

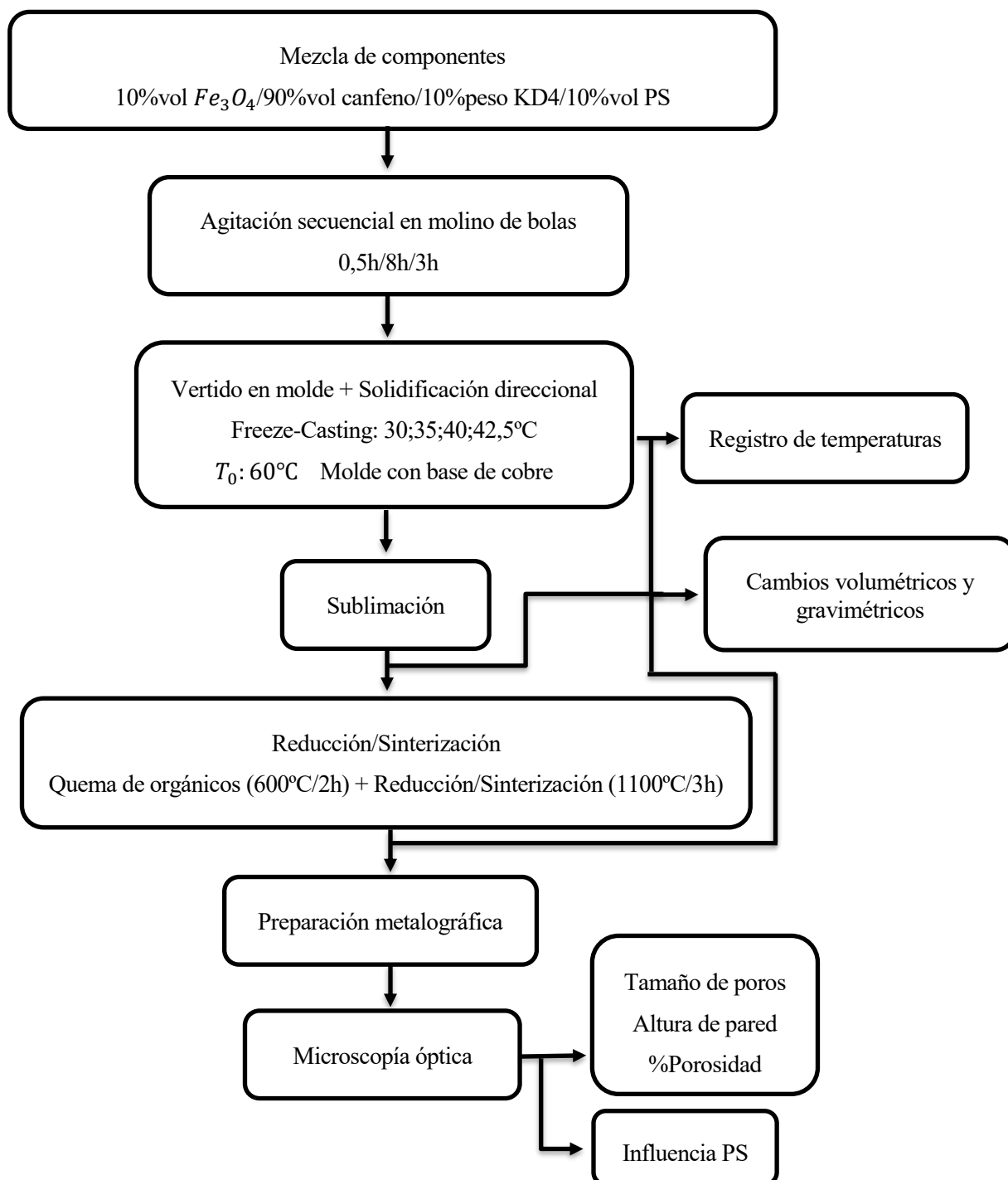


Ilustración 51. Esquema del proceso seguido durante el trabajo

## 2.1. Mezcla de componentes

En la generación de la suspensión se comenzó pesando canfeno junto con el dispersante (KD4), procediendo a disponerse en la incubadora durante 30 minutos, estando ésta a una temperatura de 60 °C y girando a 100 rpm. Para realizar el proceso de agitado, se almacenó la mezcla junto con bolas de acero en un bote, en una proporción 1:2 en volumen respecto a los gramos de mezcla, simulando de forma correcta un molino de bolas. La balanza utilizada puede observarse en la ilustración 52, y la incubadora utilizada para simular el molino de bolas puede apreciarse en la ilustración 53.

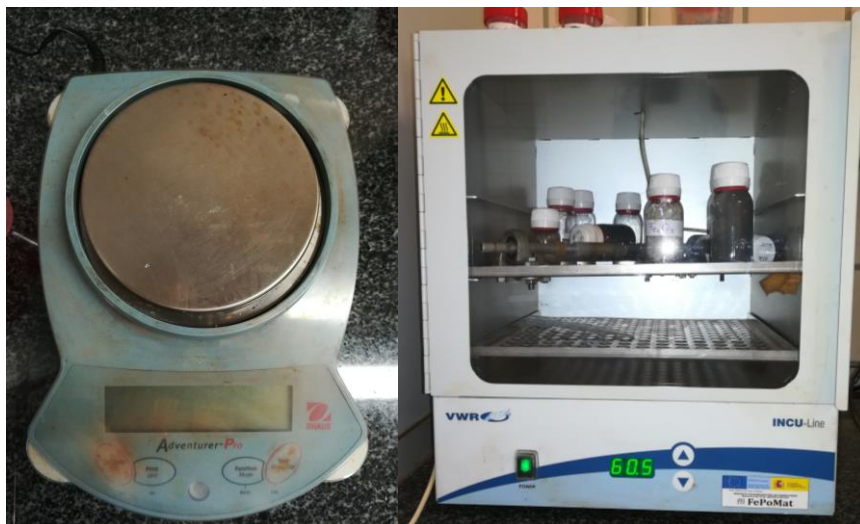


Ilustración 52. Balanza Ohaus Adventurer-Pro para el pesado de componentes

Ilustración 53. Incubadora VWR Incu-Line simulando un molino de bolas

Tras pesar polvo de  $Fe_3O_4$  de tamaño micrométrico, se añade a la mezcla y se vuelve a introducir en la incubadora, programándose para que mantenga las mismas condiciones que en la etapa anterior, pero durante un período de 8 horas.

Una vez finalizado este paso, se procede a añadir el aglutinante (poliestireno (PS)) y reintroducir la mezcla en la incubadora durante un período de 3 horas manteniendo las condiciones de temperatura y velocidad anteriores.

Tabla 1. Pesos de los componentes de la suspensión

Magnetita, $Fe_3O_4$ (g)	Canfeno (g)	KD4 (g)	Poliestireno (g)
8,426	12,456	0,843	0,171

Para analizar la influencia de la inclusión del aglutinante en el proceso de solidificación direccional, en dos muestras se procedió a añadir la mitad de poliestireno (5% peso en volumen) y a prescindir de él respectivamente.

Antes de realizar el vertido de la mezcla, se procede a llevar ésta a ultrasonidos durante unos minutos, para eliminar tanto el aire como las posibles burbujas que se hayan podido formar. El baño de ultrasonidos puede observarse en la ilustración 54.



Ilustración 54. Baño de ultrasonidos VWR Ultrasonic Cleaner USC-TH

## 2.2. Vertido en molde y solidificación direccional

Durante esta fase se produce el vertido de la mezcla en el molde. En el presente trabajo se han utilizado moldes de cobre, cuyas paredes y parte superior han sido aisladas para producir una solidificación direccional desde la base hasta la parte superior, circulando por la primera de ellas un flujo de agua con la intención de extraer calor. La superficie del molde ha sido recubierta por una capa de papel de aluminio que se ha sujetado con una cinta de teflón, a fin de evitar posibles fugas, así como de una lámina de teflón, para favorecer el proceso de desmoldado y darle a la pieza la forma deseada.

Durante el proceso de solidificación se controla la temperatura en el interior de la muestra, siendo posible al disponer de cuatro termopares a diferentes alturas respecto a la base del molde y entre ellos (0/4/8/12mm). Estos termopares proporcionarán una serie de datos recogidos por un termómetro de adquisición de datos que permitirán conocer tanto la temperatura medida por cada termopar en todo instante del proceso como la velocidad del frente de solidificación, entre otros aspectos. En las ilustraciones 54 y 55 pueden observarse la incubadora y el termómetro de adquisición de datos utilizados respectivamente.



Ilustración 55. Incubadora VWR Incu-Line 68R

Ilustración 56. Termómetro de adquisición de datos TC direct

La solidificación se produjo para distintos gradientes térmicos, tomando como temperatura inicial 60 °C en la

pieza. Así mismo, la incubadora se programó de forma que disminuyese su temperatura 5 °C cada 30 minutos hasta llegar a la temperatura final del gradiente, consiguiendo así control en la solidificación. El flujo de agua de refrigeración se abrió desde el instante inicial de la solidificación. En la ilustración 56 puede observarse el dispositivo utilizado para la refrigeración del molde.



Ilustración 57. Dispositivo para refrigeración a temperatura constante Selecta Digiterm 200

En la siguiente tabla se muestra un resumen del proceso de solidificación seguido para cada muestra.

Tabla 2. Resumen de las condiciones de solidificación para cada muestra

Muestra	Temperatura mezcla (°C)	Temperatura incubadora (°C)		Tiempo en incubadora (h)	PS (%vol)	
		Inicial	Final			
30	60	60	30	3,5	10	
35			35	3		
40			40			
42,5			42,5			
42,5/5			42,5	2,5		5
42,5/0			42,5			0

### 2.3. Sublimación

Una vez finalizada la solidificación, se extrajo el molde de la incubadora y se deposita a baja temperatura (-15/-20°C) durante un tiempo de 20-30 minutos, para facilitar el desmolde y asegurar que se ha completado la solidificación. Tras tomar los pesos y medidas correspondientes, se deposita sobre una placa de material cerámico, donde se llevará a cabo el proceso de sublimación del canfeno. Éste se realiza a temperatura y presión ambiente, permitiendo la extracción de la práctica totalidad del canfeno. Aunque la duración de esta fase fue variable según la muestra, en ningún caso fue inferior a 144 horas, intervalo de tiempo que garantiza que la sublimación se completase. También al finalizar la etapa de sublimación, se tomaron pesos y medidas de la muestra.

## 2.4. Sinterización-Reducción

Una vez completada la fase de sublimación se tomaron los pesos y medidas pertinentes, pasando a la fase de sinterización. Para ello, se hizo uso de un horno tubular, dentro del cual se somete a la muestra a un ciclo térmico. Este proceso permite la eliminación del poliestireno y el dispersante, así como la compactación y aumento de resistencia de las paredes de la muestra. Por otro lado, el ciclo de reducción permite la obtención de una estructura pura de  $\text{Fe}$ , lo cual se consigue mediante la introducción en el horno tubular de un gas conocido como Noxal ( $\text{Ar} - 10\text{H}_2$ ). El horno tubular utilizado es el que puede verse en la ilustración 58.

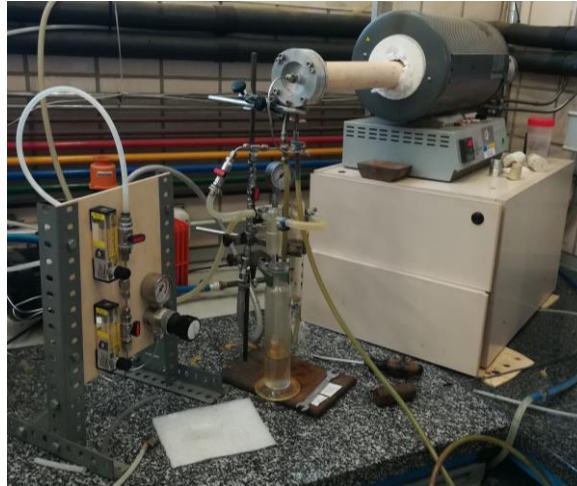


Ilustración 58. Horno tubular Biomet Thermolyne 21100 Tube Furnace utilizado en la sinterización

En ellas, es posible observar la forma tubular del horno, el cual puede operar abierto a la atmósfera o en atmósfera cerrada gracias a una junta tórica que incorpora una entrada de gases, siendo este último el caso utilizado en el presente trabajo. Esta junta además del paso del gas deseado permite realizar vacío en el interior del horno. Para ello, existen varias líneas, incluyendo las de expulsión de los gases al exterior, las de paso de los gases deseados en todo momento del proceso, o la de realización de vacío. Por medidas de seguridad, la presión en la línea de paso del Noxal nunca supera los 0,5 bar. El ciclo de sinterización-reducción seguido es el que puede apreciarse en la ilustración 59.

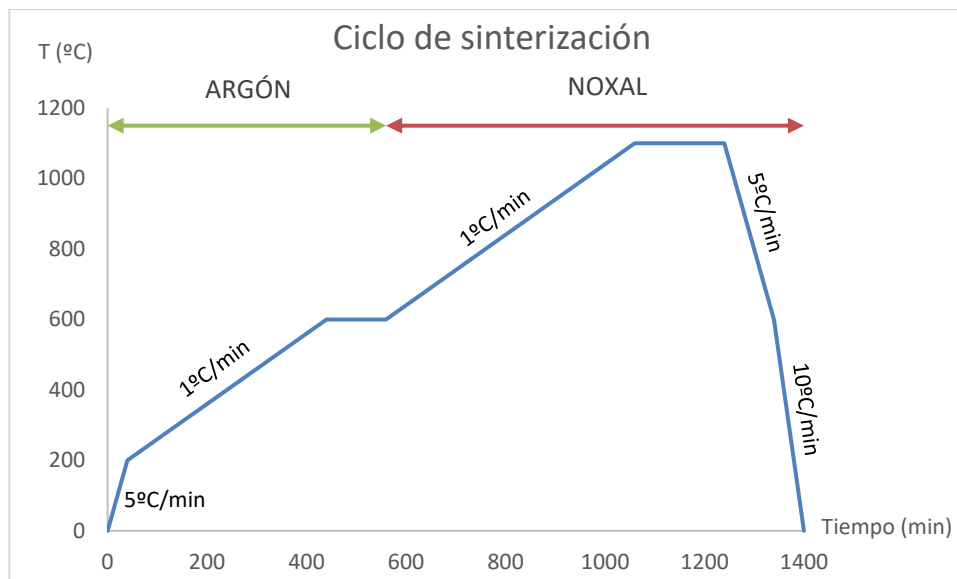


Ilustración 59. Ciclo seguido durante la sinterización de las muestras

En él, se puede apreciar que se han aplicado varias rampas de calentamiento. Inicialmente se inyectó argón tras realizarse vacío en el horno después de su cierre. En esta fase, se comienza aplicando una rampa de 5°C/min hasta que se alcanzó una temperatura de 200°C, cambiando a 1°C/min hasta que la temperatura en el interior del horno alcanza los 600°C. Una vez conseguida esta temperatura, se mantiene durante un período de 2 horas con el fin de eliminar tanto el aglutinante como el dispersante.

Tras este período de 2 horas se corta el suministro de argón y se procede a la inyección de Noxal, manteniendo una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta que se alcanzan 1100°C. Una vez alcanzada se mantendrá el horno a esta temperatura durante 3 horas, produciéndose la reducción del óxido de hierro y la sinterización en sí, compactándose y densificándose la pieza.

El proceso de enfriado se produjo de forma controlada para evitar que un descenso brusco de la temperatura produjese defectos en la estructura de la muestra. Así, se mantuvo una rampa de enfriamiento de 5°C/min hasta alcanzar los 600°C, modificándose a 10°C hasta alcanzar la temperatura ambiente. En este punto se extrajo la pieza del horno y se tomaron las medidas y pesos correspondientes.

## 2.5. Preparación metalográfica

Una vez sinterizada la pieza, se preparó ésta para su posterior observación en el microscopio. Para ello, se realizaron procesos de empastillado, corte y pulido.

Previo a empastillar la pieza, es necesario rellenar los numerosos huecos existentes en la muestra, para que al observarla la posición de los poros no se vea distorsionada. Para ello, se hizo uso de la cera Pelco Quickstick™ Mounting Wax, con una temperatura de servicio de 100-200 °C, realizándose el proceso a una temperatura del orden de 160°C. Para ello, se situó la muestra en un molde de papel de aluminio, y éste sobre una agitadora Ikamag-RCT, finalizando el proceso cuando la cera ha cubierto completamente la muestra y dejando que el conjunto cera-muestra se enfríe. En la ilustración 60 puede observarse la agitadora utilizada, y en la ilustración 61 la cera con la que se realizó el proceso.



Ilustración 60. Agitadora Ikamag-RCT utilizado para la fusión de la cera y su introducción en la muestra

Ilustración 61. Cera Pelco Quickstick™ 135 Mounting Wax

Para realizar el empastillado se utilizó una resina acrílica, que permita realizar un corte a la pieza por donde se desee para su posterior pulido y observación. En este trabajo se ha utilizado la resina 'Metkon DMT CON Powder' y el endurecedor 'Metkon DMT ACE Liquid' en una proporción 2:1. Ambos pueden observarse en la ilustración 62. Se colocó la pieza en un molde cilíndrico polimérico y se vertió la mezcla de resina y



endurecedor hasta que se cubrió la pieza por completo, dejándose endurecer posteriormente y procediendo a su desmoldeo una vez endurecido.



Ilustración 62. Componentes Metkon utilizados para la formación de la resina

El corte se realizó de manera transversal, para obtener una sección de la pieza en la que se pudieran apreciar las 4 alturas en las que se situaron los termopares. Para ello, se utilizó la cortadora ‘Struers Secotom-10’ que se ve en la ilustración 63.



Ilustración 63. Cortadora Struers Secotom-10

Al realizar el proceso de desbastado y pulido, se utilizan en primer lugar una serie de lijas de carburo de silicio con distintos tamaños de grano, que al ser utilizadas de mayor a menor tamaño de grano consiguen una superficie lisa y pulida, libre de impurezas. Para favorecer que la superficie sea pulida y homogénea, la pieza se va situando respecto a la pulidora con una variación de 90° respecto a la anterior lija. Las pulidoras utilizadas, ‘Struers Knuth-Rotor 2’ y ‘Struers Knuth-Rotor 3’, pueden observarse en la ilustración 64.



Ilustración 64. Pulidoras utilizadas para el desbastado de la pieza

Para completar la operación de pulido, se realizó un último proceso en la pulidora ‘Struers LaboPol-1’, que puede observarse en la ilustración 65. Sobre el paño de pulido se vierte polvo de alúmina con un tamaño de grano de 1  $\mu\text{m}$ . Realizando pasadas en sentido contrario al de giro de la pulidora se consigue un pulido de tipo espejo, que favorece la observación en el microscopio de la muestra con mayor claridad.



Ilustración 65. Pulidora utilizada para el pulido final de la sección de la pieza cortada

En la ilustración 66 puede observarse una muestra tras completar este proceso, habiendo pasado por la fase de pulido (izquierda) y sin él, únicamente tras el proceso de corte (derecha).

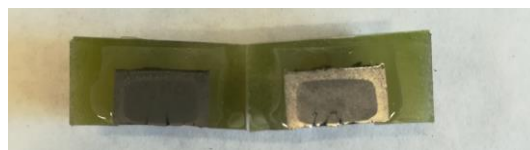


Ilustración 66. Corte de la pieza pulida (i) y sin pulir (d)

## 2.6. Microscopía

Para realizar la observación microscópica, se hizo uso del microscopio ‘Nikon eclipse MA100N’, que puede apreciarse en la ilustración 67. Éste, conectado a una computadora y al programa NIS-elements BR, permite la obtención de fotografías de alta resolución, así como del escalado de las mismas. Se tomaron fotografías a las distintas alturas donde se situaron los termopares, pudiendo observarse tanto el tamaño del poro como de la pared de la muestra.



Ilustración 67. Microscopio utilizado para la obtención de micrografías de las muestras

Posteriormente, haciendo uso del programa FijiApp, con su extensión BoneJ, se pudo caracterizar el tamaño de poro y pared de las distintas fotografías tomadas. En la ilustración 68 pueden observarse los distintos resultados obtenidos, incluyendo la fotografía microscópica original (68.a), la fotografía en binario (68.b), la caracterización de los poros (68.c) y el histograma resultante (68.d).

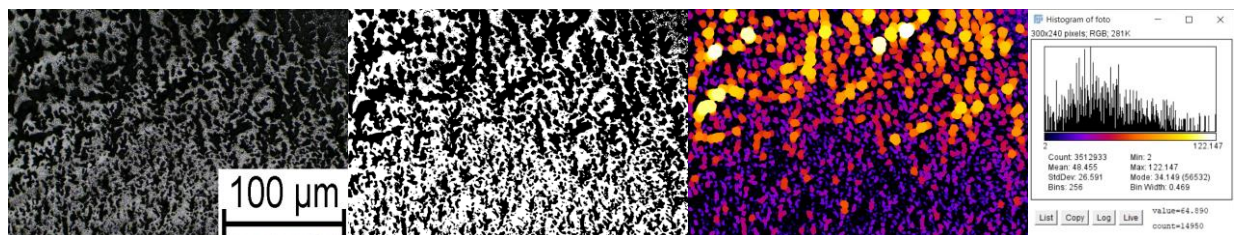


Ilustración 68. Micrografía de la microestructura resultante (a), imagen binaria de la micrografía (b), caracterización de los poros de la micrografía (c) e histograma resultante (d)

## 3 RESULTADOS

En las primeras 4 muestras se llevaron a cabo diferentes gradientes térmicos, manteniendo la composición, comenzando siempre en una temperatura de referencia de 60 °C. Posteriormente, se realizaron dos muestras más, para analizar el efecto de prescindir del aglutinante o de añadirlo en una cantidad inferior a la que albergan las muestras anteriores. En este caso, para las tres muestras analizadas se llevó a cabo un gradiente térmico que partía de la temperatura de referencia hasta llegar a 42,5 °C. Para este segundo análisis se utilizó la muestra 42,5 como muestra con la cantidad de aglutinante estándar, no siendo necesario realizar otra muestra adicional.

Se observó durante el proceso que, si bien la mezcla de los componentes no revestía gran dificultad, sí era importante que se realizara durante el tiempo suficiente para que el canfeno alcanzara el estado líquido en su totalidad, resultando una mezcla con viscosidad moderada. Respecto al proceso de vertido y solidificación, resultó de capital importancia la estabilización de las temperaturas en la incubadora previa a comenzar con el proceso de solidificación. El desmoldado podría definirse como el paso clave en el proceso, siendo trabajoso en algunas de las muestras y debiendo realizarse con gran cuidado para no dañar o provocar defectos en las muestras. La sublimación y sinterización se realizaron de manera similar para todas las muestras, no resultando costosas ni de gran dificultad más allá de la instalación necesaria para llevar a cabo la sinterización.

### 3.1 Evolución de las temperaturas durante el enfriamiento

A continuación, se presenta en la ilustración 69 una gráfica en la que se observa la temperatura experimentada por cada termopar (0, 4, 8 y 12 mm) en cada momento del proceso de solidificación, para la muestra 35. Así mismo, en la misma gráfica se pueden observar la velocidad de enfriamiento (CR), velocidad de avance del frente de solidificación ( $v$ ) y gradiente de temperaturas experimentado por el frente de solidificación ( $G$ ). Estos tres parámetros siguen las siguientes fórmulas:

$$CR_h = \frac{60 - 42,5}{t_{sol_h}} \quad [1/s]$$

$$v_h = \frac{4 \text{ mm}}{t_{sol_{h+4}} - t_{sol_h}} \quad [cm/s]$$

$$G_h = \frac{T_{t_{h+4}} - T_{t_h}}{4 \text{ mm}} \quad [°C/cm]$$

siendo  $t_h$ :

$$t_h = \frac{t_{sol_{h+4}} - t_{sol_h}}{2}$$

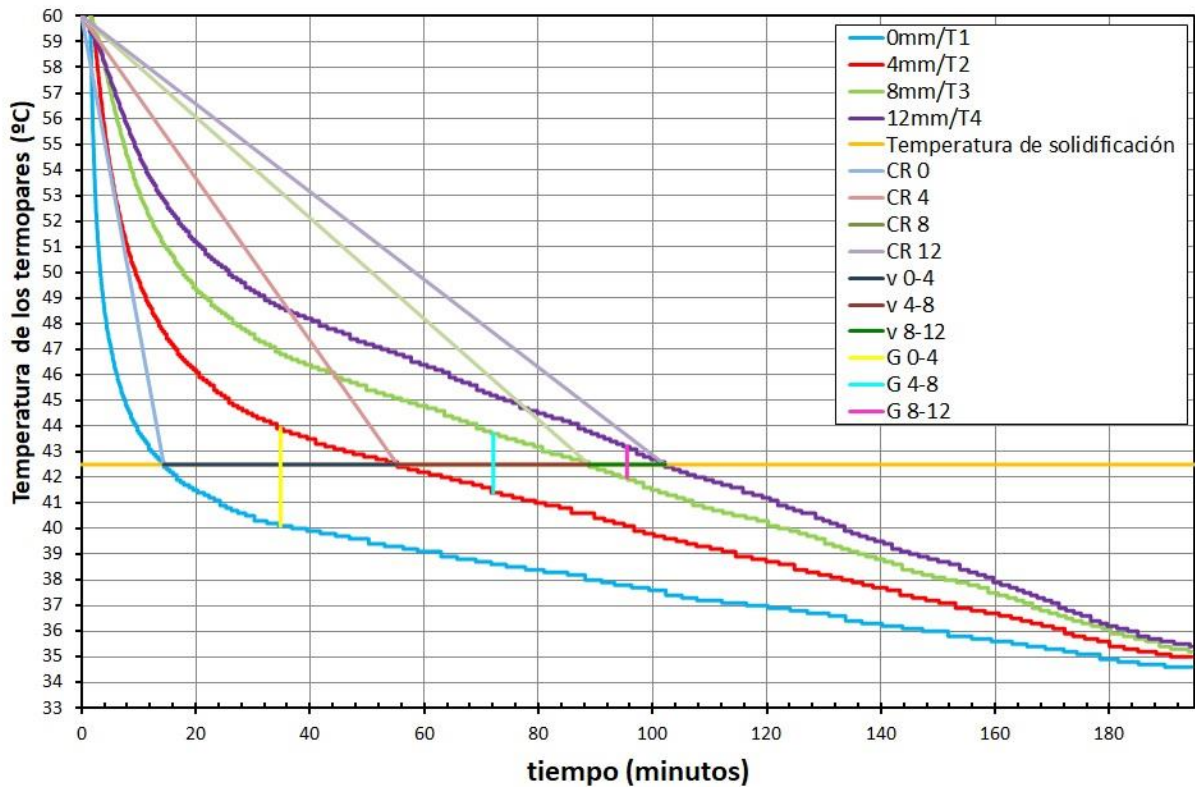


Ilustración 69. Gráfica temperatura-tiempo que incluye el gradiente de temperatura seguido, velocidad de enfriamiento, velocidad del avance del frente de solidificación y gradiente de temperaturas para las distintas alturas medidas para la muestra 35

En la gráfica puede observarse como la pendiente de la velocidad de enfriamiento va descendiendo según aumenta la altura a la que se sitúa el termopar, siendo también el gradiente de temperaturas experimentado entre dos termopares mayor entre dos termopares situados a menor altura en la pieza. La velocidad de avance del frente de solidificación aumenta cuando aumenta la altura de posición de los dos termopares entre los que se realiza la medida.

A continuación, se presentan en las tablas 3, 4 y 5 los datos numéricos correspondientes a los parámetros mostrados en la gráfica anterior para cada una de las muestras.

Tabla 3. Velocidad de enfriamiento para cada altura en las que hubo medición de temperaturas en cada muestra obtenida [ $1/s \cdot 10^{-3}$ ]

ALTURA (mm)	MUESTRA					
	30	35	40	42,5	42,5/5	42,5/0
12	3,76	2,85	2,22	2,05	1,96	2,04
8	6,13	3,28	2,61	2,09	2,03	2,08
4	10,2	5,27	2,40	2,15	2,14	2,17
0	28,9	20,2	3,07	2,51	2,38	2,42

Tabla 4. Velocidad de avance del frente solidificación entre las distintas alturas de medición para cada muestra obtenida [ $\text{cm/s} \cdot 10^{-4}$ ]

ALTURA (mm)	MUESTRA					
	30	35	40	42,5	42,5/5	42,5/0
8-12	2,23	5,03	26,5	27	13,4	27,2
4-8	3,54	1,98	8,83	8,83	8,36	10,9
0-4	3,62	1,63	2,50	4,33	4,95	4,94

Tabla 5. Gradiente de temperaturas del frente de solidificación entre las distintas alturas de medición para cada muestra obtenida [ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ]

ALTURA (mm)	MUESTRA					
	30	35	40	42,5	42,5/5	42,5/0
8-12	7	3	1	0,5	0,5	0,25
4-8	6,25	5,75	1,5	1	0,75	1
0-4	11,25	9,5	3,75	1,5	1,5	1

### 3.2 Evolución gravimétrica y volumétrica

En la ilustración 70 puede observarse el estado de la muestra 30 tras las etapas de solidificación, sublimación y sinterización, en sus vistas frontal y superior.

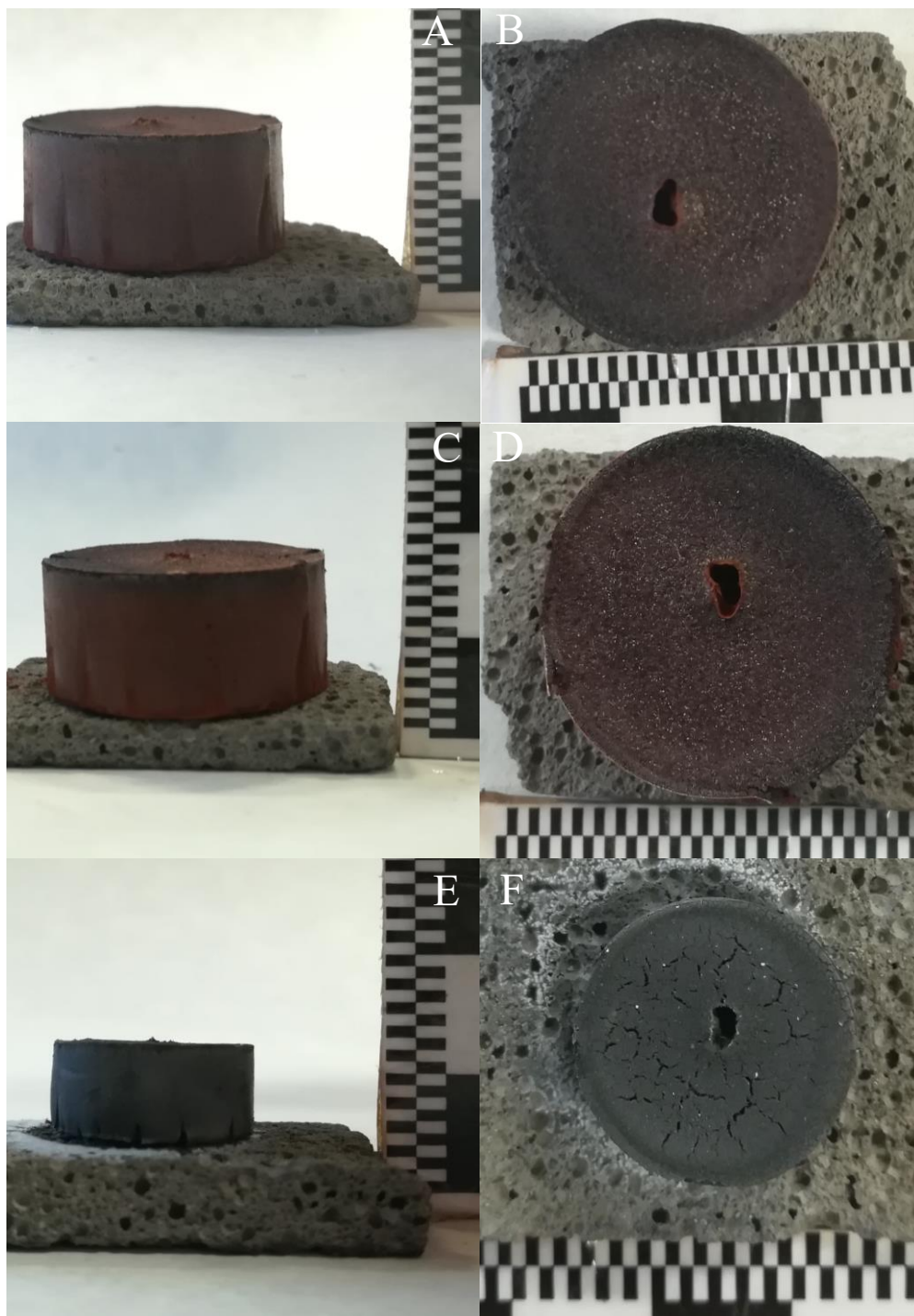


Ilustración 70. Vista frontal (a, c, e) y superior (b, d, f) de la muestra 30 tras las etapas de solidificación (a, b), sublimación (c, d) y sinterización (e, f)

En la tabla 6 se presentan las variaciones porcentuales de masa de las muestras realizadas tras completarse las fases de solidificación, sublimación y sinterización, así como la de volumen existente desde el volumen inicial de la muestra tras realizarse la solidificación completa de la misma. Puede observarse que la masa se reduce aproximadamente en un 50-55% tras la sublimación, y un 70-75% tras la sinterización, respecto a la masa inicial. Respecto al volumen, se reduce en un 10% aproximadamente tras completarse la sublimación, y un 80% de forma aproximada tras la sinterización de la muestra.

Tabla 6. Variación porcentual de masa y volumen tras cada etapa respecto a los valores iniciales

MUESTRA	INICIAL		SUBLIMACIÓN		SINTERIZACIÓN	
	Masa (g)	Volumen ( $cm^3$ )	% Masa	% Volumen	% Masa	% Volumen
30	12,17	9,94	56	11	73	82
35	14,46	11,53	57	6	74	80
40	15,17	12,95	57	15	74	81
42,5	13,71	11,95	55	15	73	81
42,5/5	12,99	11,14	56	10	77	86
42,5/0	13,55	11,24	50	14	74	76

### 3.3 Caracterización microestructural

En las tablas 7 y 8 se muestran los tamaños medios de poro y pared para cada una de las muestras realizadas, a cada altura en la que se situó un termopar (0, 4, 8 y 12 mm). Puede observarse como el tamaño de poro aumenta conforme aumenta la altura a la que se sitúa el termopar, siendo esta variación más acusada en alturas cercanas a la base. Por otro lado, el tamaño medio de pared se mantiene aproximadamente en valores del mismo orden, sin grandes variaciones. En las muestras con distintos porcentajes de poliestireno esto no ocurre, señalándose esto mismo más adelante.

Tabla 7. Tamaño medio de poro para las distintas muestras obtenidas [ $\mu m$ ]

MUESTRA	ALTURA			
	0 mm	4 mm	8 mm	12 mm
30	6,3	25,1	28,1	29,4
35	9,4	45,2	49,3	39,3
40	13,4	32,8	34,2	42,4
42,5	17,4	39,7	53,9	76,8
42,5/5	21,2	42,4	36,3	34,4
42,5/0	5,2	68,4	59,9	20,2



Tabla 8. Tamaño medio de pared para las distintas muestras obtenidas [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRA	ALTURA			
	0 mm	4 mm	8 mm	12 mm
30	4,8	5,5	4,7	5,1
35	8,4	15,2	8,5	6,4
40	10,7	11,2	9,1	11,1
42,5	10,2	11,1	10,2	11,1
42,5/5	12,8	20,4	10,6	7,1
42,5/0	3,9	37	16,2	57,4

A continuación, se muestran en las ilustraciones 71 y 72 dos gráficas comparando en la ilustración 71 la relación entre el espacio interdendrítico y la velocidad de enfriamiento; y entre la velocidad de avance del frente de solidificación y el gradiente de temperaturas experimentado en la ilustración 72, a cada una de las alturas consideradas para las diferentes muestras con distintos gradientes térmicos. Puede observarse como conforme la velocidad de enfriamiento aumenta, el espaciado interdendrítico disminuye, correspondiéndose con las alturas de termopared situadas cerca de la base los valores mayores de velocidad de enfriamiento.

Respecto a la velocidad del frente de solidificación, se aprecia que conforme aumenta ésta, disminuye el gradiente de temperaturas experimentado entre los dos termopares considerados, siendo el máximo de la velocidad de avance del frente de solidificación en las alturas más alejadas de la base de la muestra y los valores mayores del gradiente de temperaturas en las alturas cercanas a la base de la misma.

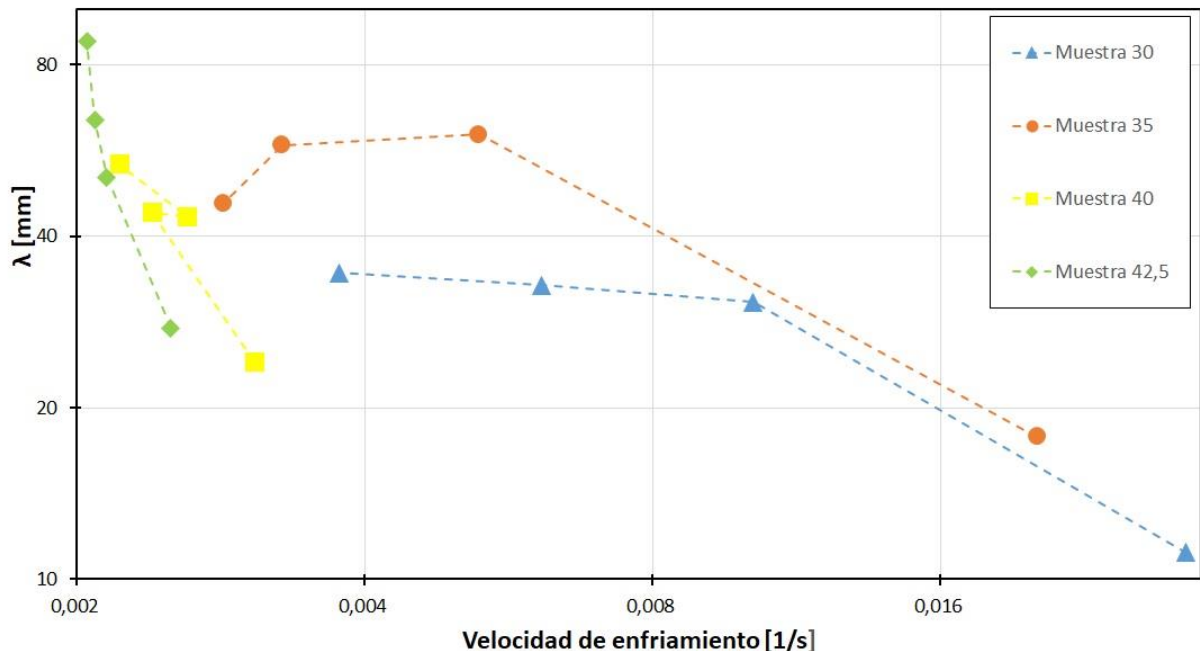


Ilustración 71. Relación entre espaciado interdendrítico y velocidad de enfriamiento para las muestras con distintos gradientes térmicos

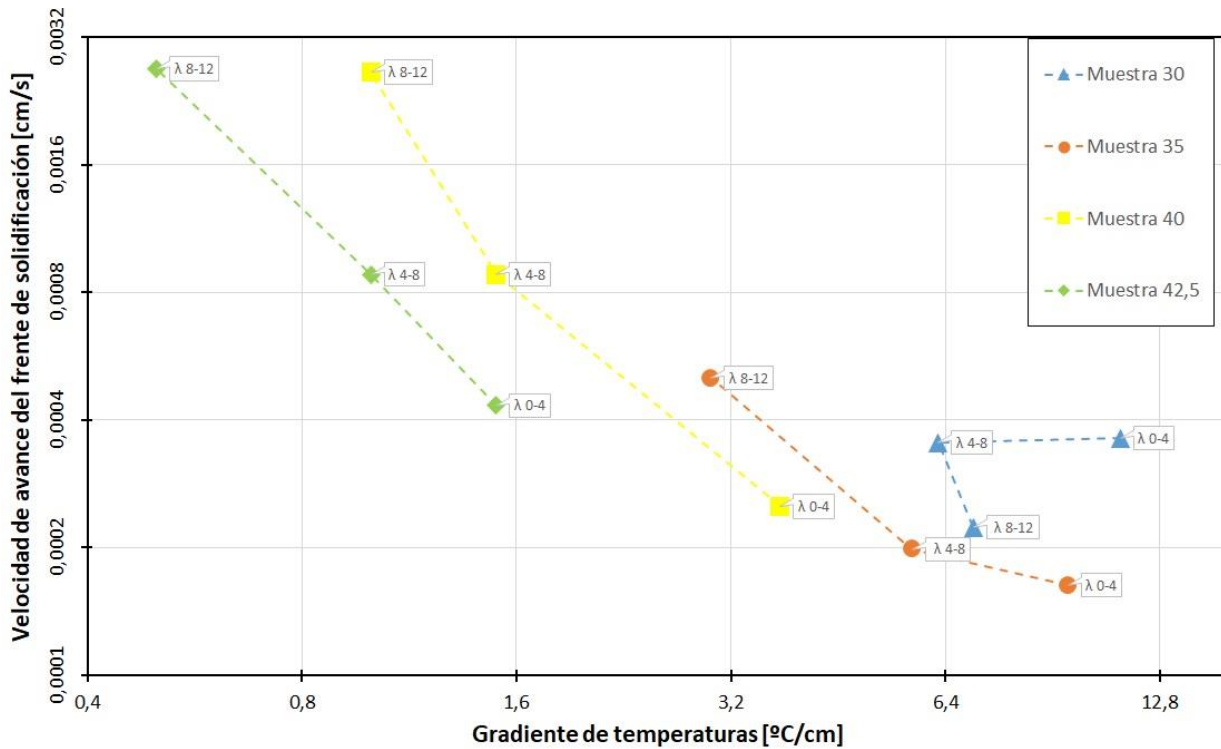


Ilustración 72. Relación entre la velocidad de avance del frente de solidificación y el gradiente de temperaturas experimentado para las muestras con distintos gradientes térmicos

A continuación, se presentan en la ilustración 73 distintas microfografías para las muestras con distintos gradientes térmicos experimentados, a las distintas alturas donde se situaron los termopares. En ellas, pueden apreciarse la microestructura de la muestra a distintas alturas, siendo posible la comparación entre las distintas muestras a una misma altura. Es apreciable que en las muestras con un gradiente de temperaturas más moderado (40°C y 42,5°C) la microestructura se organiza formando trozos de mayor tamaño, con una densidad de material alta a alturas de la muestra cercanas a la base, existiendo un mayor vacío a alturas más alejadas si bien el material existente sigue formándose en trozos de tamaño considerable.

Por el contrario, en las muestras con un gradiente térmico más acusado (35°C y 30°C) puede observarse como la microestructura se dispone de manera mucho más distribuida, existiendo una mayor densidad de material en la base tal y como ocurría en las muestras con menor gradiente de temperaturas, pero siendo el tamaño de los pedazos de material bastante más moderado, así como la variación de estos conforme varía la altura a la que se tomó la microfografía.

En todas las microfografías puede apreciarse la estructura dendrítica de crecimiento que presentan todas las muestras, difiriendo entre ellas en longitud y grosor.

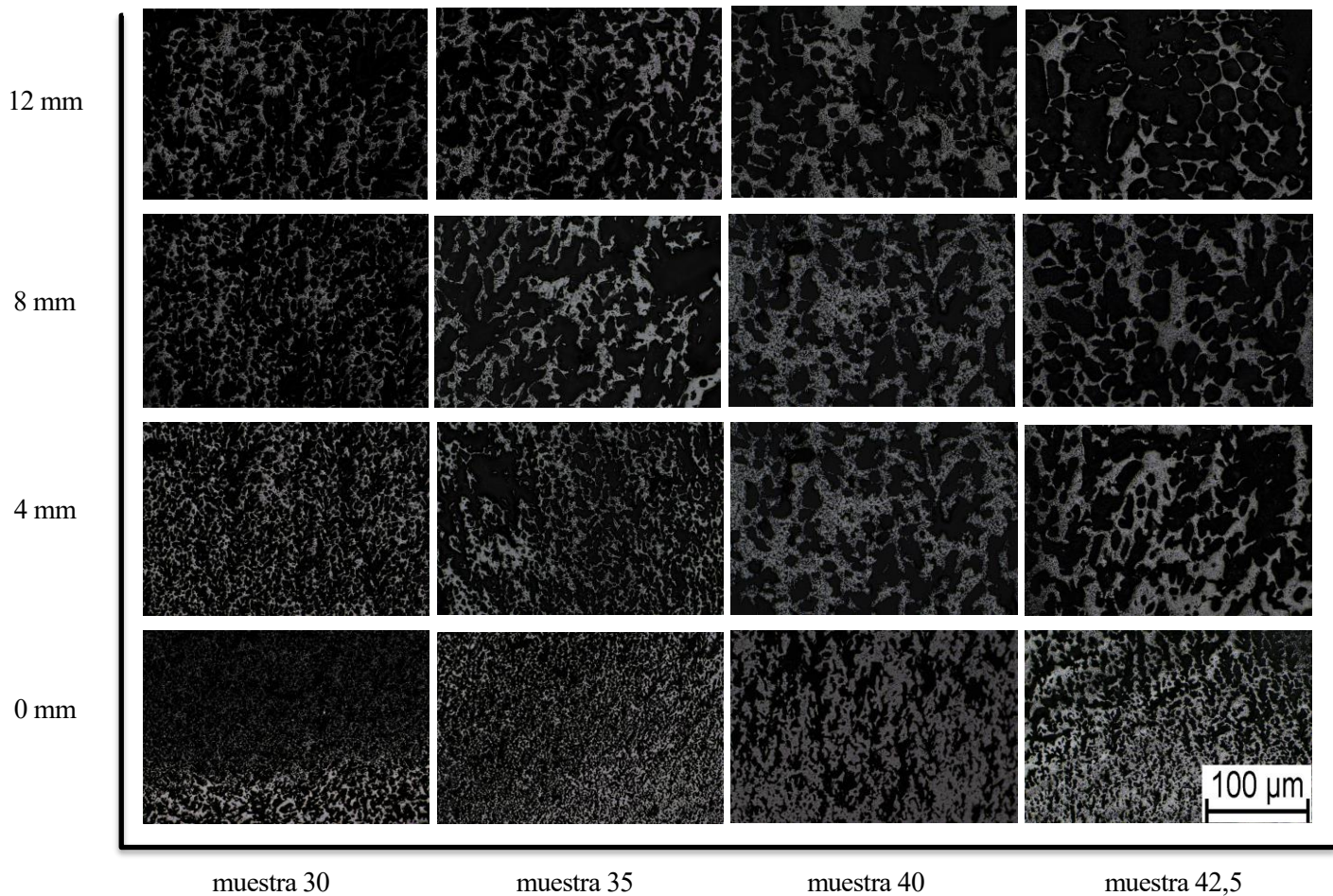


Ilustración 73. Micrografías de las muestras con distintos gradientes térmicos (30°C, 35°C, 40°C y 42,5°C) a las distintas alturas donde se situaron los termopares (0 mm, 4 mm, 8 mm y 12 mm)

### 3.3.1. Influencia del PS

A nivel de preparación de mezcla, no se observaron grandes diferencias más allá de la inclusión del poliestireno o no, resultando una mezcla de características similares en los tres casos considerados. Lo mismo ocurrió durante la solidificación, realizándose el mismo gradiente térmico para el caso con poliestireno, sin él y con una cantidad intermedia.

Al desmoldarse sí se apreció una diferencia notable en la densidad estructural de la muestra sin poliestireno, llegando a aparecer una grieta visible a simple vista, la cual se acrecentó durante las etapas de sublimación y sinterización, llegando a fracturarse al final de esta etapa. De igual forma, se observan cambios en el color de las muestras, apreciándose de forma más diferenciada dos zonas en el caso sin poliestireno y con una cantidad intermedia, y siendo la diferencia entre las dos zonas menos acusada en el caso en que se añadió poliestireno.

En cambio, al sinterizarse se observó que, si bien estas dos zonas siguen existiendo en las muestras con y sin poliestireno, en la muestra con una cantidad intermedia esta dualidad de zonas desapareció casi en su totalidad. Así mismo, se observa una mayor densidad estructural en la muestra con poliestireno que en la que se decidió no añadir aglutinante.

Una vez tomadas las micrografías de las muestras, se pudo observar que, si bien en la muestra 42,5 las variaciones de tamaño de poro y pared seguían una progresión tal que el tamaño medio de poro aumentaba conforme mayor fuera la altura a la que se situaba el termopar, manteniéndose aproximadamente constante el

tamaño medio de pared, esto no ocurría en las muestras con distinta cantidad de poliestireno, existiendo tamaños de poro y pared mayores a alturas intermedias de las muestras que en las superiores, siendo estas variaciones más acusadas en la muestra 42,5/0 que en la muestra 42,5/5.

A continuación, se presentan micrografías de las muestras con distintas cantidades de poliestireno añadido, para una misma altura. Esto puede observarse en la ilustración 74. Es posible observar que, si bien en las tres muestras se puede apreciar la estructura dendrítica de la microestructura, el grosor de las mismas y su disposición sí sufren variaciones.

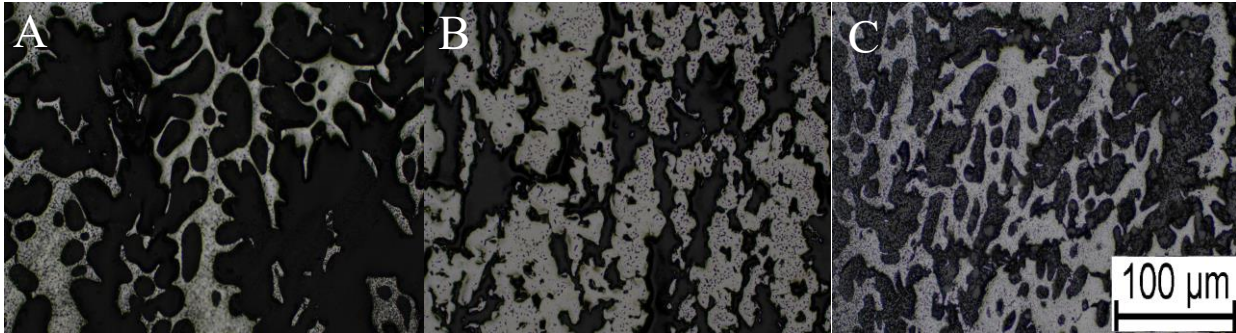


Ilustración 74. Micrografías de las muestras 42,5/0 (a), 42,5/5 (b) y 42,5 (c), mostrando la microestructura resultante de las muestras a una altura de termopar de 4 mm.

# 4 CONCLUSIONES

---

El presente trabajo permite conocer en profundidad la relación entre el gradiente de temperaturas aplicado durante el proceso de solidificación direccional y el tamaño de la microestructura resultante de la muestra, pudiendo conocer de forma aproximada el tamaño medio de poro o pared antes de aplicar un gradiente térmico concreto.

Por otro lado, los resultados del estudio también destacan la función del aglutinante y su efecto al incluirlo en la mezcla, permitiendo una mayor uniformidad en la microestructura, permitiendo predecir en qué zona de la pieza existirá un mayor tamaño de poro, pudiendo situar la refrigeración del molde donde se desee para conseguir la disposición de la microestructura deseada.

Es resaltable que el gradiente de temperaturas aplicado no tiene efectos reseñables en el porcentaje de masa y volumen que pierde la muestra, tanto tras completarse la sublimación como la sinterización, manteniéndose aproximadamente constantes ambos valores porcentuales en todas las muestras realizadas.

Respecto al proceso, cabe destacar la facilidad para realizar la etapa de sublimación que proporciona el uso de canfeno como líquido vehicular, permitiendo realizarla a temperatura ambiente. Como posible mejora a implantar en dicho proceso, sería interesante implementar una forma alternativa para el momento del desmoldado de la muestra, evitando posibles daños en la muestra cuya densidad estructural no es elevada en ese momento. También, previa al empastillado de la muestra, sería interesante hallar alguna manera de saber de forma aproximada si la cera ha penetrado de forma completa en el interior de la muestra, más allá de que el nivel de cera derretida supere la altura de la muestra, lo cual ahorraría material y tiempo y evitaría posibles vacíos en el interior de la pieza. También sería una opción factible un cambio en la estructura del molde, ya que al ser necesario ensamblar las partes antes de la solidificación de cada muestra, un fallo en el aislamiento inferior o lateral del mismo provoca la fuga de la mezcla, no permitiendo que la muestra solidifique con la altura suficiente para poder realizar el estudio completo.

Se consiguió el objetivo deseado, consistente en observar las posibles diferencias en el proceso al variar el gradiente térmico aplicado o la cantidad de aglutinante en la mezcla, el cual se favoreció al utilizar cantidades de los componentes de la mezcla escogidas en un porcentaje que garantizaba la correcta solidificación de las muestras, sin tener que variar las cantidades incluidas en la mezcla inicialmente hasta encontrar las correctas.

En conclusión, el método de solidificación direccional es de gran utilidad si se desea realizar una muestra de un material poroso, metálico o no, pudiendo realizarse estudios relativos a la estructura y propiedades del material de cara a una posible fabricación, sin requerir grandes cantidades de material ni procesos de complejidad elevada y permitiendo variar la composición de la mezcla o el proceso de solidificación de manera sencilla.



## REFERENCIAS

- [ARA 2004] K. Araki and J.W. Halloran, *Room-temperature freeze casting for ceramics with nonaqueous sublimable vehicles in the naphthalene-camphor eutectic system*. *J. Am. Ceram. Soc.*, (87[11]):2014-2019, 2004.
- [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.
- [BOB 1908] O. Bobertag, K. Feiat & H.W. Fischer, *Über das Ausfrieren von Hydrosolen*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (41): 3675–3679, 1954.
- [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.
- [CHI 2008] Y. Chino and D.C. Dunand, *Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores*. *Acta Materialia*, (56):105\_113, 2008.
- [CUB 2012] A.I. Cuba Ramos and D.C. Dunand, *Processing and characterization of directionally freeze-cast copper foams*. *Metals*, 2012.
- [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.
- [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.
- [DEV 2006] I S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*. *Biomaterials*, (27):5480-5489, 2006.
- [DEV 2007] S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, *Ice-templated porous alumina structures*. *Acta Materialia*, (55):1965\_1974, 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.
- [DU 2013] J. Du, 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.
- [DUN 2009] D.C. Dunand, J.L. Fife, J.C. Li and P.W. Voorhees, *Morphological analysis of pores in directionally freeze-cast titanium foams*. *Journal of Materials Research* 24(1), pp. 117-124, 2009
- [DUN] D. C. Dunand and Amelia A. Plunk, *Iron foams created by directional freeze casting of iron oxide*,

- 2017] *reduction and sintering. Materials Letters* 191, pp. 112-115, 2017.
- [DUN 2018] Scotti, K. L., Dunand, D. C., *Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. Progress in Materials Science* 94, pp. 243 – 305, 2018.
- [FRA 2017] Frank, M.B., Hei Siu, S., Karandikar, K., (...), Graeve, O.A., McKittrick, J., Synergistic structures from magnetic freeze casting with surface magnetized alumina particles and platelets. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 76, pp. 153-163, 2017
- [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.
- [HAD 1998] Hadji, L., Davis, A.M.J., On the interaction of insoluble spherical particles with a solidifying interface in the presence of morphological instabilities. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 529, pp. 33-38, 1998
- [HAD 2004] Hadji, L., Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface. *European Physical Journal B* 37(1), pp. 85-89, 2004
- [JUN 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.
- [JUN 2013] Jung, H.-D., Yook, S.-W., Jang, T.-S., (...), Kim, H.-E., Koh, Y.-H., Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (Ti) scaffolds. *Materials Science and Engineering C* 33(1), pp. 59-63, 2013
- [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.
- [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.
- [LEF 2008] Lefebvre, L.-P., Banhart, J., Dunand, D.C. *Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments. Advanced Engineering Materials*, 10, No. 9, 775-778, 2008.
- [LI 2011] J.C. Li and D.C. Dunand, *Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. Acta Materialia*, (59):146-158, 2011.
- [LI 2012] Li, W. L., Lu, K. & Walz, J. Y., *Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. International Materials Reviews*, 57:1, 37-60, 2012.
- [MAX 1954] W.A. Maxwell, R.S. Gurnick, and A.C. Francisco, *Preliminary investigation of the "freeze casting" method for forming refractory powders.*, 1954.
- [MIY 1985] A. Miyamoto, M. Miura, K. Sakamoto, S. Kamitomal, Y. Yosaki, Y. Murakami. *Development of a germanium oxide media for the production of concentrated hydrogen by the steam-iron process. Ind Eng Chem Prod Res Dev*, (3[23]): 467-70,1985.
- [MIY 1992] O. Miyawaki, T. Abe, and T. Yano, *Freezing and Ice Structure Formed in Protein Gels. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 56(6), pp. 953-957, 1992.



- [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.
- [MUL 1962] Mullins, W.W., Sekerka, R. F, *Application of linear programming theory to crystal faceting. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(6), pp. 801-803, 1962.
- [NEL 2019] Nelson, I., Ogden, T.A., Al Khateeb, S., (...), Abbott, J.J., Naleway, S.E., *Freeze-Casting of Surface-Magnetized Iron(II,III) Oxide Particles in a Uniform Static Magnetic Field Generated by a Helmholtz Coil. Advanced Engineering Materials* 21(3),1801092, 2019
- [NEL 2019] I Nelson, I., Gardner, L., Carlson, K., Naleway, S.E., *Freeze casting of iron oxide subject to a tri-axial nested Helmholtz-coils driven uniform magnetic field for tailored porous scaffolds. Acta Materialia* 173, pp. 106-116, 2019
- [PAR 2018] Hyeji Park, Teakyung Um, Kicheol Hong, Jin Soo Kang, Ho-Seok Nam, Kyung Jung Kwon, Yung-Eun 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.
- [POR 2019] Porter, M.M., Niksiar, P., Frank, M.B., McKittrick, J., *Microstructural evolution of paramagnetic materials by magnetic freeze casting. Journal of Materials Research and Technology* 8(2), pp. 2247-2254, 2019
- [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.
- [SIL 2015] Silva, A.M.A., Nunes, E.H.M., Souza, D.F., Houmard, M., Vasconcelos, W.L., *The influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the pore structure and mechanical strength of TiO<sub>2</sub>-containing alumina obtained by freeze casting. Ceramics International*, 41, pp. 14049-1405, 2015.
- [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.
- [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.
- [TON 1985] H.M. Tong and C.C. Gryte, *Mechanism of lamellar spacing adjustment in directionally frozen agar gels. Colloid & Polymer Sci*, (263):147-155, 1985.
- [WANG 2018] Wang, M., Xu, S., *Preparation and Applications of Foam Ceramics. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 186(2),012066, 2018
- [WEN 2019] Wen, P., Qin, Y., Guo, H., Xia, D., Zheng, Y., Jauer, L., Poprawe, R., Voshage, M., Schleifenbaum, J.H., *Additive manufacturing of biodegradable metals: Current research status and future perspectives. Acta Biomaterialia*, 2019
- [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.
- [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.
- [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.

[YOON 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.

[ZAM 2017] Zamanian, A., Aliramaji, S., Mozafari, M., Super-paramagnetic responsive silk fibroin/chitosan/magnetite scaffolds with tunable pore structures for bone tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering C* 70, pp. 736-744, 2017