

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Aeroespacial

Mejoras en el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas de base Fe mediante el método de solidificación direccional

Autor: Ángel Calderón Quintero

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Dep. Ingeniería y Ciencia de los materiales y del
Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Sevilla, 2017



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Aeroespacial

Mejoras en el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas de base Fe mediante el método de solidificación direccional

Autor:

Ángel Calderón Quintero

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor Contratado Doctor

Dep. Ingeniería y Ciencia de los materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017

Trabajo Fin de Grado: Mejoras en el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas de base Fe mediante el método de solidificación direccional

Autor: Ángel Calderón Quintero

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2017

El Secretario del Tribunal

A mi hermana

A mis padres

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi familia, por su confianza ciega en mí y su eterno cariño. Principalmente, a mis padres, hermana y primo por su apoyo incondicional y su ánimo cuando las cosas no iban como deberían. Por enseñarme los valores que hoy sé y por formarme como lo han hecho. Por transmitirme aquello cuánto saben de la mejor manera posible.

Y a los que no están, que seguro estarían orgullosos de mí hoy.

Agradecer especialmente a Don Ranier Sepúlveda Ferrer, tutor de este trabajo. Por su confianza en mí y por el inmenso trabajo y tiempo que me ha dedicado, que no ha sido poco. Por enseñarme a ser paciente y no desistir, e inculcarme la importancia del esfuerzo y la constancia en la investigación.

A todos los profesores que he tenido desde la infancia, por haberme transmitido una educación sólida. Más allá de todo lo aprendido y estudiado, han sabido enseñarme valores humanos.

A mis amigos de siempre, porque han vivido todos estos años en primera persona a pesar de la distancia, con mis derrotas y mis logros. Por saber ser amigos siempre.

A mis amigos de la carrera, quienes han compartido estos años conmigo y se han convertido en familia. Por haber hecho más fácil este camino. Especialmente, y por lo cercano que ha vivido este trabajo conmigo, a María Paz Luque Alcántara.

Y por último, agradecer la oportunidad que me brindó la Universidad para hacer un año de Erasmus en Pisa. Por todo lo que aprendí y crecí, pero sobre todo, por la gran familia que me llevo.

Ángel Calderón Quintero

Sevilla, 2017

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es mejorar el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas mediante el método de solidificación direccional. En tal contexto, se han empleado diferentes polvos de base de Fe, Fe-Co y Fe-Co/Ni en primer lugar, y Fe_2O_3 / NiO finalmente.

El método de solidificación direccional, ampliamente usado para la generación de material poroso cerámico, ha empezado a usarse en los últimos años para su aplicación a materiales metálicos. En este método, se suspenden partículas sólidas en un líquido que actúa como agente vehicular del proceso. Al solidificar dicho líquido, se generan unas determinadas estructuras dendríticas que empujarán a las partículas sólidas al espacio interdendrítico.

Ahí, es donde tiene cabida este TFG, pues según las condiciones de solidificación, entre otros factores, se puede controlar el crecimiento de las dendritas a través del gradiente térmico. Así, en este trabajo se van a fabricar muestras en diferentes equipos de solidificación a diferentes temperaturas y determinando la influencia de imanes. Durante la preparación de la suspensión se emplearán bolas de acero para intentar mejora esta etapa.

Tras un proceso de sublimación posterior a la solidificación de líquido, se obtiene una muestra en verde compuesta por las partículas sólidas y poros y/o canales que replican la forma y posición de las dendritas iniciales.

Finalmente, se somete a las muestras a un ciclo de sinterización-reducción para densificar las paredes y obtener una estructura porosa de Fe-Ni tras la reducción por parte del hidrógeno.

Como líquido vehicular del proceso se ha escogido al canfeno por presentar varias ventajas. Las temperaturas de trabajo del proceso oscilan entre la temperatura ambiente y aproximadamente 60°C , lo que reduce la necesidad de un instrumental relativamente complejo. Las condiciones de sublimación se producen a condiciones ambientales de presión y temperatura. Aunque también se ha utilizado una liofilizadora para acelerar dicha sublimación.

Por otro lado, debido a la importancia en el proceso del tamaño de las partículas sólidas, se han realizado moliendas de Fe – Co para la obtención de granos nanométricos. Así, se ha realizado un estudio de la distribución de tamaños de las partículas. La molienda se realizó en diferentes medios; acetona, etanol y agua

Abstract

The main objective of this work is to improve the process of manufacture of metallic porous samples by Freeze-Casting. In such context, Fe-based metal powder has been used. Firstly, structures of were Fe, Fe-Co y Fe-Co/Ni and Fe_2O_3 / NiO.

Freeze casting, widely used to produce ceramic porous material, has begun to be used for its application to metallic materials in last years. In this method, solid particles are suspended in a liquid that acts as a vehicle for the process. When liquid is solidifying, certain dendritic structures are generated which will push the solid particles into the interdendritic spaces.

That is where this TFG has sense, because it depends on the conditions of solidification, among other factors, the growth of the dendrites can be controlled through the thermal gradient. So, in this work, samples are made in different solidification spaces, at different temperatures, and with the presence of magnets and without them. In addition, during the preparation stage of the suspension, before molding and solidification, some samples are prepared with ball-milling.

After the sublimation process, samples are composed with solid and with pores and /or channels replicating the shape and position of the initial dendrites.

Finally, the samples are subjected to a sintering-reduction cycle to densify the walls and obtain a pure Fe-Ni structure after the action of hydrogen.

As a vehicular liquid of the process, the camphene has been chosen because it presents several advantages. The working temperatures range is from ambient temperature to 60 °C, reducing the need for complex instruments. Sublimation conditions occur at ambient conditions of pressure and temperature. Although a Dryer is also used to accelerate this sublimation

On the other hand, due to the importance in the process of the size of the solid particles, millings of Fe-Co have been made to obtain nanometric grains. So, a study of the particle size distribution has been carried out. Millings were made in different ways: acetone, ethanol and water.

Agradecimientos	x
Resumen	xii
Abstract	xiv
Índice	xvi
Índice de Tablas	xviii
Índice de Figuras	xx
1 Marco Teórico	1
1.1 <i>Materiales porosos</i>	1
1.1.1 Propiedades de las estructuras metálicas porosas	1
1.1.2 Aplicaciones de las estructuras porosas metálicas	2
1.2 <i>Freeze-Casting</i>	3
1.2.1 Principios del proceso	3
1.2.2 Estructura final	5
1.2.3 Influencia del propio proceso y de parámetros físicos sobre la estructura final	8
1.2.4 Modelos de regresión	12
1.3 <i>Estado del arte del Freeze-Casting</i>	15
1.3.1 Inicios del Freeze-Casting o método de solidificación direccional	15
1.3.2 Evolución del método	17
1.3.3 Últimos estudios desde 2014 referentes al Fe ₂ O ₃	32
1.4 <i>Aleaciones Fe-Ni</i>	39
2 Mejoras Implementadas	43
2.1 <i>Molienda</i>	43
2.1.1 Moliendas realizadas	43
2.1.2 Resultados y discusión	44
2.2 <i>Fabricación de muestras Fe-Ni mediante Freeze Casting</i>	46
2.2.1 Componentes	46
2.2.2 Suspensión	48
2.2.3 Moldeo	49
2.2.4 Cambios en el proceso de solidificación	51
2.2.5 Mejora en la sublimación del canfeno	53
2.2.6 Sinterización-Reducción de las muestras	56
2.2.7 Caracterización microestructural	58
2.2.8 Evolución del trabajo	63
Conclusiones	66
Referencias	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Modelos de regresión para longitud de onda o tamaño del poro. [FAB 2015]	13
Tabla 2. Modelos de regresión para longitud de onda o tamaño del poro. [FAB 2015]	14
Tabla 3. Materias primas y sus características.	46
Tabla 4. Porcentajes volumétricos y máxicos iniciales de las materias primas empleadas para fabricar las muestras.	47
Tabla 5. Porcentajes finales volumétricos de las materias primas empleadas para fabricar las muestras.	47
Tabla 6. Cantidades en masa de cada materia prima para la realización de una muestra.	48
Tabla 7. Parámetros de fabricación empleados sobre las muestras Fe-Co y Fe-Co/Ni.	63
Tabla 8. Parámetros de fabricación empleados sobre las muestras Fe ₂ O ₃ /NiO.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del número de publicaciones de materiales metálicos porosos por año [LEF 2008]	1
Figura 2. Vigas fabricadas con estructuras porosas cerradas de Aluminio. [LEF 2008]	2
Figura 3. Elemento protector contra choques en un coche de carreras fabricado por la Universidad Tecnológica de Stralsund, Alemania. [LEF 2008]	3
Figura 4. Las cuatro etapas del proceso de Freeze-Casting: preparación de la disolución, solidificación, sublimación y sinterizado. [DEV 2008]	4
Figura 5. Inestabilidad de la interfaz líquido-sólido y posibles mecanismos responsables de ello. [DEV 2008]	6
Figura 6. Típica estructura obtenida con solidificación direccional. a) Alúmina-Hipoeutético Camphor/Naphthalene. b) Alúmina-Agua. c) Carburo de silicio usando policarboxilato-Canfeno. d) Alúmina-Canfeno [DEV 2008].	7
Figura 7. a) Estructura cristalina del hielo. b) Morfología de crecimiento de cristales, anisotropía de la velocidad de crecimiento. c) Estructura porosa final. [DEV 2008]	7
Figura 8. Dendritas de canfeno solidificado. [DEV 2008]	8
Figura 9. Características diferentes agentes vehiculares. [DEV 2008]	9
Figura 10. Influencia del tamaño de la partícula en la morfología. [DEV 2008]	9
Figura 11. Relación entre porosidad y concentración de líquido usado para diferentes tipos de partículas. [DEV 2008]	10
Figura 12. Estructura de formación de cristales y segregación de partículas durante el método Freeze-Casting en una disolución basada en agua. La longitud de onda de la estructura está definida como λ . [DEV 2007]	11
Figura 13. Espesor laminar (de los planos) vs Velocidad del frente de solidificación para una estructura porosa fabricada mediante una suspensión de alúmina en agua. [DEV 2006]	12
Figura 14. Modelo de regresión donde se establecía cuál es el diámetro del poro según el gradiente de temperaturas aplicado y la velocidad del frente de solidificación para muestras basadas en canfeno. [FAB 2015]	14
Figura 15. Modelo de regresión donde se establecía cuál es el área de la superficie geométrica de la red según el gradiente de temperaturas aplicado y la velocidad del frente de solidificación para muestras basadas en canfeno. [FAB 2015]	15
Figura 16. Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de $8,8 \cdot 10^{-4}$ cm/s (a), $4,4 \cdot 10^{-4}$ cm/s (b), $1,8 \cdot 10^{-4}$ cm/s (c) y $0,88 \cdot 10^{-4}$ cm/s (d). [TON 1985]	16
Figura 17. Evolución del número de publicaciones sobre el método Freeze-Casting para cerámicas porosas en el periodo 1996-2007. Para el año 2007 solo se tienen en cuenta las publicaciones hasta Noviembre. [DEV 2008]	17
Figura 18. Microestructura de (a) alrededor de los poros macroscópicos alineados y (b) la matriz de Si_3N_4 (25 vol%, -80°C). [FUK 2002]	18
Figura 19. Micrografías ópticas de las dendritas de canfeno en un mezcla con el 3% en volumen de Al_2O_3 . [ARA 2005]	19

Figura 20. Morfología de poro en función de la cantidad de PS. [KOH 2006]	20
Figura 21. Micrografías SEM de compuestos de canfeno e hidroxiapatita para varias temperaturas de solidificación; a) 0°C, b) 20°C, c) 30°C, d) 35°C, durante 2 horas. [YOON 2007]	20
Figura 22. Sección longitudinal de espuma producida mediante solidificación direccional con partículas finas; (a) parte superior con 67% de porosidad y (d) parte inferior con 57% de porosidad. [CHI 2008]	21
Figura 23. Micrografía SEM de microporos donde se aprecia una estructura rugosa de las paredes de titanio.	23
Figura 24. Reconstrucciones en 3D de las espumas de titanio: (a) para la generada con partículas finas y (b) para las partículas gruesas. [DUN 2008]	23
Figura 25. Micrografía de espuma de titanio para (a) 15% vol., (b) 20% vol., y (c) 25% vol de TiH ₂ . [YOOK 2008]	24
Figura 26. Micrografías SEM de muestras producidas para (a) 15%, (b) 20%, y (c) 25% vol. de TiH ₂ después de un proceso de solidificación a 42 °C durante 1, 4 y 7 días. [JUN 2009]	25
Figura 27. Micrografía óptica que muestra la solidificación radial (experimento 3) desde la pared de contacto con el molde (izquierda) hacia el centro (derecha). [LI 2011]	27
Figura 28. Curvas Rigidez a compresión vs Deformación para espumas de titanio del experimento 2 para ciclos de carga y descarga. Entre paréntesis aparece la porosidad de la muestra. [LI 2011]	28
Figura 29. Micrografías SEM de la estructura de WO ₃ poroso, reducido mediante hidrógeno a 800 °C durante 30 min. y sinterizado 900°C durante 1h. usando una muestra con un 10% vol. (a y b) y un 15% vol. (c y d) de. WO ₃ . [LEE 2011]	28
Figura 30. Esquema del proceso solidificación direccional inverso; (A) Modelo bidimensional, (B) Modelo tridimensional de crecimiento unidireccional del canfeno, y (C) Modelo tridimensional de la migración de las partículas de titanio. [YOOK 2012]	29
Figura 31. Ensayos mecánicos: A) Diagrama tensión-deformación para diversos tiempos de migración; B) Resistencia a compresión en función de la porosidad para esfuerzos en la dirección de los poros y normal a esta. [YOOK 2012]	29
Figura 32. Diagrama esquemático que muestra la creación de grandes poros interconectados usando Freeze-Casting dinámico. [JUN 2013]	30
Figura 33. Micrografías SEM de la estructura porosa: a) d) 30% vol. partículas sólidas, b) e) 25% vol. partículas sólidas y c) f) 20% vol. partículas sólidas. [DU 2013]	30
Figura 34. Imágenes SEM de secciones de la microestructura de muestras cerámicas de TiO ₂ ya sinterizadas con diferentes porosidades: (a) 66%, (b) 45%, (c) 33%, y (d) 16%. [CHE 2013]	31
Figura 35. Fotomicrografías de las muestras de Fe ₂ O ₃ sinterizadas para diferentes temperaturas de solidificación: 30 °C (1a-1d), 35°C (2a-2d), 40°C (3a-3d) y 42,5°C (4). (Xa) corresponde al centro de la probeta, (Xb) y (Xc) a las zonas interiores, y (Xd) a la exterior. [JUA 2014]	32
Figura 36. Diagrama esquemático del molde en el baño de agua usado para la solidificación. [SEP 2015]	33
Figura 37. Ciclo de quema de compuestos orgánicos y sinterización de la estructura de Fe ₂ O ₃ . [SEP 2015]	34
Figura 38. Micrografías SEM de secciones de muestras ya sinterizadas con diferentes temperaturas de solidificación: (a) 30 °C, (b) 35 °C, (c) 40 °C, y (d) 42,5 °C. [SEP 2015]	34
Figura 39. Reducción mediante hidrógeno aplicada a las muestras de Fe ₂ O ₃ ya sinterizadas y previamente solidificadas a 42,5°C. [SEP 2015]	35
Figura 40. Micrografía SEM de TiO ₂ -Al ₂ O ₃ . [SIL 2015]	36
Figura 41. Micrografía SEM de TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ . La muestra se prepara añadiendo un 10% de Fe ₂ O ₃ en peso. [SIL 2015]	36

Figura 42. Imágenes de muestras de este trabajo. Las muestras con Fe_2O_3 no presentan grietas, en cambio, a las que no se le añade Fe_2O_3 , sí muestran grietas. [SIL 2015]	37
Figura 43. Micrografía óptica de la estructura de la espuma de hierro sinterizada y reducida para una muestra del 20% de Fe_2O_3 en volumen. (a) Sección longitudinal, donde se aprecia el carácter unidireccional del método de solidificación direccional. (b) Sección transversal. [DUN 2017]	37
Figura 44. Relación de la porosidad con el tanto por ciento en volumen de polvo. Esta relación se obtuvo para muestras que sinterizaron hasta una temperatura de 1100 °C. [DUN 2017]	38
Figura 45. Relación entre la porosidad y la temperatura de sinterización para una cantidad de polvo del 18,5% en volumen. [DUN 2017]	38
Figura 46. Tensión-Deformación para espumas con un 18,5% de Fe_2O_3 en volumen sinterizadas a diferentes temperaturas, 900 °C, 1000 °C, y 1100 °C, y con diferentes porosidades, 61%, 68 %, y 71% respectivamente. [DUN 2017]	39
Figura 47. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe-Co en agua para diferentes tiempos.	44
Figura 48. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe-Co en etanol para diferentes tiempos.	45
Figura 49. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe-Co en acetona para diferentes tiempos.	45
Figura 50. Baño de agua con ultrasonido y agarre para rotación <i>Ultrasonics Cleaner USC-THD</i> .	49
Figura 51. . Moldes empleado en el proceso. Despiece de las partes (a), y molde armado (b).	50
Figura 52. Moldes en la incubadora a 60 °C previamente al vertido de la suspensión.	51
Figura 53. Incubadora <i>VWR INCU-Line 68R</i> .	52
Figura 54. Placa de cobre en baño de agua con un termostato de inmersión digital <i>DIGITERM 200</i> .	52
Figura 55. Fotografía de una muestra Fe_2O_3 / NiO tras desmoldarla, justo antes de que comience la sublimación.	53
Figura 56. Liofilizadora <i>Telstar LyoQuest</i> .	54
Figura 57. Diagrama de fases del agua.	55
Figura 58. Fotografía de una muestra Fe_2O_3 / NiO tras la sublimación completa del canfeno.	55
Figura 59. Ciclo de Sinterización-Reducción utilizado.	57
Figura 60. Fotografía de una muestra Fe-Ni tras el ciclo de sinterización-reducción.	57
Figura 61. Placa calefactora para poner la resina <i>QuickStick™ 135 Mounting Wax (South Bay Technology Inc., San Clemente, CA, USA)</i> .	58
Figura 62. Resina <i>Acrylic Cold Mounting Resin, Metkon (Technology behind Specimen)</i> .	59
Figura 63. Fotografía de una muestra empastillada y con un corte central.	59
Figura 64. Desbastadora <i>Metalografía</i> .	60
Figura 65. Cortadora de precisión <i>Secotom-10 (Stress)</i> .	60
Figura 66. Devastadora <i>Knuth-Rotor 2</i> .	61
Figura 67. Desbastadora, <i>Knuth-Rotor 3</i> .	61
Figura 68. Pulidora <i>LaboPol-6</i> .	62
Figura 69. Baño de ultrasonido <i>Ultrasons</i> .	62

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales porosos

Las estructuras metálicas porosas han estado utilizándose desde comienzos del siglo XX hasta hoy por su gran número de aplicaciones, desde filtros o lubricación de cojinetes hasta implantes biomédicos. [LEF 2008]

A continuación, la figura 1 presenta la evolución del número de artículos por año que se han publicado sobre diversos estudios relativos a los materiales porosos (all Scopus) y en particular sobre los de base metálica (Metallic foam). En dicha evolución, que solo es hasta 2010, se aprecia como aumenta bruscamente el interés en este tipo de estructuras desde aproximadamente 1990.

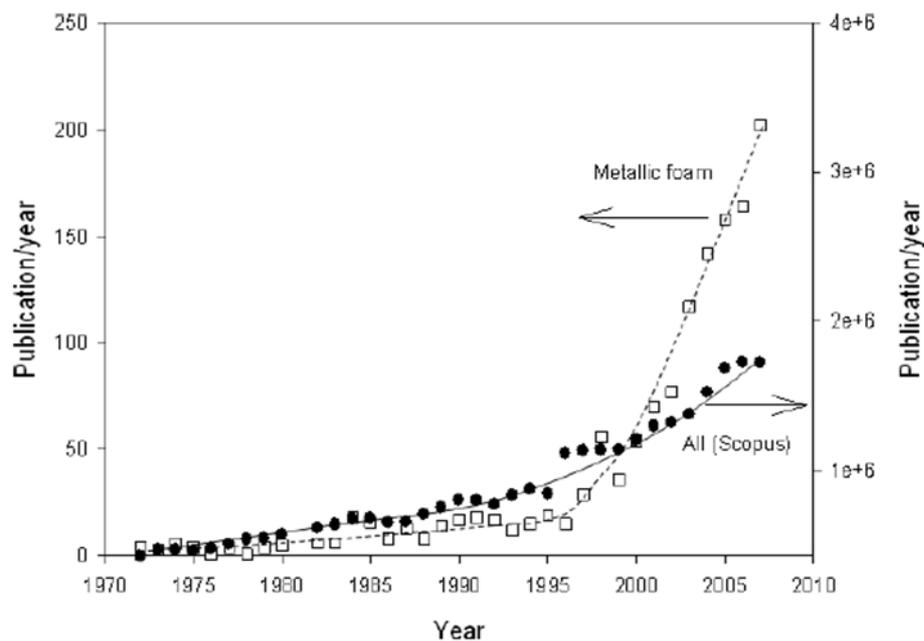


Figura 1. Evolución del número de publicaciones de materiales metálicos porosos por año [LEF 2008]

1.1.1 Propiedades de las estructuras metálicas porosas

La selección de materiales se basa esencialmente en la aplicación final. En el caso de las aplicaciones que involucran piezas porosas, los materiales que dan lugar a estructuras porosas cerradas tienen buenas propiedades mecánicas y son los más apropiados para aplicaciones estructurales. Mientras que los materiales que proporcionan estructuras porosas abiertas son requeridos para otras aplicaciones cuyo acceso a una alta superficie reactiva es fundamental.

Generalmente, las piezas porosas estructurales son sometidas a estudios de compresión, y se estudia cómo va cambiando la estructura de la muestra con especial atención en la aparición de posibles grietas y defectos [BRO 2008]. Recientemente, se está utilizando tomografía computarizada de rayos X para determinar la estructura interna en 3D de la muestra tras someterla a algún proceso previo, como por ejemplo, una compresión uniforme. En el caso de las piezas porosas abiertas los estudios tienen como objetivo principal predecir y posteriormente evitar la aparición de grietas y daños.

Por otro lado, las estructuras metálicas porosas han sido utilizadas por sus favorables propiedades acústicas, como su capacidad de absorber sonidos. Que sumado a otras propiedades (mecánicas o térmicas) se pueden conseguir absorbedores de sonido de mejor rendimiento que los típicamente fabricados de fibra de vidrio o plástico.

Este tipo de estructuras también presentan buenas propiedades térmicas; son conductoras, permeables y tienen una gran área de superficie. Todo esto las hace apropiadas para aplicaciones térmicas como intercambiadores de calor, disipadores de calor o tuberías de calefacción.

Por último, y en cuanto a la permeabilidad, es necesario tener un control de la presión del flujo que pasa a través de los poros, ya que la estructura, y en concreto, el tamaño de los poros son muy sensibles a ella. Así, cuando el espesor de la estructura es pequeño y la velocidad del flujo es alta, lo que se traduce en un valor alto de presión, la permeabilidad puede convertirse de característica favorable a un problema a tener en cuenta.

1.1.2 Aplicaciones de las estructuras porosas metálicas

Durante muchos años, se vienen utilizando materiales metálicos con estructuras porosas para una gran variedad de aplicaciones. Aunque las estructuras porosas cerradas han sido utilizadas en gran medida, las aplicaciones comerciales más importantes corresponden a las estructuras porosas abiertas. Dichas aplicaciones de estructuras abiertas van desde filtros o dispositivos de control de flujo hasta baterías, implantes biomédicos y rodamientos o cojinetes funcionales donde ser la estructura portante no es el principal objetivo.

El aluminio es, probablemente, uno de los materiales más utilizados para la fabricación de estructuras porosas cerradas. La principal compañía europea que comercializa este tipo de estructuras es Gleich en Alemania, la cual fabrica vigas estructurales con un núcleo compuesto por una espuma de aluminio, tal y como se aprecia en la figura 2.

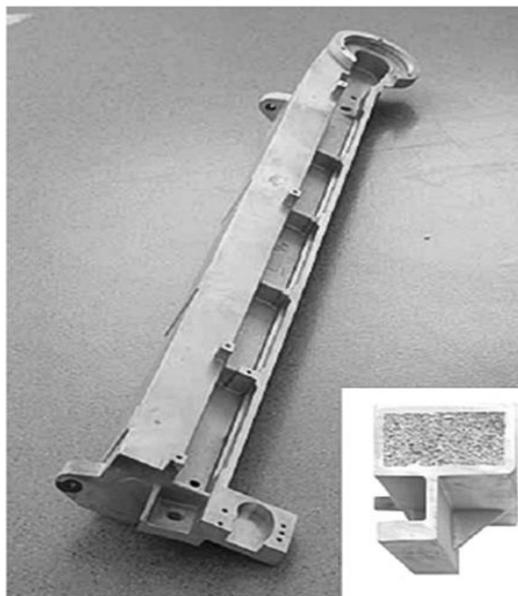


Figura 2. Vigas fabricadas con estructuras porosas cerradas de Aluminio. [LEF 2008]

Una de las aplicaciones que están siendo investigadas es la utilización de estas estructuras porosas cerradas como un elemento para reducir el efecto de un choque en los coches de carrera, tal y como aparece en la figura 3. Se ha comprobado que estos elementos producen una deceleración de la velocidad de impacto de 7 m/s para vehículos de aproximadamente 300 kg.



Figura 3. Elemento protector contra choques en un coche de carreras fabricado por la Universidad Tecnológica de Stralsund, Alemania. [LEF 2008]

Por otro lado, en el caso de las estructuras porosas abiertas, las baterías representan probablemente la aplicación industrial más importante. La empresa canadiense Vale Inco produce anualmente alrededor de 4 kilómetros cuadrados de espumas de Níquel que se destinan a la fabricación de baterías. Las espumas de Níquel se producen en grandes volúmenes de producción con una estructura uniforme y controlable a un precio aceptable. Muchas empresas automovilísticas, por otro lado, centran sus esfuerzos en la obtención de materiales porosos para la producción de catalizadores para los motores diésel.

Otra aplicación de importancia, es la producción de implantes biomédicos, que actualmente atrae a grupos de investigación.

1.2 Freeze-Casting

Este método consiste en la solidificación de una suspensión líquida, acuosa o no, seguido de la sublimación del disolvente de la suspensión, y por último, la sinterización de la misma para consolidar y densificar las paredes. De esta forma, se obtienen las estructuras porosas cuyos poros tienen exactamente la misma forma que los cristales que se han sublimado.

1.2.1 Principios del proceso

Al principio, se pensaba que la formación de dendritas era perjudicial para el desarrollo de la técnica, sin embargo, más tarde, se llegó a que la formación y el crecimiento de las dendritas podría ser sustancialmente beneficioso si se controlaba adecuadamente, para crear piezas porosas con una porosidad específica.

A su vez, la formación de los cristales es determinante en la creación de la red porosa. Esto es así porque las partículas sólidas son empujadas por el frente de solidificación y apiladas por los cristales que van formándose.

El proceso de solidificación direccional puede dividirse en cuatro etapas principales y sucesivas: preparación de la disolución, solidificación, sublimación, y sinterización. La figura 4 presenta, sobre un diagrama de presión y temperatura, las cuatro etapas del método de solidificación direccional, así como los estados por los que pasan las muestras.

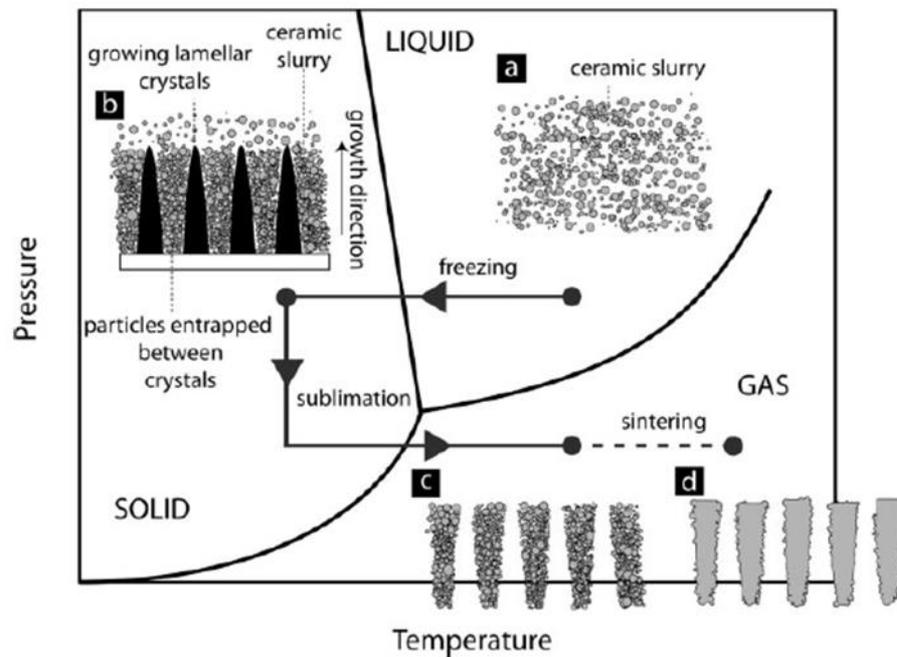


Figura 4. Las cuatro etapas del proceso de Freeze-Casting: preparación de la disolución, solidificación, sublimación y sinterizado. [DEV 2008]

1.2.1.1 Preparación de la disolución

El polvo debe estar correctamente disperso en el medio líquido y la suspensión ser totalmente homogénea, de manera que para conseguirlo suele usarse dispersante y plastificante.

Para el caso de disoluciones basadas en agua, la temperatura suele ser la temperatura ambiental, para el caso del canfeno, la temperatura para una correcta suspensión es 60° C, y si el medio vehicular es el terbutanol, la temperatura es 8 °C.

Respecto a la cantidad de partículas sólidas a utilizar, la cantidad debe ser moderada, normalmente entre el 10% y el 40% de volumen respecto al volumen total de la muestra, según los estudios de [DEV 2006], [DEV 2007] y [DEV 2008].

Finalmente, también es necesaria la presencia de aglutinante para que la muestra verde, después de la sublimación, esté suficientemente compactada.

1.2.1.2 Solidificación

Esta es la etapa crítica del proceso, ya que es donde se conforma la estructura de la red y se definen las características que tendrá la porosidad de dicha red.

El disolvente empieza solidificar, es decir, las dendritas comienzan a formarse, y las partículas son empujadas hacia los huecos que los propios cristales van dejando. De esta forma, el crecimiento del frente de solidificación va concentrando las partículas sólidas, y se forma así, la red porosa. Además, la solidificación se realiza en un molde cuyas características favorezcan la solidificación direccional.

El principal agente que interviene en las condiciones de solidificación es la elección del medio vehicular. Para el caso del agua, se requieren temperaturas por debajo de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que tenga lugar la solidificación de dendritas. Sin embargo, para el caso del canfeno, la temperatura deberá ser cercana e inferior a un punto de solidificación entre $44\text{-}48^{\circ}\text{C}$.

La solidificación lleva consigo un cambio de volumen. En el caso del canfeno es una pérdida de volumen de alrededor del 3,1%, Por el contrario, para el agua, tiene lugar una expansión de entorno el 9%.

Como se irá viendo y explicando a lo largo del trabajo, las condiciones de enfriamiento determinarán de manera decisiva las características del crecimiento de los cristales, y por tanto, las características finales de la porosidad.

1.2.1.3 Sublimación del disolvente

Una vez la pieza ha solidificado, se mantiene dicha pieza a bajas temperaturas y presiones para que se produzca la sublimación del disolvente. Estas condiciones serán diferentes según el disolvente que se haya utilizado.

La porosidad va a ser creada en el lugar donde estaban los cristales del disolvente, así se obtendrá finalmente una estructura porosa verde.

En el caso de que el disolvente sea el canfeno, la sublimación se produce adecuadamente en una habitación a temperatura ambiente. Sin embargo en el caso del agua, es necesario utilizar una liofilizadora que favorezca la sublimación.

El tiempo de sublimación del disolvente dependerá de las dimensiones de la muestra. Debe tenerse especial cuidado en esta etapa cuando las piezas tienen dimensiones grandes, ya que pueden aparecer durante la misma algunos defectos como grietas o distorsiones.

1.2.1.4 Sinterización

Cuando todo el disolvente se ha sublimado, la muestra verde puede sinterizarse mediante técnicas convencionales. En algunos casos, debido a la cantidad de aglutinante y/o agentes dispersante empleados, se hace necesario un tratamiento térmico previo para la quema de compuestos orgánicos.

Durante esta etapa, la microporosidad de la muestra puede variar, sin embargo, la macroporosidad permanece igual. En el caso de usar el canfeno como medio vehicular, la explicación de este hecho es que el canfeno solidifica formando dendritas, las cuales tienen una dirección principal de crecimiento y ramificaciones secundarias, siendo dichas ramificaciones secundarias las que dan lugar a las microporosidades. Así, debido al hecho de que las ramas secundarias son mucho más pequeñas y menos resistentes que el tramo unidireccional de las dendritas, pueden ser removidas durante la sinterización.

1.2.2 Estructura final

1.2.2.1 Formación de la estructura. Interacción entre el frente de solidificación y las partículas

Para la realización de piezas porosas es necesario que dos requerimientos sean cumplidos:

1) Las partículas en crecimiento deben ser empujadas por el frente de solidificación, el cual está en crecimiento, y compactadas entre los cristales que están formándose.

Como primera aproximación, para que una partícula sea rechazada por el frente sólido tiene que producir un incremento de energía con respecto a la energía que tendría si fuera absorbida.

Dicho incremento se define según la ecuación (1):

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

donde σ_{sp} la energía superficial libre asociada a la interfase sólido-partícula, σ_{lp} , la asociada a la interfase líquido-partícula, y σ_{sl} , la asociada a la interfase sólido-líquido.

Así, la partícula será rechazada si $\Delta\sigma > 0$.

Cuando las partículas son rechazadas (se satisface la condición mencionada anteriormente), se crea una capa líquida entre el frente de solidificación y las partículas de manera que se pueda mantener el flujo de las moléculas de dicha capa líquida por delante del crecimiento del cristal y en el sentido de avance del mismo.

Al aumentar la velocidad del frente sólido, disminuye el espesor de la capa líquida, de tal forma que existe una velocidad crítica de dicho frente sólido, v_c , para la cual el espesor de dicha capa líquida no es suficiente para mantener el flujo de moléculas y permitir que el cristal siga creciendo detrás de la partícula. En este caso, las partículas serían absorbidas por el frente sólido.

2) La interfaz del frente de solidificación no debería tener una morfología planar. De hecho, si el frente fuera plano y las partículas fueran siendo rechazadas, una vez solidificada la muestra, todas las partículas estarían en la mitad superior.

Sin embargo, para que se formen estructuras cerámicas, debe haber una redistribución de las partículas, de manera que vayan siendo atrapadas y compactadas por el frente.

Al comienzo de la solidificación, la interfaz del frente de solidificación es plana, pero debe cambiar, conforme avanza, a una morfología irregular, ya sea laminar, celular o dendrítica. Esta transición puede ser generada por diversos mecanismos como se muestra en la figura 5. Uno de ellos es el mecanismo de ‘Mullins-Sekerka’ [MUL 1962], que hace referencia a la inestabilidad termodinámica inherente de la superficie, la cual está basada en efectos de ‘superenfriamientos’. Otro mecanismo es aquel que está relacionado con la presencia de partículas. En este último caso, la inestabilidad se debe al gradiente de temperatura entre la superficie de la partícula y el líquido tras ella. [HAD 1998], [HAD 2004].

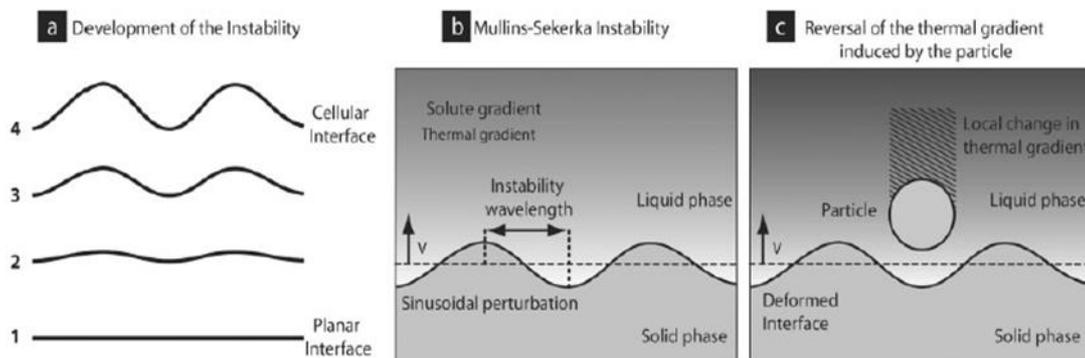


Figura 5. Inestabilidad de la interfaz líquido-sólido y posibles mecanismos responsables de ello. [DEV 2008]

1.2.2.2 Propiedades de la estructura

Como ya se ha comentado previamente, la porosidad es una réplica exacta de los cristales de disolvente que había antes de que se produjera la sublimación.

La morfología de los poros puede ser muy diversa en función de la elección del disolvente, de la preparación de la disolución (proporciones) y de las condiciones de solidificación como se puede apreciar en la figura 6.

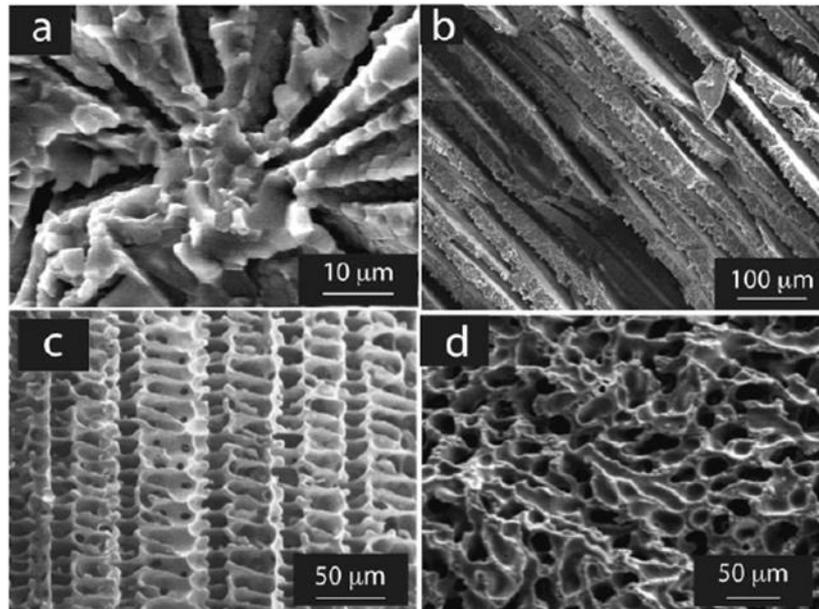


Figura 6. Típica estructura obtenida con solidificación direccional. a) Alúmina-Hipoeutético Camphor/Naphthalene. b) Alúmina-Agua. c) Carburo de silicio usando policarboxilato-Canfeno. d) Alúmina-Canfeno [DEV 2008].

En el caso de utilizar como disolvente el agua, la microestructura que se obtiene es laminar. La morfología particular de los poros es entendida desde la cristalografía básica y las características del frente de crecimiento del hielo. La figura 7 muestra como es la estructura de los cristales.

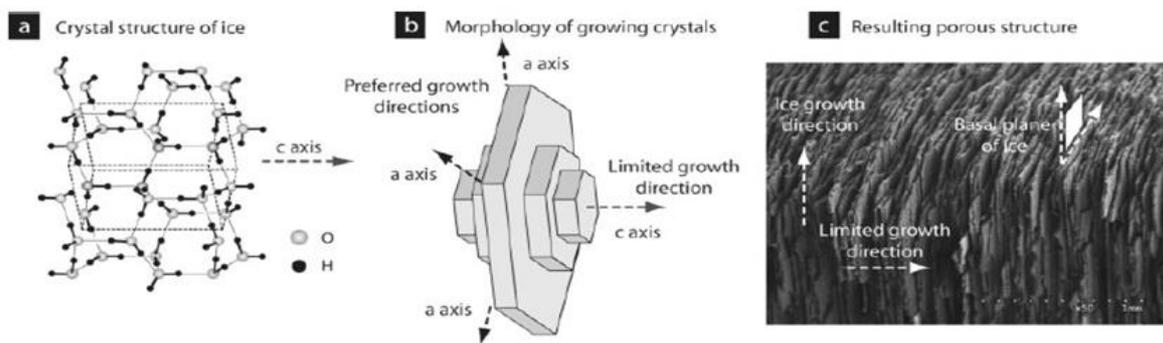


Figura 7. a) Estructura cristalina del hielo. b) Morfología de crecimiento de cristales, anisotropía de la velocidad de crecimiento. c) Estructura porosa final. [DEV 2008]

El frente sólido crece muy rápido en la dirección del eje a, mientras que en la dirección c, dirección del espesor, el crecimiento es mucho menor (entre 100 y 1000 veces menor). Además, el proceso de solidificación es más factible para cristales cuyo eje c sea perpendicular al gradiente de temperaturas, ya que el crecimiento puede ocurrir según la dirección a o b.

El canfeno solidifica formando dendritas claramente definidas. Como se muestra en la figura 8, las dendritas tienen una clara dirección principal y diversas ramificaciones secundarias. Por otro lado, empleando el terbutanol se pueden obtener canales prismáticos.

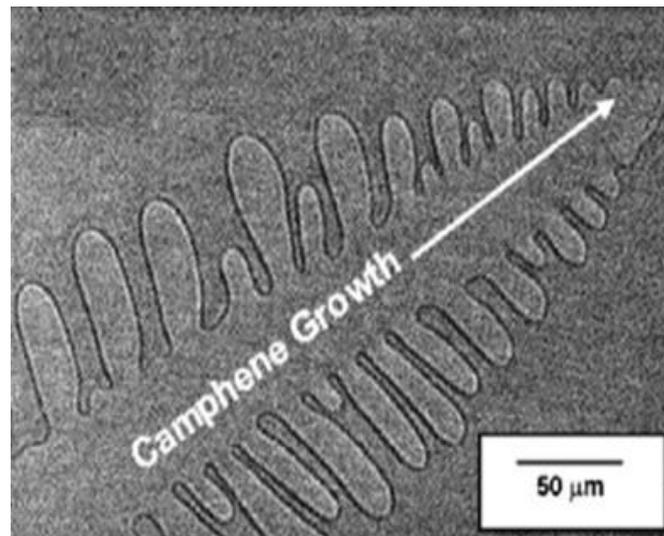


Figura 8. Dendritas de canfeno solidificado. [DEV 2008]

Los canales que forman los poros pueden ser orientados según las condiciones de solidificación. Normalmente, los moldes se colocan sobre una superficie fría, lo que implica que el disolvente crecerá verticalmente de acuerdo al gradiente de temperaturas. Aun así, otros gradientes de temperaturas pueden ser impuestos de manera que no solidifique verticalmente. Un ejemplo donde la solidificación se impuso de un modo diverso a la solidificación vertical fue estudiado por Moon y colaboradores [SCH 2001]. Concretamente, Moon y colaboradores realizaron un estudio de la solidificación radial desde la superficie de las muestras hasta el centro, donde colocaron un trozo de teflón.

1.2.3 Influencia del propio proceso y de parámetros físicos sobre la estructura final

1.2.3.1 Disolvente

La elección del disolvente o medio vehicular es crucial para las condiciones de fabricación y para las características que finalmente tendrá la estructura.

Originalmente, el método de solidificación direccional se desarrolló utilizando el agua como agente vehicular, sin embargo otras alternativas se han ido desarrollando hasta hoy.

Según las características que quieran obtenerse en la estructura final, hay que considerar diversos factores del disolvente para elegir uno u otro.

Los factores a considerar son la temperatura de solidificación, la viscosidad cuando es líquido, el cambio de volumen asociado a la solidificación, la presión de vapor necesario para la sublimación en condiciones razonables de presión y temperatura y el precio del mismo.

A continuación, en la figura 9 se detalla una tabla con las características de los disolventes más usados para el Freeze-Casting.

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.

Figura 9. Características diferentes agentes vehiculares. [DEV 2008]

1.2.3.2 Partículas sólidas

La principal influencia en el proceso del tipo de polvo utilizado es el tamaño de las partículas que conforman dicho polvo.

Cuando el tamaño de las partículas es del orden de los espacios interdendríticos, se pierde la homogeneidad de la estructura porosa resultante como se puede apreciar en la figura 10. Así, el tamaño de las partículas deberá de estar por debajo del tamaño de la longitud de onda de la estructura que se desea. Es decir, no se utilizarán micro-partículas para obtener estructuras con dimensiones nanométricas.

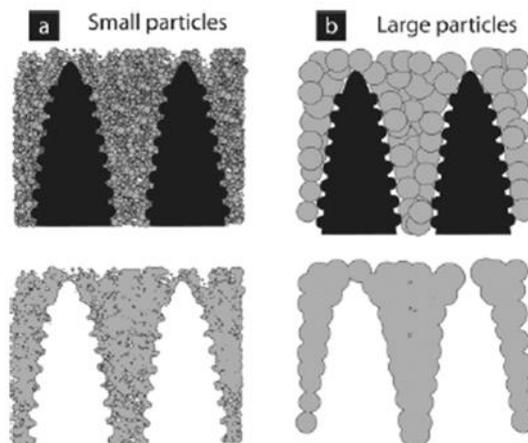


Figura 10. Influencia del tamaño de la partícula en la morfología. [DEV 2008]

Además, hay que tener en cuenta la distribución del tamaño de las partículas. Si no se tiene una distribución uniforme del tamaño, la estructura que se obtiene al final no será homogénea. Este fenómeno se verá perjudicado si además de no haber una distribución uniforme del tamaño de las partículas, existen algunas de ellas que son especialmente grandes.

Por último, la velocidad crítica que permite a las partículas ser atrapadas por el frente de solidificación es inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Así, el tamaño de las partículas está también relacionado con la cinética de la solidificación.

Además, la cantidad de polvo debe de estar dentro de un rango óptimo para obtener la estructura final deseada. Deville y colaboradores [DEV 2007] determinaron un límite por debajo del cual es difícil obtener una pieza sin incrementar el contenido de aglutinante o binder. Dicho límite era un 40% en peso de polvo. También, establecieron un límite superior a partir del cual la estructura laminar se perdía y se obtenían poros no interconectados.

1.2.3.3 Preparación de la disolución

La dependencia más importante es la existente entre el volumen ocupado por el disolvente y la porosidad final que tendrá la muestra. Esto es debido a que los poros se formaran como resultado de la sublimación del canfeno.

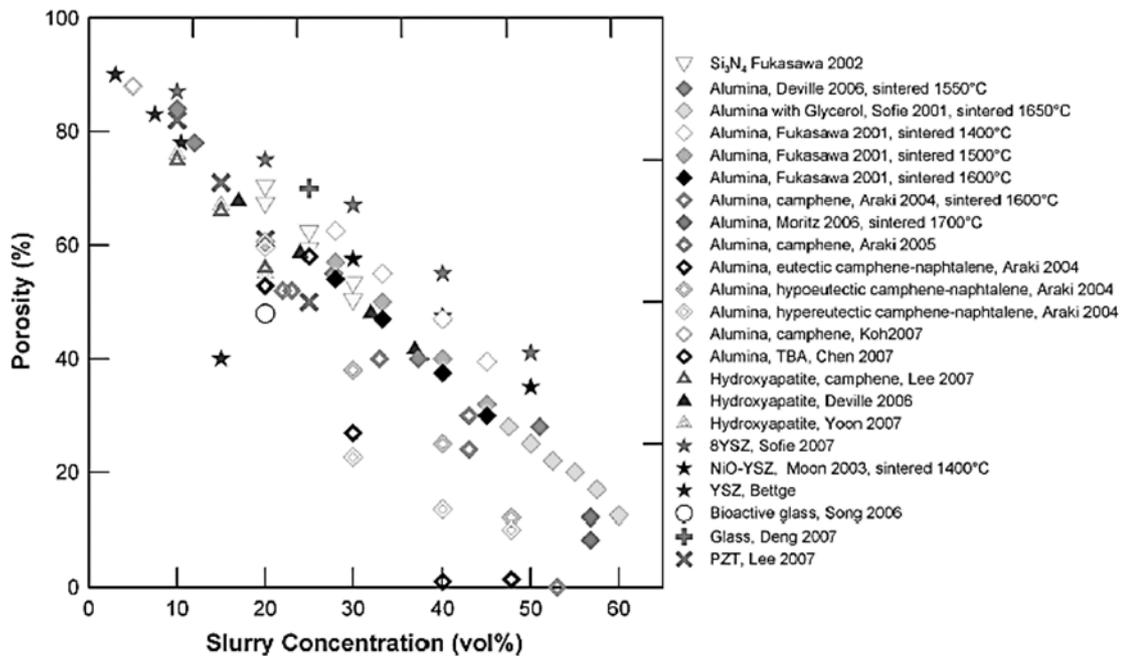


Figura 11. Relación entre porosidad y concentración de líquido usado para diferentes tipos de partículas. [DEV 2008]

En la Figura 11 se aprecia un comportamiento lineal entre las proporciones volumétricas de líquido-sólido, y la porosidad final resultante.

La formulación de la disolución también puede ser modificada por la adición de aditivos, como poliestireno o glicerol. Estos aditivos afectan a la tensión superficial, a la viscosidad y modifican los efectos ‘superenfriantes’. De esta forma, los aditivos pueden ser útiles para modificar la morfología de la porosidad, a través de la forma de los cristales del disolvente, o modificar la interacción entre las partículas y el frente de solidificación.

1.2.3.4 Condiciones de solidificación

Por un lado, la direccionalidad de la solidificación está directamente relacionada con la direccionalidad deseada de la porosidad obtenida al final. Si la solidificación se realiza sin aplicar un gradiente determinado de temperaturas los cristales pueden crecer desde cualquier lugar y no tienen una dirección de crecimiento determinada. Esto da lugar a una porosidad con una orientación aleatoria. Sin embargo, cuando se establece un gradiente de temperatura determinado en la solidificación, los cristales son forzados a crecer a lo largo del gradiente de temperaturas. Controlando adecuadamente este campo de temperaturas, los cristales formarán canales que pueden recorrer toda la pieza, pudiendo alcanzar dimensiones de unos pocos centímetros. En este último caso, con un gradiente de temperaturas impuesto, la tortuosidad es aproximadamente de 1.

También, la cinética de la solidificación tiene una gran influencia en la estructura. Cuando la cinética de la disolución se incrementa, la velocidad del frente de solidificación aumenta. Esto va a afectar a la longitud de onda de la estructura, o lo que es lo mismo, al espesor de los canales interdendríticos formados o al espesor de la paredes entre planos en el caso de una estructura laminar.

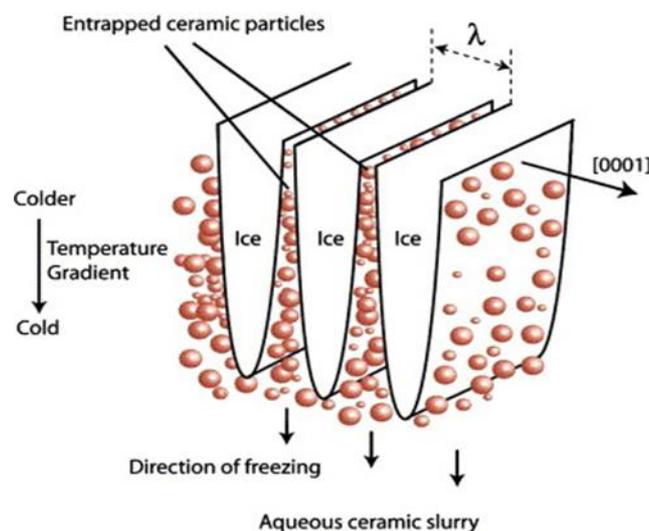


Figura 12. Estructura de formación de cristales y segregación de partículas durante el método Freeze-Casting en una disolución basada en agua. La longitud de onda de la estructura está definida como λ . [DEV 2007]

En general, mientras mayor sea el gradiente de temperaturas aplicado durante la solidificación, mayor es la velocidad del frente de solidificación. Así, mientras mayor sea la velocidad del frente de solidificación, y mientras mayor sea el gradiente de temperaturas, menor va a ser la longitud de onda, y por tanto, menores van a ser los espesores de las paredes de la red porosa. De esta forma, se puede escribir una dependencia empírica (2) entre la longitud de onda, o el espesor de los canales o planos, y la velocidad del frente de solidificación en la dirección paralela al gradiente de temperaturas como

$$\lambda = Av^{-n} \quad (2)$$

Donde λ es la longitud de onda y v es la velocidad del frente de solidificación en la dirección del gradiente de temperaturas.

La longitud de onda queda definida según la figura 12.

En la figura 13, se puede apreciar una curva que relaciona el espesor de los planos y la velocidad del frente de solidificación para el caso de una suspensión de alúmina en agua.

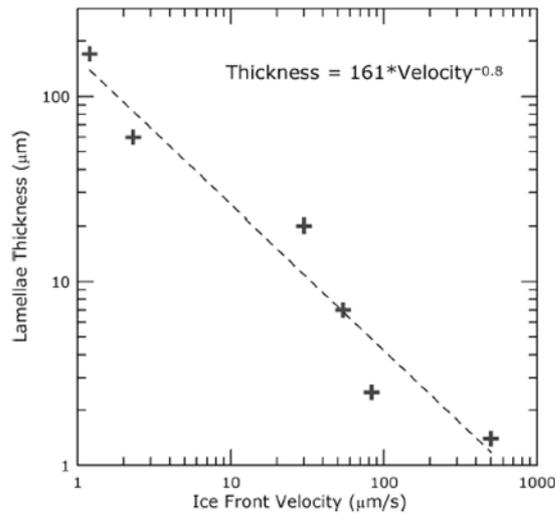


Figura 13. Espesor laminar (de los planos) vs Velocidad del frente de solidificación para una estructura porosa fabricada mediante una suspensión de alúmina en agua. [DEV 2006]

Como se ha comentado anteriormente, existe un límite para la velocidad de corte. Dicho límite es la velocidad crítica para que las partículas sean atrapadas por el frente de solidificación y vayan acumulándose en los espacios interdendríticos.

1.2.4 Modelos de regresión

Como se ha establecido previamente, según las condiciones en que se aplique el método de Freeze-Casting, la red porosa final tendrá unas características u otras.

En 2015, Faber y colaboradores [FAB 2015] realizaron un estudio con el objetivo de obtener unos modelos de regresión que permitieran saber a priori qué condiciones había que aplicar en el método de Freeze-Casting (velocidad del frente de solidificación y gradiente de temperaturas) para obtener una red porosa final con una longitud de onda o tamaño de poro determinado y con un área de superficie geométrica determinada.

Para llegar a estos modelos de regresión, combinaron la teoría de solidificación convencional con el problema de dos fases de Stefan (Two Phase Stefan Problem, TPSF).

1.2.4.1 Teoría de solidificación convencional

La teoría de solidificación establece la dependencia entre la longitud de onda de la estructura y la velocidad del frente de solidificación, o la velocidad y el gradiente de temperaturas a través de los siguientes modelos:

$\lambda \propto v^{-\frac{1}{2}}$, siendo λ es la longitud de onda en el caso de una estructura laminar (disolución acuosa).

$w \propto v^{-\frac{1}{2}}$, donde w es el tamaño de poro en el caso de una estructura laminar (disolución acuosa).

$d \propto v^{-\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}}$, donde d es el diámetro de poro para una estructura dendrítica (disolución basada en canfeno).

Así, según los modelos anteriores, a medida que aumenta la velocidad del frente de solidificación o aumenta dicha velocidad y el gradiente de temperaturas, la longitud de onda o el tamaño de poro disminuye.

1.2.4.2 Problema de dos fases de Stefan

Este problema describe la solidificación de la muestra, que tiene una temperatura T_m , desde una placa o superficie caliente, que tiene una temperatura ' T_{hot} ', hasta un límite superior frío con una temperatura ' T_{cold} '.

Neumann propone como solución a este problema una expresión para la velocidad del frente de solidificación. Esta expresión (3) es:

$$v(t) = \Lambda \sqrt{\frac{\alpha_s}{t}} \quad (3)$$

La velocidad depende, a parte del tiempo, de la densidad, ρ , de la conductividad térmica, k , y de la capacidad calorífica antes (l) y después de la solidificación, c_p . También depende del calor latente de fusión, L .

1.2.4.3 Combinación de la Teoría de solidificación convencional y el Problema de dos fases de Stefan.

En primer lugar, Faber y colaboradores llegaron a la conclusión de que podría usarse una velocidad uniforme, Λ , como velocidad del frente de solidificación, en lugar de la velocidad, v , que planteaban las teorías de solidificación convencionales.

Por otra parte, el gradiente de temperaturas de la teoría de solidificación convencional es sustituido por el gradiente aplicado en cada muestra (4):

$$G_{app} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{l} \quad (4)$$

Donde l es la altura de la muestra estudiada.

Así, la introducción de estas modificaciones en los modelos de solidificación convencionales dio lugar a los modelos de regresión.

Por un lado, los modelos de regresión que relacionaban la longitud de onda o el tamaño de poro con la velocidad del frente de solidificación son los que aparecen en la tabla 1.

Tabla 1. Modelos de regresión para longitud de onda o tamaño del poro. [FAB 2015]

Medio de dispersión	Modelo de regresión	Exponentes (n,m)	R
Agua	$\lambda \propto \Lambda^{-n}$	0.73±0.26	81.1%
Agua	$w \propto \Lambda^{-n}$	0.89±0.30	82.6%
Canfeno	$d \propto \Lambda^{-n} G_{app}^{-m}$	0.57±0.15, 0.34±0.09	97.7%

Donde, λ es la longitud de onda, w , el tamaño de poro, para el caso de disoluciones basadas en agua y d , el diámetro de los poros.

A continuación, la figura 14 muestra gráficamente el modelo de regresión para obtener a priori el diámetro de poro para el caso del canfeno.

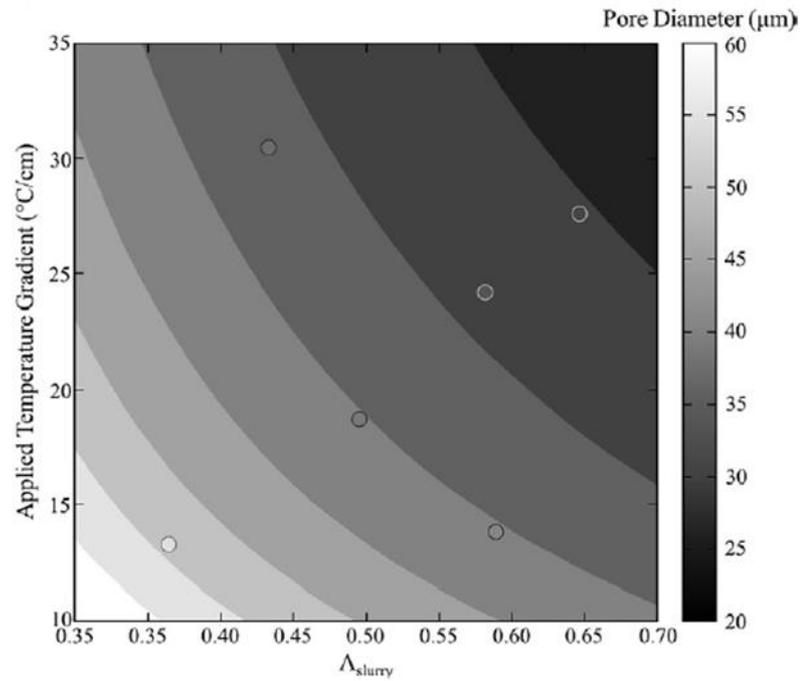


Figura 14. Modelo de regresión donde se establecía cuál es el diámetro del poro según el gradiente de temperaturas aplicado y la velocidad del frente de solidificación para muestras basadas en canfeno. [FAB 2015]

Por otro lado, los modelos de regresión que relacionaban el área de la superficie geométrica con la velocidad del frente de solidificación, tabla 2, se obtuvieron a través de las siguientes relaciones conocidas:

$$GSA \propto \lambda^{-1,52 \pm 0,14}, \text{ para disoluciones acuosas}$$

$$GSA \propto w^{-1,28 \pm 0,09}, \text{ para disoluciones acuosas}$$

$$GSA \propto \lambda^{-0,84 \pm 0,19}, \text{ para disoluciones basadas en canfeno}$$

Así, los modelos de regresión quedaron de la siguiente manera:

Tabla 2. Modelos de regresión para longitud de onda o tamaño del poro. [FAB 2015]

Medio de dispersión	Modelo de regresión	Exponentes (n,m)	R
Agua	$GSA \propto \Lambda^n$	1.15 ± 0.34	85.7%
Canfeno	$GSA \propto \Lambda^n G_{app}^m$	$0.43 \pm 0.05, 0.33 \pm 0.03$	99.6%

Ahora, la figura 15 muestra un gráfico de donde se puede obtener el área de la superficie geométrica a prior para el caso en el que el medio vehicular sea el canfeno.

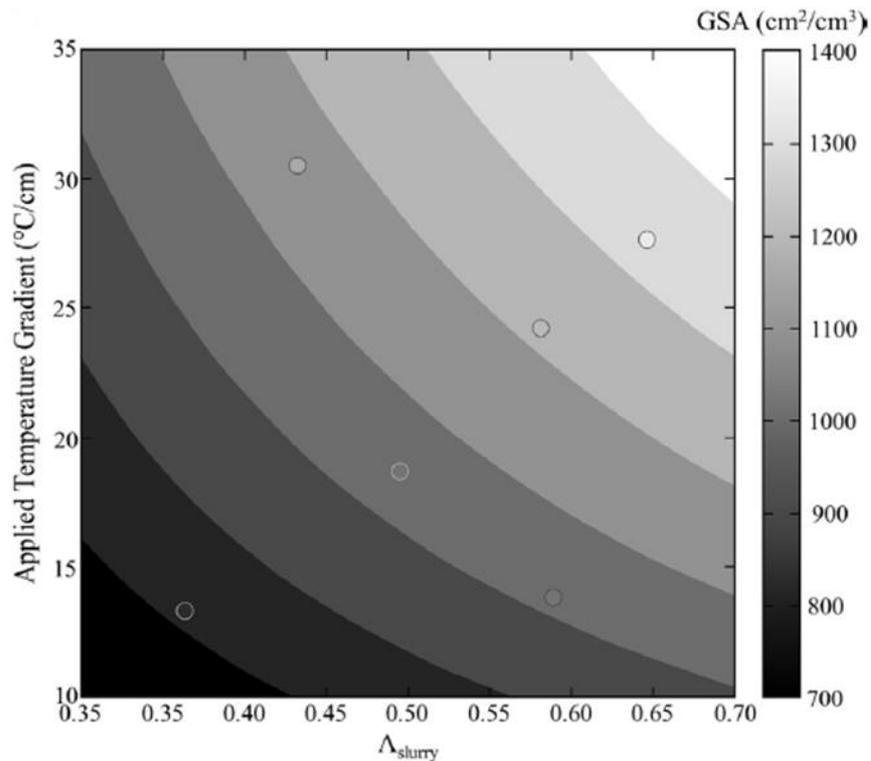


Figura 15. Modelo de regresión donde se establecía cuál es el área de la superficie geométrica de la red según el gradiente de temperaturas aplicado y la velocidad del frente de solidificación para muestras basadas en canfeno. [FAB 2015]

1.3 Estado del arte del Freeze-Casting

1.3.1 Inicios del Freeze-Casting o método de solidificación direccional

El inicio de lo que hoy es el método freeze casting se remonta a 1908. Es en este año, cuando Lottermoser, Bobertag y colaboradores empiezan a mostrar interés por el efecto de la solidificación o congelación en las soluciones. Por un lado, Lottermoser [LOT 1908] fue probablemente el primero que descubre la formación de materiales con estructura de tipo sándwich mediante congelación. En ese camino, Bobertag y colaboradores [BOB 1908] determinaban que los cambios estructurales en el primer material congelado eran debidos a las fuerzas que se ejercen sobre la materia como consecuencia de la expansión de cristales de hielo

Medio siglo después, en 1954, Maxwell y colaboradores [MAX 1954] publicaban una investigación preliminar del método de solidificación direccional, que fue el primer artículo donde se describe el método tal y como se conoce en la actualidad. El método consiste en la preparación de una mezcla fluida con una pequeña cantidad de aglutinante (binder). Dicha mezcla era vertida sobre un molde, y congelada. A continuación, el líquido, que estaba congelado, se sublimaba. Finalmente, la muestra era sinterizada.

Tras esta investigación, los autores concluyeron que es un método que tiene una gran aplicabilidad. Además, los autores de esta publicación también detallan los problemas que habría solventar para mejorar el método. Los principales problemas de los que hablaban eran:

- Moldeo de una muestra con baja fluidez
- Selección del agente vehicular adecuado
- Extracción de la muestra congelada del molde

- Eliminación de las grietas que aparecen en el secado en frío.

A final del siglo XX, en 1984 Tong y colaboradores [TON 1984] realizaron un estudio del método de solidificación direccional sobre una solución acuosa de agar. El fin que tenía este estudio era analizar los efectos que la solidificación tiene sobre las partículas de agar.

De este estudio, los autores demostraron que, tras fundir el hielo, las partículas forman una matriz continua de agar, de manera que dicha matriz ocupaba exactamente la misma posición que los límites de grano de los cristales de hielo. También, en el estudio se dedujo que la relación entre la velocidad de solidificación o cristalización y el tamaño de los cristales de hielo (dichos cristales de hielos son los que posteriormente serán los poros) está controlada mediante una transferencia de masa en el límite de solidificación.

En 1985, Tong y Gryte [TON 1985] realizaron una investigación cuyo objetivo era estudiar y predecir el tamaño de los cristales de hielo que se formaban durante la solidificación en una solución acuosa de agar.

En la figura 16 se muestran secciones de las estructuras que obtuvieron.

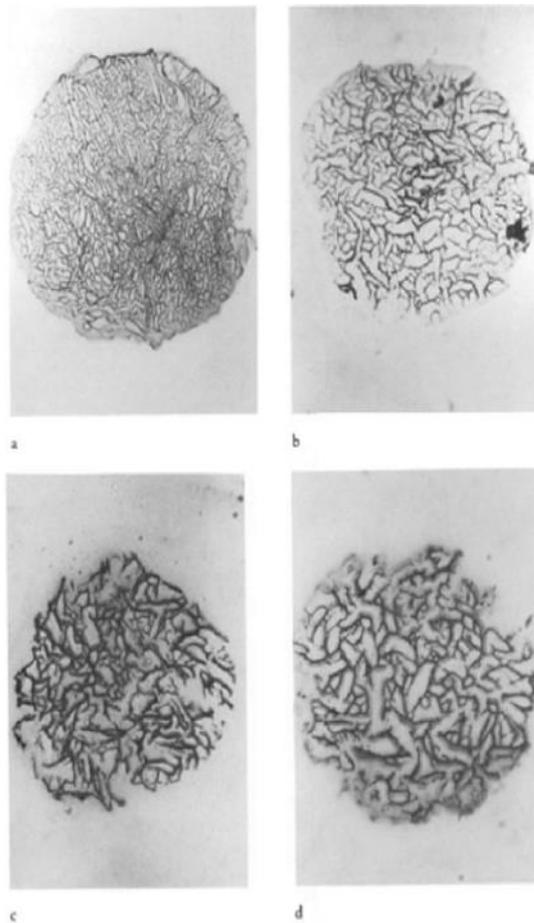


Figura 16. Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ (a), $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ (b), $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ (c) y $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ (d). [TON 1985]

1.3.2 Evolución del método

En lo que va de este siglo, el Freeze-Casting se ha consolidado como uno de los principales métodos de fabricación de piezas porosas. En lo que va de siglo se han realizado un gran número de investigaciones en este método que han permitido avanzar de manera destacable. Como dato a resaltar, según Deville [DEV 2008], desde 2000 hasta 2007, el número de artículos sobre investigaciones del freeze casting para materiales cerámicos se había multiplicado por 3. Esto puede apreciarse en la figura 17.

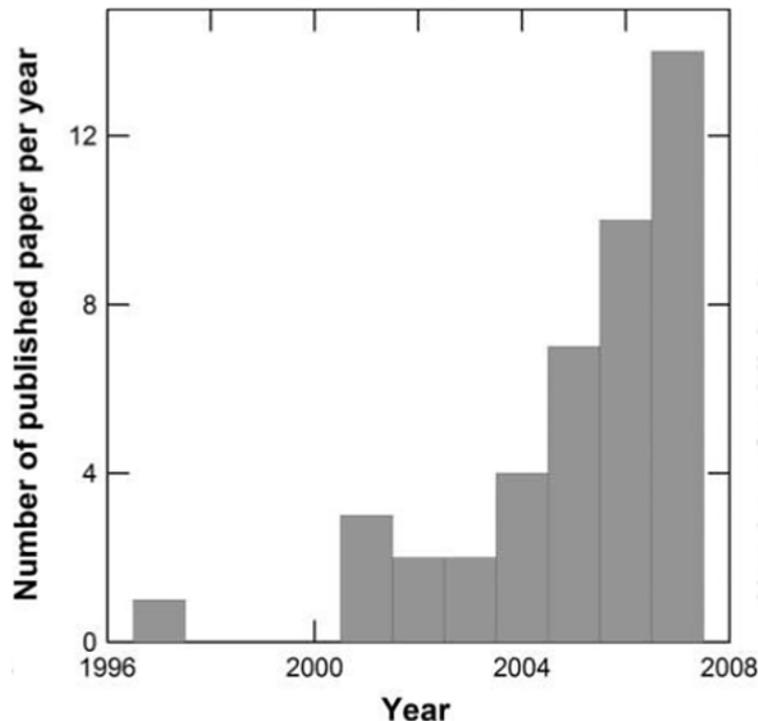


Figura 17. Evolución del número de publicaciones sobre el método Freeze-Casting para cerámicas porosas en el periodo 1996-2007. Para el año 2007 solo se tienen en cuenta las publicaciones hasta Noviembre. [DEV 2008]

Acorde a lo comentado anteriormente, en 2001, se publicaron algunos artículos sobre investigaciones del método de solidificación direccional usando partículas cerámicas. Uno de ellos fue el de Sofie y Dogan [SOF 2001], quienes usaron partículas de alúmina en disolución acuosa. También, añadieron glicerol como aglutinante y polimetacrilato de amonio como dispersante para mejorar la suspensión.

El glicerol tenía la función de favorecer la cohesión de las partículas cerámicas. Además, el glicerol reduce la viscosidad, lo cual permite la preparación de compuestos con una alta proporción de partículas sólidas. En concreto, se llega a obtener una disminución del 40% de la viscosidad para compuestos con un 60% en volumen de partículas cerámicas. Por su parte, el dispersante únicamente tiene la función de estabilizar el compuesto durante la suspensión.

Fukuwasa y colaboradores [FUK 2002], en 2002, realizaron un estudio en el que en lugar de partículas de alúmina, utilizaron partículas de nitruro de silicio. Obtuvieron materiales con canales alineados de tamaño macroscópico y demostraron que se mejoraba el crecimiento del grano conforme aumentaba la temperatura de sinterización. En la figura 18 se representa la microestructura de estas muestras.

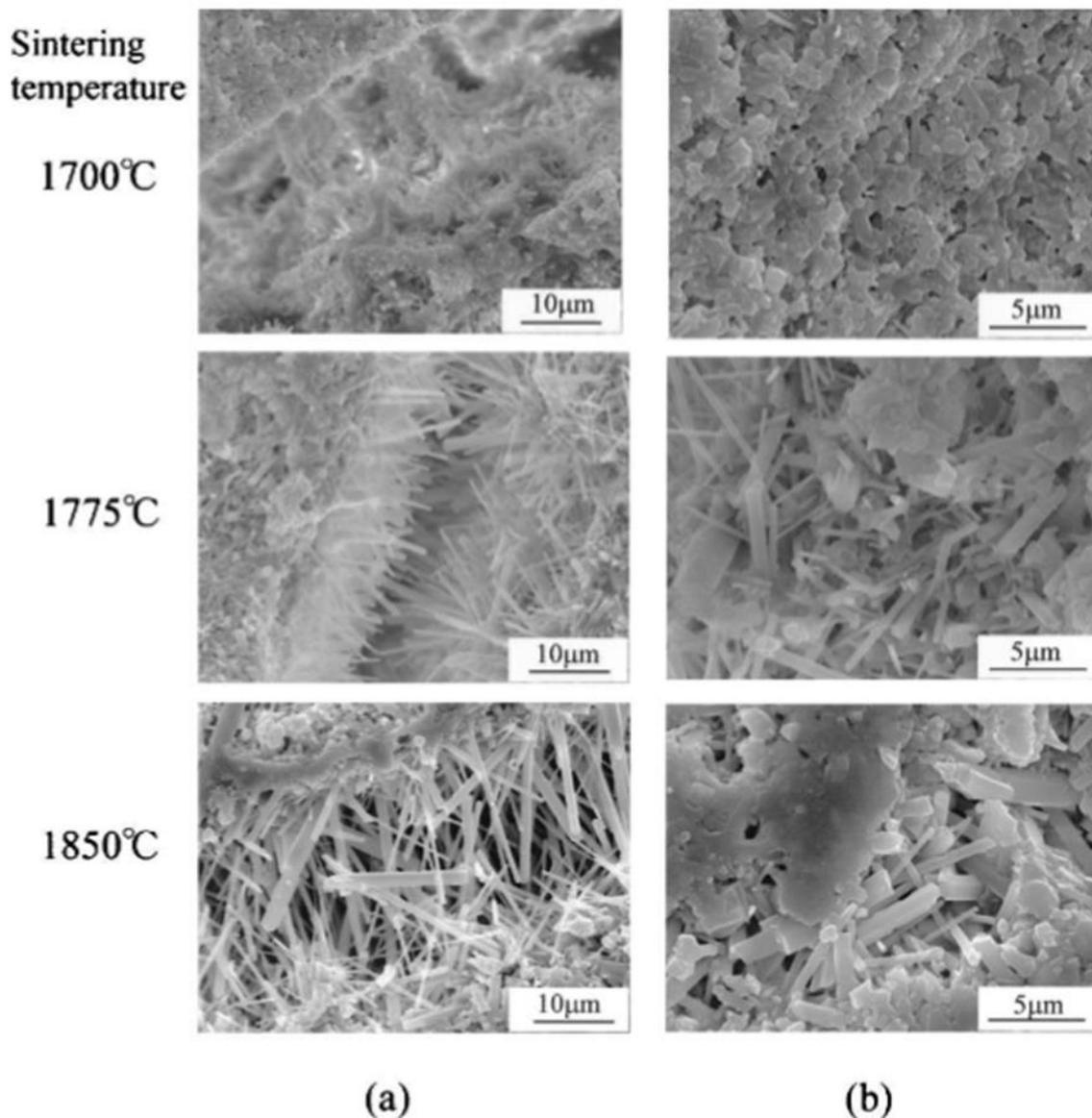


Figura 18. Microestructura de (a) alrededor de los poros macroscópicos alineados y (b) la matriz de Si_3N_4 (25 vol%, -80°C). [FUK 2002]

Dos años más tarde, en 2004, Araki y Halloran [ARA 2004] dejaron a un lado la solución acuosa y utilizaron la mezcla naftaleno-alcanfor (a una temperatura de 31°C) como medio vehicular.

Ese mismo año, Mukai y colaboradores [MUK 2004] y, en 2005, Nishihara [NIS 2005] desarrollaron una estructura de macroporos ordenados para un compuesto de partículas de alúmina en agua.

En este último año, 2005, Araki y colaboradores [ARA 2005] usaron por primera vez el canfeno como agente vehicular en un compuesto con partículas de alúmina. El canfeno tiene dos propiedades que lo hacen especialmente apto para el método de solidificación direccional. Estas dos características son:

- Favorece la sublimación en condiciones ambientales de presión y temperatura.
- Solidifica en forma de dendritas, lo cual permite la formación de canales

Desde entonces, el uso del canfeno como líquido vehicular se ha extendido ampliamente durante los últimos años para este método.

Esta estructura dendrítica puede apreciarse en la figura 19.

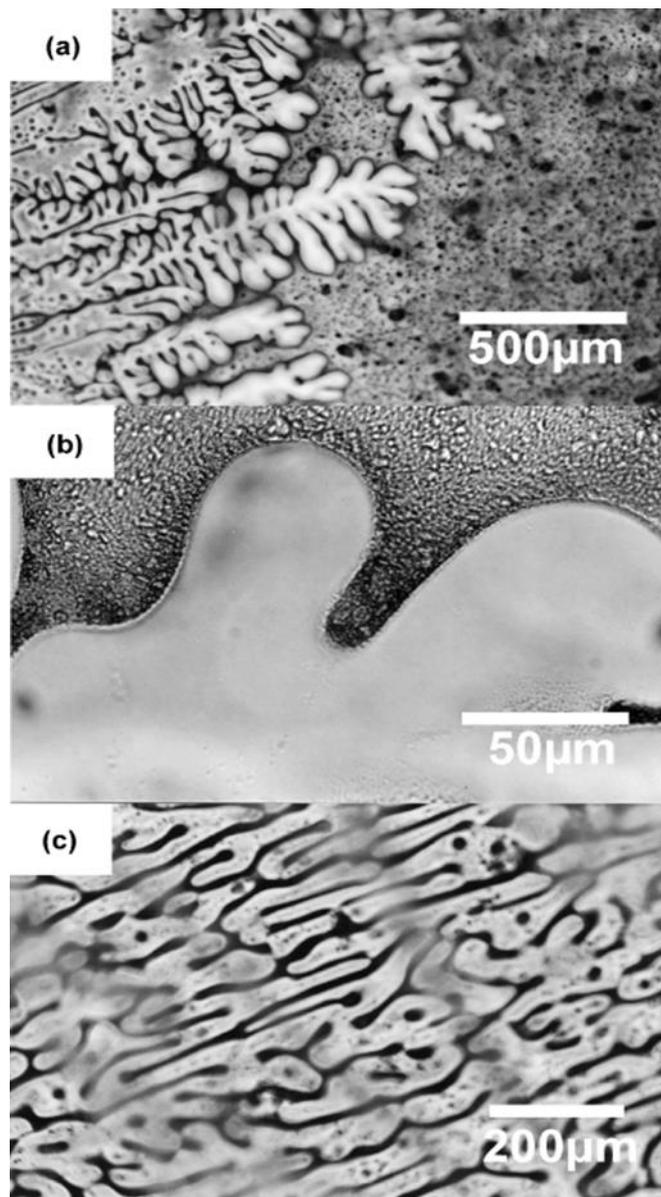


Figura 19. Micrografías ópticas de las dendritas de canfeno en un mezcla con el 3% en volumen de Al_2O_3 .
[ARA 2005]

Un año después, en 2006, Koh y colaboradores [KOH 2006] utilizaron por primera vez el poliestireno como aglutinante o binder. Esto permitía obtener piezas con una alta porosidad debido a que era posible usar pequeñas concentraciones de partículas sólidas. El uso de poliestireno tiene efectos importantes en la morfología de los poros, como se muestra en la figura 20, ya que a medida que se incrementa su contenido, aumenta la direccionalidad y disminuyen el espesor de pared y la interconectividad de los poros.

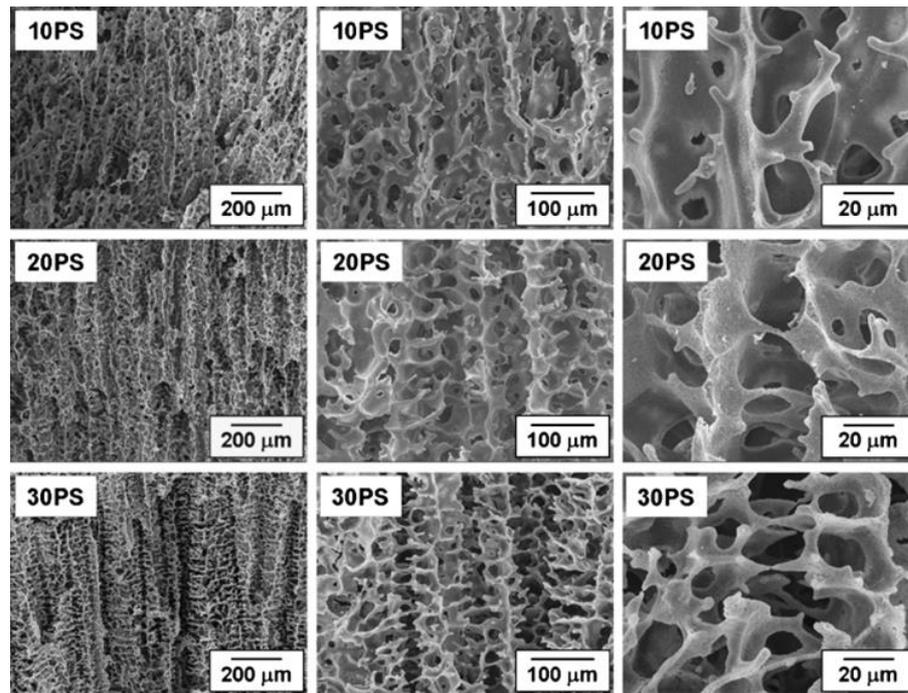


Figura 20. Morfología de poro en función de la cantidad de PS. [KOH 2006]

Durante 2006 y 2007, Deville y colaboradores [DEV 2006], [DEV 2007] y [DEVI 2006-2], estudiaron el método de solidificación direccional para materiales cerámicos con el objetivo de obtener cómo se relacionan las condiciones de solidificación y la microestructura final resultante. Esto está explicado inicialmente, cua

En 2007, Yoon y colaboradores [YOON 2007] estudiaron la solidificación extremadamente lenta en soluciones de canfeno y partículas de hidroxiapatita. En este estudio, la velocidad de solidificación se controlaba mediante el tiempo de solidificación y mediante la temperatura a la cual tiene lugar el proceso. Con esta solidificación tan lenta, los autores obtuvieron un sobrecrecimiento de los canales. Obtuvieron que, en torno a los 35°C, se obtenían las dendritas más grandes.

En la figura 21 aparecen las micrografías de la estructura dendrítica para las diferentes temperaturas estudiadas.

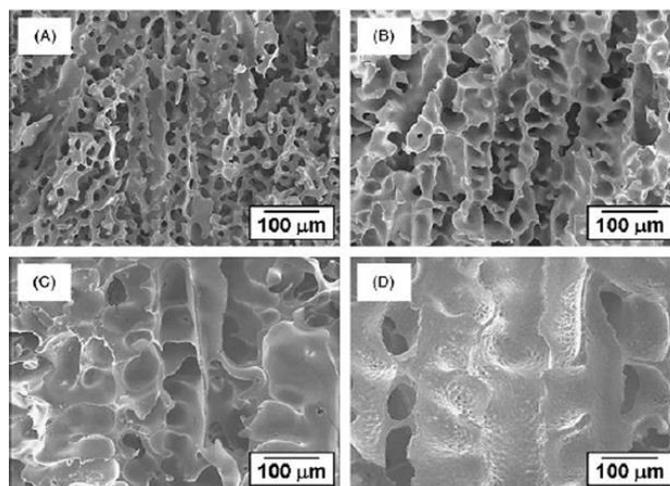


Figura 21. Micrografías SEM de compuestos de canfeno e hidroxiapatita para varias temperaturas de solidificación; a) 0°C, b) 20°C, c) 30°C, d) 35°C, durante 2 horas. [YOON 2007]

También durante 2007, Chino y Dunand [CHI 2008] estudiaron cómo es de factible el método de solidificación para partículas metálicas en solución acuosa. En concreto, las partículas metálicas que usaron eran partículas de Titanio en una concentración en volumen del 44%. En dicho estudio, utilizaron partículas a las que denominaban ‘partículas finas’ (con un tamaño medio menor de 45 micras) y otras a las que llamaban ‘partículas gruesas’ (tamaño medio menor de 125 micras) para ver cómo afectaba el tamaño de la partícula. También realizaron una muestra con partículas finas en la que el agua pasa directamente del estado líquido a vapor, sin realizar la solidificación, aplicando una temperatura de 80°C durante veinte horas.

Estos autores concluyeron que para las partículas finas se formaban poros alargados y alineados según la dirección de solidificación. En este caso, se conseguía una porosidad entre el 57% y el 67% con poros homogéneamente distribuidos. Sin embargo, cuando utilizaban las partículas gruesas no aparecían canales alargados y se obtuvo una porosidad de aproximadamente el 38%. La explicación a este suceso podría ser que, en el caso de las partículas gruesas, las dendritas han atrapado a las partículas durante su formación (durante la solidificación) en lugar de haberlas empujado y arrastrado a los espacios interdendríticos.

Seguidamente se muestra la espuma creada con partículas finas en la figura 22.

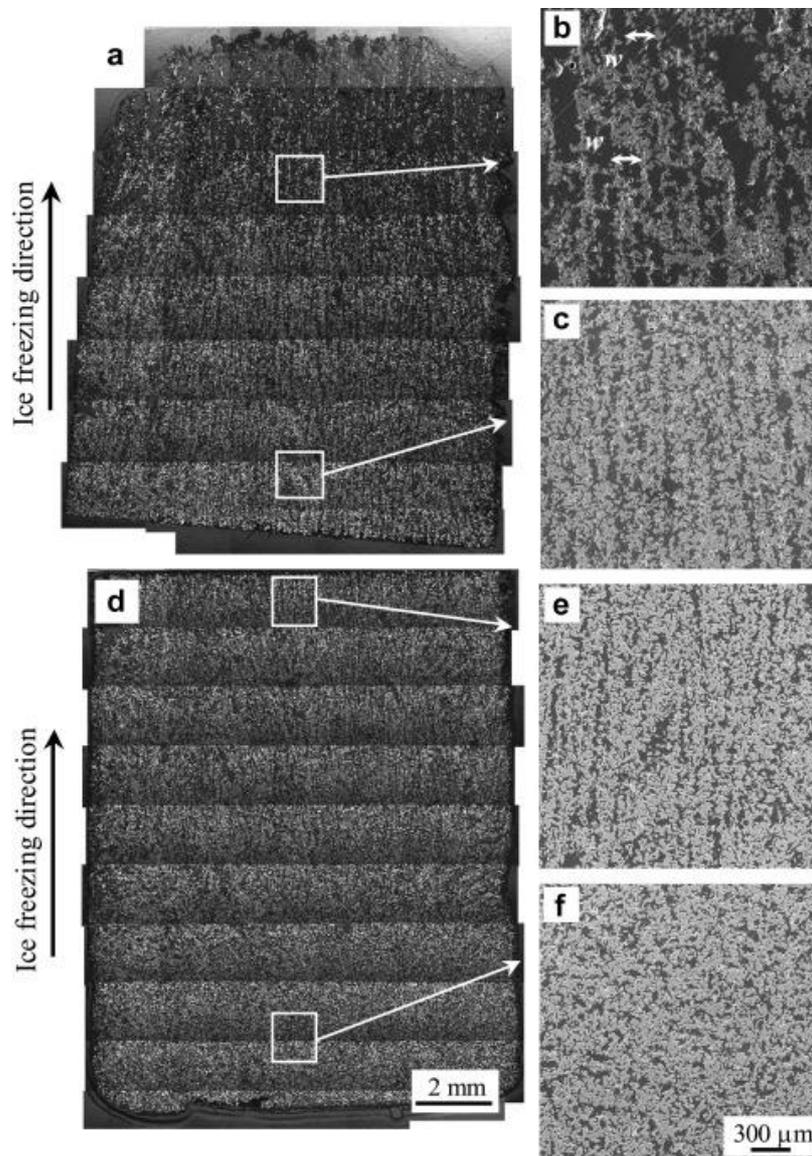


Figura 22. Sección longitudinal de espuma producida mediante solidificación direccional con partículas finas; (a) parte superior con 67% de porosidad y (d) parte inferior con 57% de porosidad. [CHI 2008]

Estudiaron también la relación entre la velocidad del frente de solidificación y la altura de la muestra, no habiendo diferencias en este aspecto para partículas finas o partículas gruesas. El máximo de la velocidad del frente del hielo se producía entorno a los 12 mm de altura y coincidía con el inicio de la aparición de las dendritas. A partir de aquí, se empezaba a producir un descenso de velocidad que se debe a la pérdida de conductividad térmica del hielo con respecto a la placa inferior por la que se transmitía el calor. Esto era consecuente con la relación entre la velocidad y la longitud de onda que proponían Deville y colaboradores en 2006 y 2007 [DEV 2006], [DEV 2007], para compuestos con alúmina. También era consecuente con Miyawaki y colaboradores [MIY 1992], quienes demostraron que el tamaño de las dendritas de hielo era inversamente proporcional a la velocidad del frente.

La velocidad crítica del frente sólido no era igual para el caso de la muestra con partículas gruesas y la muestra con partículas finas. Se demostró en este estudio que en la muestra con partículas finas la velocidad de crecimiento del frente era inferior a la crítica mientras que en el caso de la muestra con partículas gruesas la velocidad del frente era aproximadamente la velocidad crítica. Esto implicaba, que en el caso de las partículas finas, dichas partículas serán empujadas al espacio interdendrítico, mientras que en el caso de las partículas gruesas existe la posibilidad de que las dendritas atraparan a las partículas durante su crecimiento, dando lugar a que se formaran poros aislados.

Por su parte, en la muestra con partículas finas en la que no se realizó la solidificación, se obtuvo una porosidad del 60%, lo cual permitió afirmar que el incremento de volumen debido a la expansión del agua durante la solidificación no afectaba, o afectaba de manera poco significativa, en la porosidad final. Sin embargo, la estructura final era totalmente diferente. En este caso, se obtuvieron poros equiaxiales de aproximadamente 50 micras de diámetro.

Al tratar con partículas de Titanio, hay que tener especial cuidado con la presencia de oxígeno en la muestra final ya que una cantidad superior al 0,8% en peso provoca un comportamiento frágil frente a tensiones. Por ello, es importante saber también cuánto oxígeno aporta el proceso en sí. Para calcular esto, se determinó la cantidad de oxígeno al inicio y la cantidad al final del proceso, es decir, tras la sinterización. En el caso de la muestra con partículas gruesas, antes del proceso había un 3,4% en peso de oxígeno, porcentaje que era bastante superior al crítico, y al final del proceso había un 3,8%, por lo tanto, se concluía que durante el proceso se producía una ganancia del 11%. Sin embargo, para el caso de las partículas finas, la muestra presentaba antes del proceso un 0,16% y tras él, un 0,24%, de manera que se producía un aumento del 50%. Esta diferencia de un aumento cinco veces mayor en el caso de las partículas finas se debía a que para dichas partículas finas la relación entre su volumen y su superficie era mucho mayor que en el caso de las partículas gruesas.

En 2008, Dunand y colaboradores [DUN 2008], realizaron un estudio sobre la estructura de una espuma de titanio creada. En este caso, también se realizó el estudio, por un lado, con partículas finas y por otro lado, con partículas gruesas.

Se realizaron dos muestras, una con partículas finas (con un tamaño medio inferior a 10 micras) y otra con partículas gruesas (con un tamaño medio inferior a 20 micras). Las dos presentaban una concentración del 22% en volumen de titanio sobre la solución acuosa.

Tras realizarse la solidificación vertical y ascendente, y la posterior sublimación, se generaban poros alargados y alineados según la dirección de solidificación. En las muestras de polvo fino (partículas finas), los macroporos eran más delgados (tenían un ancho medio de 50 micras) que en el caso de las muestras de polvo grueso donde tenían un ancho medio de 61 micras. Además, se demostró la existencia de microporos. Estos microporos se debían a una sinterización incompleta, lo cual daba lugar a una estructura con paredes de titanio rugosas, variando de este modo la curvatura de las paredes. Este último efecto puede apreciarse en la figura 23.

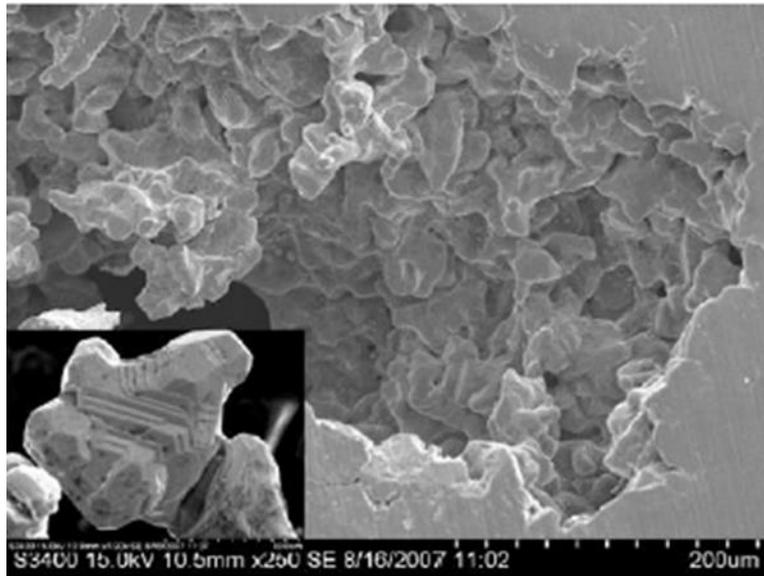


Figura 23. Micrografía SEM de microporos donde se aprecia una estructura rugosa de las paredes de titanio.

[DUN 2008]

En dicho estudio, se realizó una reconstrucción de la estructura en 3D para la muestra con partículas finas y la muestra con partículas gruesas. Dichas estructuras se aprecian en la figura 24.

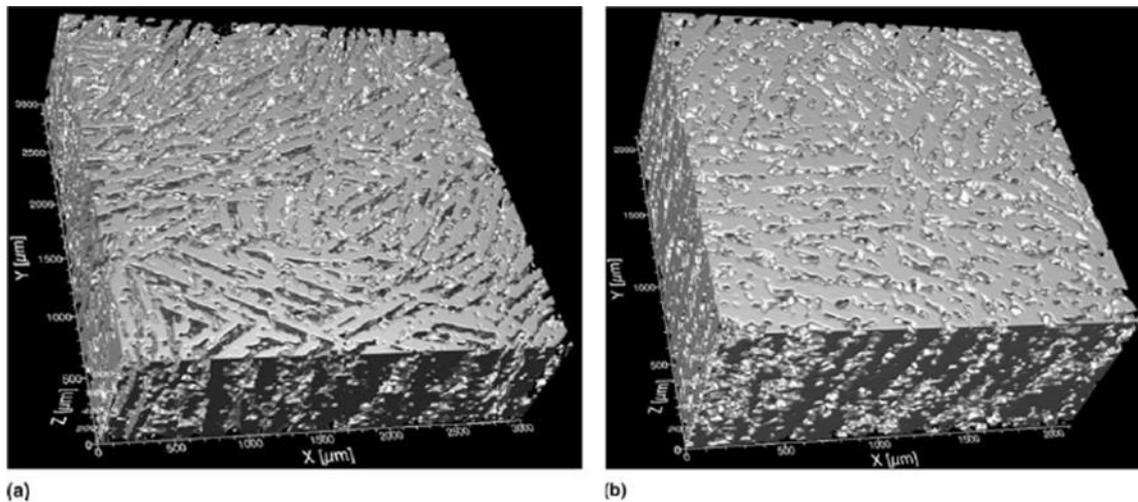


Figura 24. Reconstrucciones en 3D de las espumas de titanio: (a) para la generada con partículas finas y (b) para las partículas gruesas. [DUN 2008]

Para analizar la porosidad de las muestras se utilizó, por un lado, el método de Arquímedes y por otro lado, se midió sobre la reconstrucción 3D de las muestras.

Con el método de Arquímedes, la porosidad era del $41,4\% \pm 0,8\%$ para el caso de partículas finas, y del $44,6\% \pm 0,6\%$ en el caso de partículas gruesas. Sin embargo, según la reconstrucción tridimensional, la porosidad era del 52% para el caso de partículas finas y del 63% para las partículas gruesas.

En 2008, Yook y colaboradores [YOOK 2008] utilizaron por primera vez el canfeno como líquido vehicular para disoluciones con partículas metálicas.

En este caso, se realizaron piezas de titanio poroso. Como fuente de titanio se usa el TiH_2 , por lo que durante el proceso debería haber una fase en la se produzca la liberación del hidrógeno. Se realizaron muestras con distintas proporciones de TiH_2 con el objetivo de estudiar la influencia de las concentraciones en la porosidad final y en el comportamiento mecánico.

La solidificación no se produjo de manera direccional, lo cual implicaba que no habría poros alargados ni alineados. El enfriamiento se realizó a $33^{\circ}C$ durante 24 horas. Así, se produjo un sobrecrecimiento de las dendritas de canfeno lo cal da lugar a poros grandes. El sobrecrecimiento de las dendritas era debido a la baja velocidad de solidificación y a la refundición de la muestra tal y como se explicaba en la publicación de Yoon y colaboradores de 2007 [YOON 2007].

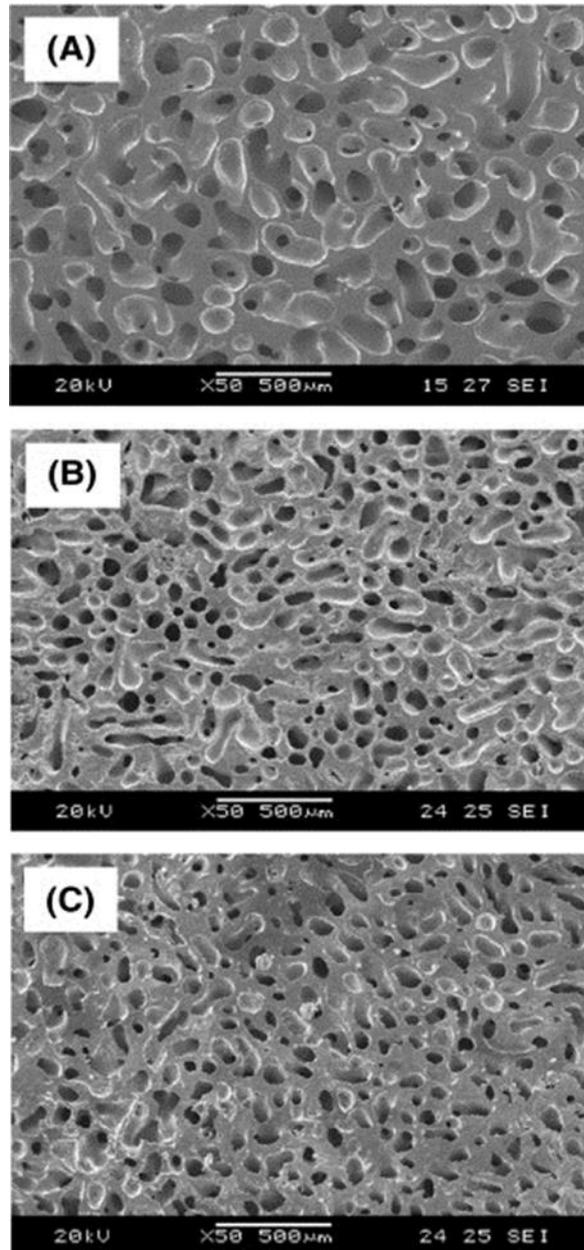


Figura 25. Micrografía de espuma de titanio para (a) 15% vol., (b) 20% vol., y (c) 25% vol de TiH_2 . [YOOK 2008]

En la figura 25, se observa cómo conforme aumenta la cantidad de partículas de la muestra la porosidad disminuye.

La descomposición del TiH_2 se llevó a cabo con un tratamiento térmico a $400^\circ C$. Después de este, se realizó otro tratamiento térmico a $1300^\circ C$ para consolidar las partículas de Ti. Se comprobó que la descomposición del Ti es prácticamente total, apareciendo solo una fina capa en el exterior de la muestra de TiC.

Las muestras resultantes de estos procesos presentaban poros con tamaños superiores a las 100 micras y porosidades de 63% (para la muestra con 15% de TiH_2 en volumen), 56% (la muestra con 20% de TiH_2 en volumen) y 49% (la muestra con 25% de TiH_2 en volumen). Además, no se creaban microporos ni otros defectos, así como tampoco se producía incorporación de oxígeno en las muestras en contra de lo que ocurría para las soluciones acuosas.

Estos autores también estudiaron cómo variaba el límite elástico en función de la proporción de TiH_2 en volumen en la muestra. Los límites elásticos que resultaban variaban desde 81MPa (para la muestra con 15% de TiH_2 en volumen) a 253MPa (para la muestra con 25% de TiH_2 en volumen).

En 2009, Yook y colaboradores [YOOK 2009] y Jung y colaboradores [JUN 2009] siguieron realizando investigaciones sobre solidificación no direccional con TiH_2 como fuente de titanio.

En el caso de Jung y colaboradores [JUN 2009], realizaron muestras con un 15%, 20%, y 25% de TiH_2 en volumen. El líquido vehicular de dichas muestras seguía siendo el canfeno. Las muestras se sometían a una temperatura de enfriamiento de $42^\circ C$ durante periodos de tiempo de 1, 4 y 7 días. La figura 26 muestra el aspecto de los poros según el porcentaje de partículas sólidas utilizado.

Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a $400^\circ C$ para la separación del titanio y finalmente el proceso de sinterización a $1300^\circ C$ para la consolidación de las partículas de titanio.

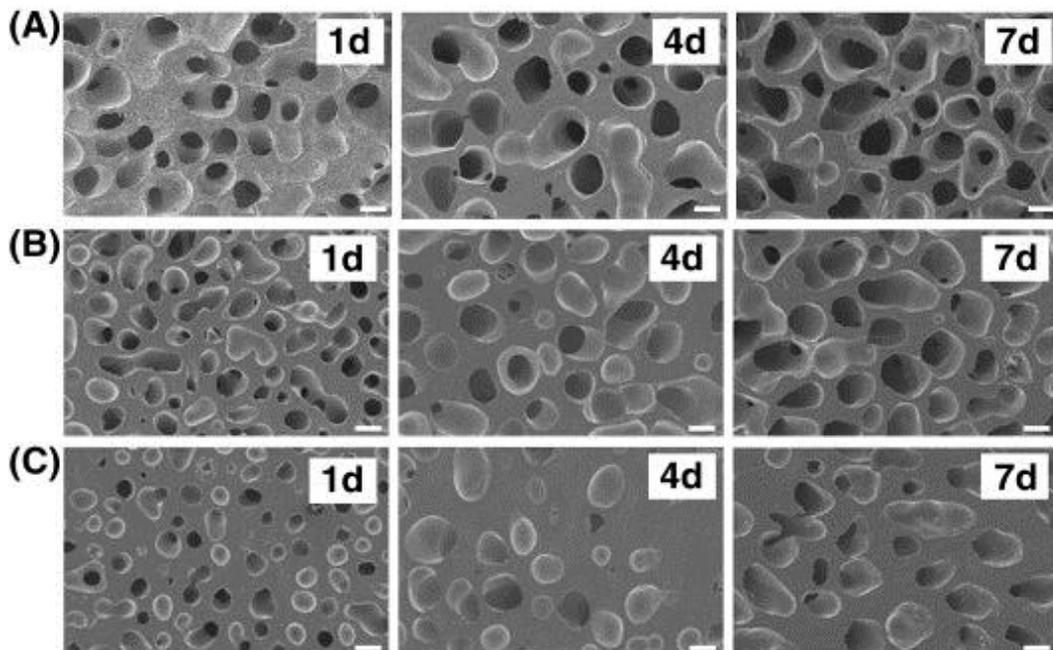


Figura 26. Micrografías SEM de muestras producidas para (a) 15%, (b) 20%, y (c) 25% vol. de TiH_2 después de un proceso de solidificación a $42^\circ C$ durante 1, 4 y 7 días. [JUN 2009]

Referente a la porosidad, las muestras presentaban porcentajes de 75% (para las muestras con 15% de TiH_2 en volumen), 53% (para las muestras con 20% de TiH_2 en volumen) y 35% (para las muestras con 25% de TiH_2 en volumen). Estos resultados permitían establecer una relación entre la porosidad, p , y la proporción volumétrica inicial de TiH_2 (5).

Dicha relación es:

$$p = 88 - 1,3\Phi \quad (5)$$

En relación al tamaño de los poros, los poros se hacían más grandes conforme aumentaba el tiempo de solidificación y/o disminuía la proporción inicial en volumen TiH_2 . Obtuvieron tamaños de poros para las muestras con un enfriamiento de 1 día de $145 \pm 30 \mu\text{m}$ (para las muestras del 15% de TiH_2), $101 \pm 27 \mu\text{m}$ (para las muestras del 20% de TiH_2) y $56 \pm 18 \mu\text{m}$ (para las muestras del 25% de TiH_2).

Por su parte, Yook y colaboradores, realizaron muestras de canfeno con una proporción volumétrica inicial de TiH_2 del 10%. La temperatura de enfriamiento era de 42°C y dicho proceso de enfriamiento tenía lugar durante 1, 4 y 7 días. Más tarde, se producía la sublimación del canfeno, después la descomposición de TiH_2 , y por último la sinterización. Tras todo esto, se procedía al estudio de la microestructura y de las características mecánicas del material final obtenido. Una de las características mecánicas que siempre era estudiada es el límite elástico del material.

En cuanto al tiempo de solidificación, se obtenía, como en el caso anterior, que conforme este tiempo aumentaba, también lo hacía el tamaño de los poros. Se obtienen poros con tamaños de $144 \pm 21 \mu\text{m}$ para las muestras que enfriaban durante 1 día hasta poros de $271 \pm 15 \mu\text{m}$ para las muestras que lo hacían durante 7 días. Además, a medida que el tiempo de solidificación aumentaba, se reducía la presencia de microporos en las paredes de titanio. También, se estudió cómo influía el tiempo de solidificación en la resistencia del material a compresión, la cual variaba desde $48 \pm 10 \text{MPa}$ para enfriamiento de 1 día hasta $110 \pm 17 \text{MPa}$ para enfriamiento durante 7 días.

En el año 2010, Li y colaboradores [LI 2011] tratan de relacionar el tiempo que se tarda en sinterizar y el tamaño del polvo con la resistencia mecánica y la forma final de los poros.

Li utilizó 22% en volumen de Ti y 0,2% en peso de agar mezclados con agua. Tras esto, se procedió a solidificación, en la cual se usa una base de cobre que está en contacto con la muestra. Posteriormente, se pasó a la sinterización, la cual estaba formada por rampas de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de pendiente.

En dicho estudio, se utilizaron tres tipos de polvo, todos ellos con un tamaño menor que los utilizados por Chino y Dunand [CHI 2008]. También, estos polvos presentan una menor concentración de oxígeno. Dichos polvos se caracterizaban de la siguiente manera:

- Partículas sólidas A, con un tamaño medio menor de $20 \mu\text{m}$ y una concentración de oxígeno del 0,69% en peso.
- Partículas sólidas B, con un tamaño medio menor de $20 \mu\text{m}$ y una concentración de oxígeno del 0,42% en peso.
- Partículas sólidas C, con un tamaño medio menor de $10 \mu\text{m}$ y una concentración de oxígeno del 0,68% en peso.

Además, durante el estudio, se realizaron tres tipos de experimentos:

- Experimento 1: En este se utilizaron las partículas A, para comparar los resultados con los obtenidos por Chino y Dunand [CHI 2008].
- Experimento 2: Este experimento tenía el fin de estudiar cómo influía el tamaño de partícula y el tiempo de sinterización.
- Experimento 3: Este demostraba la gran diversidad de poros diferentes que se pueden obtener. En el experimento, se usó polvo B y se realizó una solidificación radial. Esto se puede apreciar en la figura 27.

Las muestras presentaron macroporos, que eran los resultantes de la sublimación de las dendritas.

Las paredes de Ti presentaban una sinterización incompleta, lo que se traducía en la presencia de microporos. Además, mientras los polvos eran más pequeños, a igual tiempo de sinterización, se obtuvieron paredes de Ti más finas y densas.

En cuanto al tamaño de poro, se obtuvieron poros de una gran diversidad de tamaños, siendo el tamaño medio 60 ± 24 micras. El tamaño del poro es mayor conforme se aumentaba la concentración inicial y se disminuía la velocidad de solidificación.

En el caso del experimento 3, donde se realizó una solidificación direccional, los poros resultantes eran alargados y orientados según el gradiente de temperaturas.

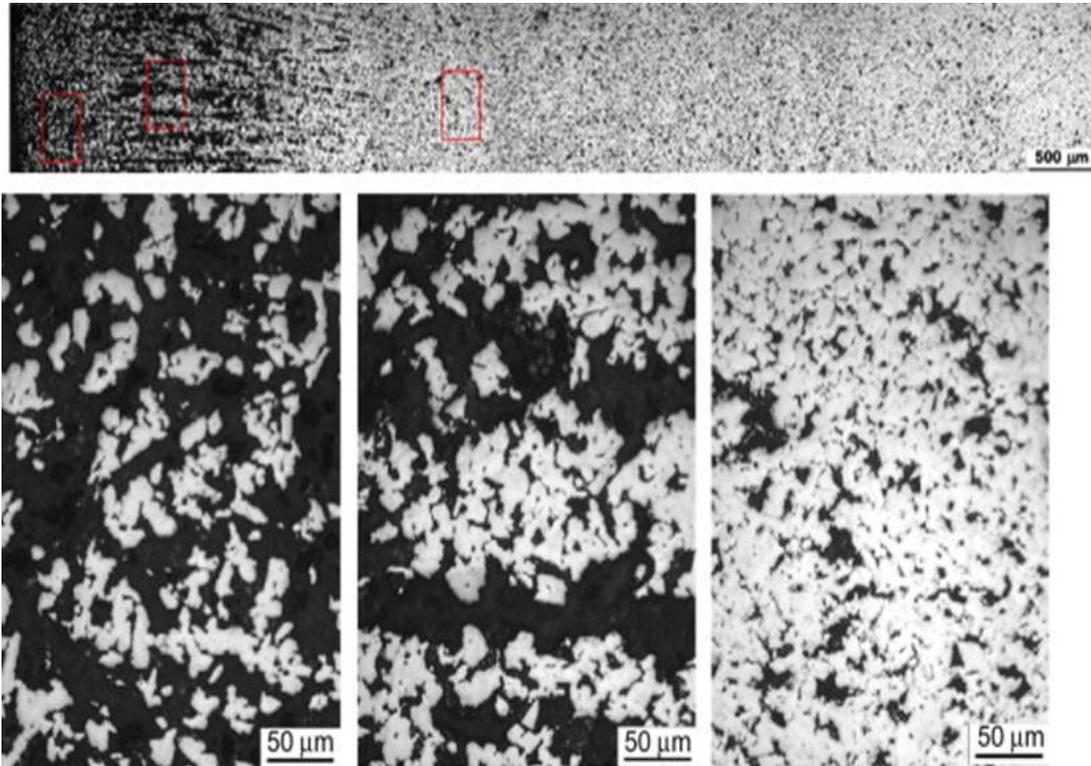


Figura 27. Micrografía óptica que muestra la solidificación radial (experimento 3) desde la pared de contacto con el molde (izquierda) hacia el centro (derecha). [LI 2011]

En cuanto a la porosidad, se observaba que aumentaba conforme se disminuía el tiempo de sinterización. Para 24 horas de sinterización, la porosidad es alrededor de $37,4 \pm 0,9\%$, mientras que para 8 horas de sinterización, la porosidad es de $55,0 \pm 0,4\%$.

Además, la porosidad es abierta, ya que los macroporos formados durante la sublimación no se cerraron en la sinterización.

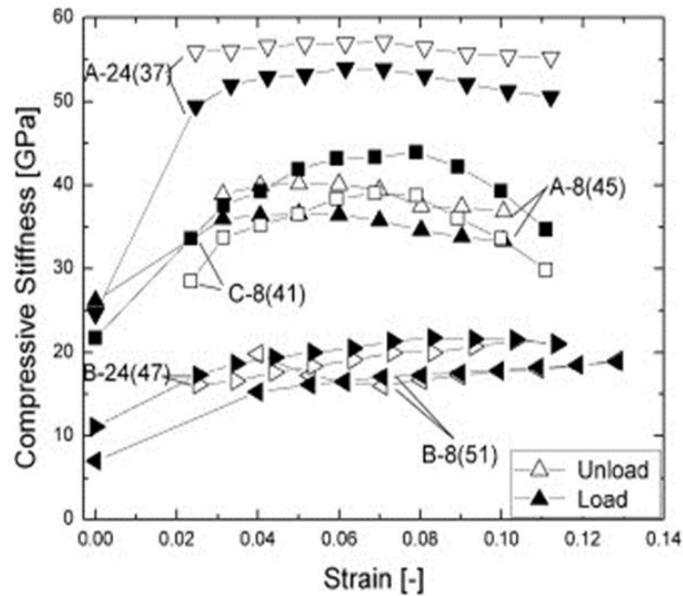


Figura 28. Curvas Rigidez a compresión vs Deformación para espumas de titanio del experimento 2 para ciclos de carga y descarga. Entre paréntesis aparece la porosidad de la muestra. [LI 2011]

Referente a la deformación plástica, hay tres tipos de comportamientos, uno de los cuales es mayoritario y lo cumplen cuatro de los seis especímenes, tal y como se muestra en la figura 28.

El comportamiento general consistía en una región elástica hasta el límite elástico, en un valor máximo de tensión, y en un descenso en las tensiones a lo largo de un gran rango de las deformaciones.

Sin embargo, este comportamiento no ocurrió en la muestra B-8, pues en ella no hubo caída de las tensiones, y dicha zona de tensiones se alcanza suavemente. Otra excepción al comportamiento general es la muestra A-8 que llegó a la fractura antes de la zona de densificación. Estas dos excepciones se dieron con las muestras obtenidas con mayor porosidad, en torno a 52-53%.

Lee y colaboradores [LEE 2011] aplicaron, en 2011, la solidificación direccional a una muestra formada por canfeno y WO_3 . Se obtuvieron canales de poros claramente alineados en la dirección del gradiente térmico como se aprecia en la figura 29.

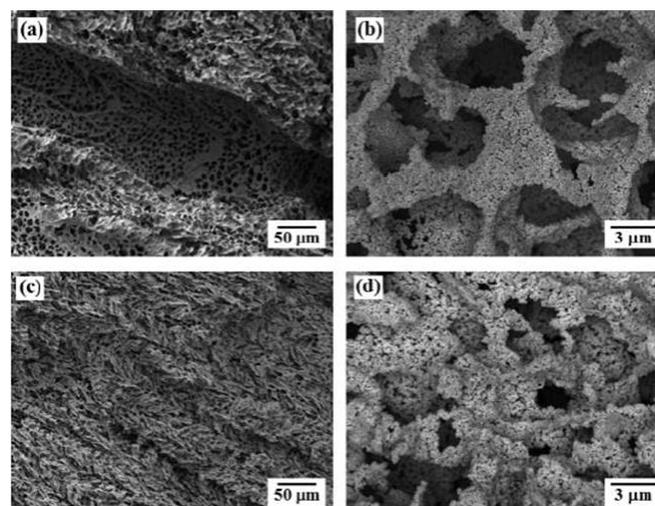


Figura 29. Micrografías SEM de la estructura de WO_3 poroso, reducido mediante hidrógeno a 800 °C durante 30 min. y sinterizado 900°C durante 1h. usando una muestra con un 10% vol. (a y b) y un 15% vol. (c y d) de WO_3 . [LEE 2011]

Un año después, Cuba y colaboradores [CUB 2012] realizaron aplicaron el método de solidificación direccional a muestras de óxido de cobre en solución acuosa. Obtuvieron piezas muy porosas (en torno al 80%) cuyos poros son alargados y alineados. En este estudio, las paredes de cobre presentaban microporos pero también fisuras considerables que podían ser debidas a la disminución del volumen que se producía durante la reducción del CuO.

Ese mismo año, Yook y colaboradores [YOOK 2012], desarrollan la solidificación direccional inversa. A continuación, se muestra en la figura 30 un esquema de dicho método.

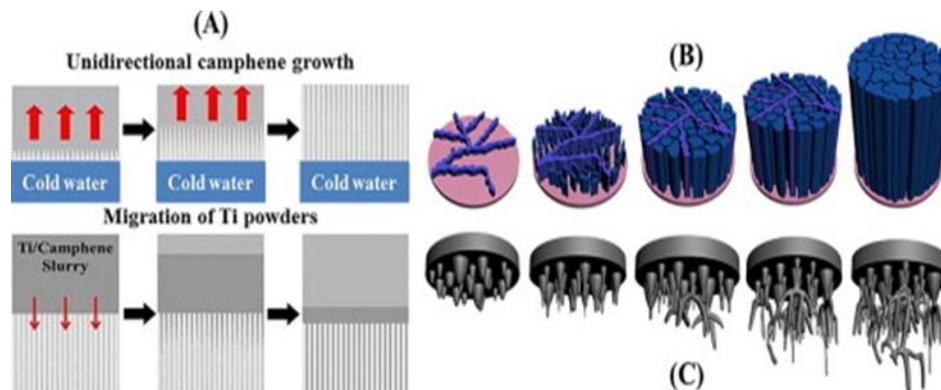


Figura 30. Esquema del proceso solidificación direccional inversa; (A) Modelo bidimensional, (B) Modelo tridimensional de crecimiento unidireccional del canfeno, y (C) Modelo tridimensional de la migración de las partículas de titanio. [YOOK 2012]

Primeramente, el canfeno puro solidificaba unidireccionalmente formando dendritas y con ello, espacios interdendríticos que en este caso están vacíos. Así, y tras esto, se hizo migrar por gravedad a las partículas de titanio en los espacios interdendríticos vacíos. Se mantuvo el canfeno sólido mientras se estaba migrando las partículas de titanio.

En cuanto a la porosidad de las piezas resultantes, fue muy variada según los tiempos de migración de manera que la porosidad disminuía conforme se aumenta el tiempo de migración. El tiempo de migración también afectaba al espesor de las paredes de titanio, aumentando dicho espesor si se aumenta el tiempo de migración.

Se demostró también que estas piezas eran resistentes a compresión, como se puede deducir de la figura 31.

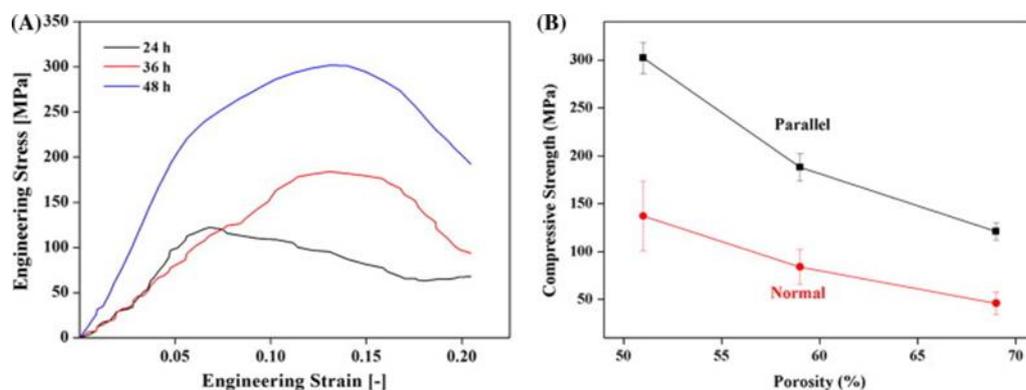


Figura 31. Ensayos mecánicos: A) Diagrama tensión-deformación para diversos tiempos de migración; B) Resistencia a compresión en función de la porosidad para esfuerzos en la dirección de los poros y normal a esta. [YOOK 2012]

En 2013, Jung y colaboradores [JUN 2013] extrapolaron el método para realizar una solidificación no direccional usando canfeno y partículas de titanio. Obtuvieron piezas cuyos poros eran aproximadamente esféricos. Por su parte, la porosidad de las piezas aumentaba si se reducía la concentración de titanio, obteniéndose valores de un 52 % de porosidad para un 25% en volumen de titanio y un 71% de porosidad para un 15% en volumen de titanio.

Un esquema de este método se observa a continuación en la figura 32.

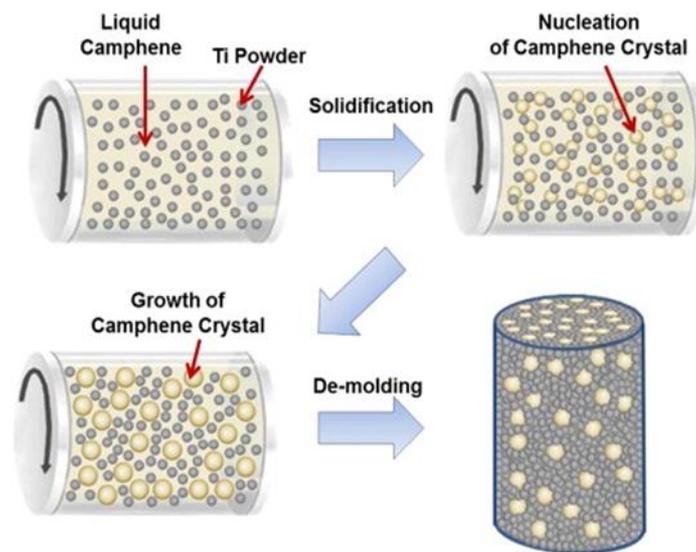


Figura 32. Diagrama esquemático que muestra la creación de grandes poros interconectados usando Freeze-Casting dinámico. [JUN 2013]

También en 2013, Du y colaboradores [DU 2013] aplicaron el método de solidificación direccional a muestras realizadas con canfeno y partículas cerámicas de $ZrB_2 - SiC$. Se demostró que las propiedades a nivel microestructural y las propiedades mecánicas dependía de la cantidad inicial de polvo que se usaba.

En la figura 33 se muestran micrografías de estructuras realizadas con diferente porcentaje de partículas sólidas.

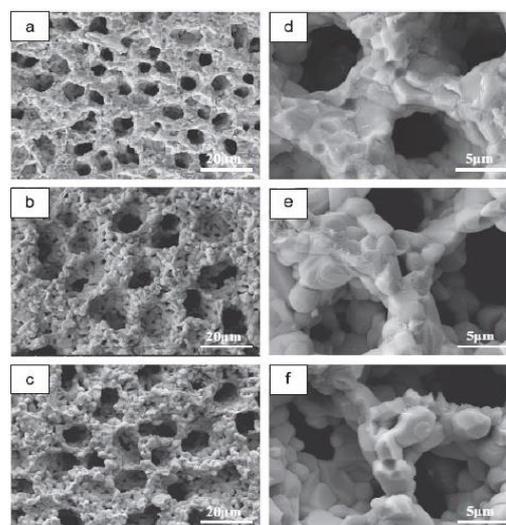


Figura 33. Micrografías SEM de la estructura porosa: a) d) 30% vol. partículas sólidas, b) e) 25% vol. partículas sólidas y c) f) 20% vol. partículas sólidas. [DU 2013]

En ese mismo año, 2013, Chen y colaboradores [CHE 2013] aplicaron el método de solidificación direccional para fabricar piezas porosas cerámicas de TiO_2 con una estructura laminar.

Determinaron que aumentando la cantidad de TiO_2 desde un 40% en peso hasta un 80%, la porosidad disminuía desde un 68% hasta un 18%.

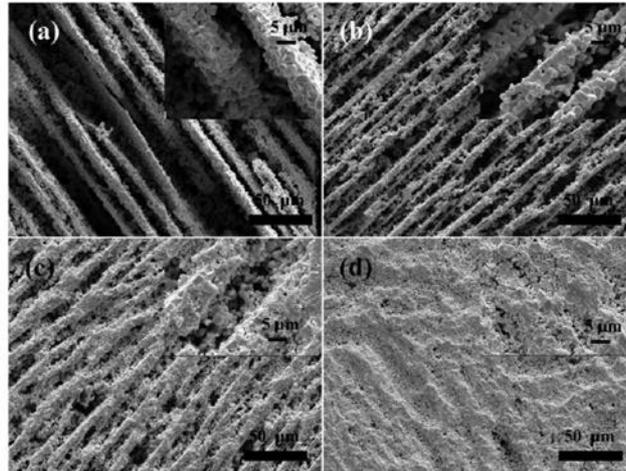


Figura 34. Imágenes SEM de secciones de la microestructura de muestras cerámicas de TiO_2 ya sinterizadas con diferentes porosidades: (a) 66%, (b) 45%, (c) 33%, y (d) 16%. [CHE 2013]

Consecuentemente, al disminuir la porosidad, se disminuía la resistencia a compresión, o lo que es lo mismo, se reducía el valor de la tensión correspondiente a la fractura.

Sin embargo, cuando la porosidad pasaba de un 60% a un 45% había un cambio repentino en la resistencia a compresión debido a la evolución de la microestructura laminar.

En la figura 34 se muestra la apariencia de las estructuras de este tipo de piezas con diferente porosidad.

Un año más tarde, en 2014, Delattre y colaboradores [DEL 2014] realizaron un estudio acerca de la influencia de los aditivos en muestras porosas cerámicas fabricadas mediante el método de solidificación direccional.

Mediante radiografías con rayos-X investigaron cómo era la suspensión de partículas de dióxido de titanio, TiO_2 , a medida que avanzaba el frente de solidificación direccional. De esta forma, determinaron que los aditivos jugaban un papel crucial en la dinámica de la solidificación, de manera decisiva en la integridad de la estructura final. Así, en este estudio, se obtuvieron las siguientes conclusiones;

- Como en la mayoría de estructuras cerámicas, se requería una buena y homogénea dispersión de las partículas. Sin embargo, niveles mínimos de viscosidad, comúnmente relacionados con buena dispersión, no necesariamente llevaban al régimen de solidificación más adecuado.

- Añadir binder o PEG (polietilenglicol) como aglutinantes producía una transición de una estructura desordenada y dispersa a una estructura laminar de andamios cerámicos

- Dejaron el campo abierto para futuras investigaciones en lo que se refiere a una solidificación rápida ('super-cooling') y la sobresaturación, las cuales podrían jugar papeles claves en este tipo de procesos.

1.3.3 Últimos estudios desde 2014 referentes al Fe_2O_3

En 2014, Juan Pedro Ayerbe Galisteo [JUA 2014] en su PFC aplicó el método de solidificación direccional a óxido de hierro nanométrico (5% en volumen de dicho polvo) y canfeno utilizando poliestireno expandido como aglutinante. Se empleó una solidificación radial para varias temperaturas, 30, 35, 40 y 42.5°C. Esta fue una pequeña parte del estudio que posteriormente R.Sepúlveda y colaboradores [SEP 2015] concluirán.

Una vez realizada la sinterización, las piezas tuvieron una contracción volumétrica entre el 67 y el 71%. Estas piezas presentaban canales alargados y alineados con la dirección de crecimiento del frente de solidificación. Esto significaba que el empuje del frente de solidificación a las partículas se había realizado adecuadamente. Este hecho podría haber sido ayudado por que la suspensión habría sido estable y la solidificación se había producido a temperaturas cercanas y por debajo de la temperatura de fusión (por debajo de 44-45°C).

Se obtuvieron una porosidad final repartida homogéneamente en torno al 83 y al 84%. El tamaño de los poros aumentaba conforme lo hacía la temperatura de solidificación hasta que se empezaban a producir canales dendríticos, hecho que se producía en la muestra solidificada a 42,5°C.

El tamaño de poro permanecía constante en las muestras solidificadas a 30, 35 y 42,5 °C excepto en las zonas cercanas a la pared del molde en la que se obtenía un tamaño menor debido rápida solidificación del canfeno. El tamaño de poro estaba entre 20-35 μm para las muestras que solidificaron a 30, 35 y 40°C, mientras que el tamaño medio del canal obtenido para las muestras de 42,5 °C es de aproximadamente 300 μm de longitud y 100 μm de ancho.

Los espesores de las paredes aumentaban también conforme lo hacía la temperatura de solidificación, obteniéndose espesores de 4-16 μm , produciéndose un aumento de 7 μm entre las muestras de 40°C y las de 42,5°C.

A continuación, en la figura 35, aparecen microfotografías de los poros obtenidos para cada una de las temperaturas utilizadas en el estudio.

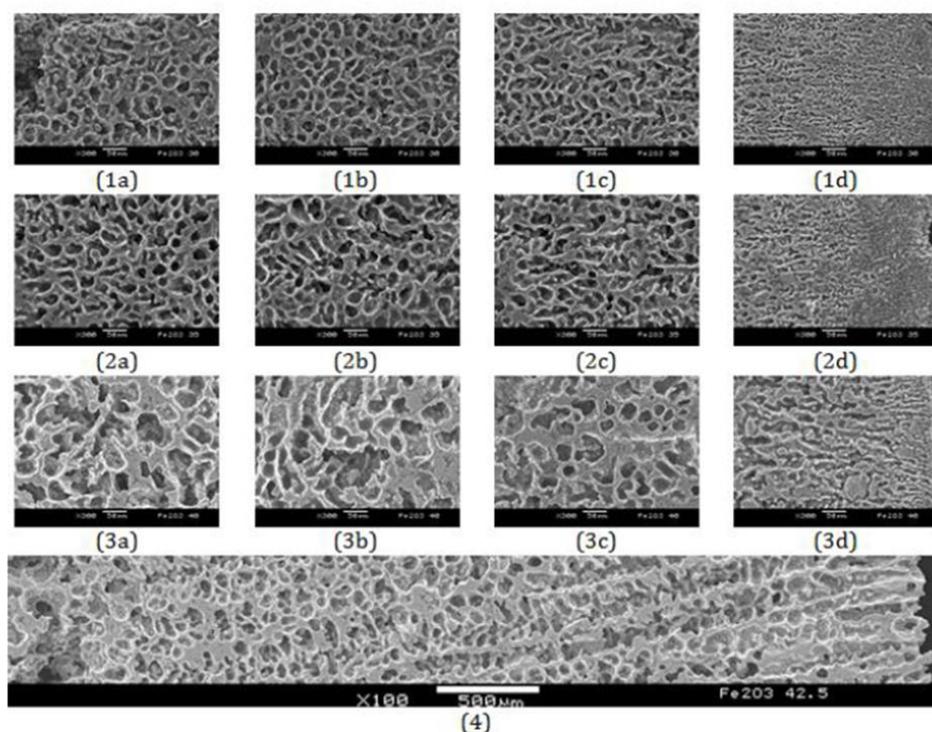


Figura 35. Fotomicrografías de las muestras de Fe_2O_3 sinterizadas para diferentes temperaturas de solidificación: 30 °C (1a-1d), 35°C (2a-2d), 40°C (3a-3d) y 42,5°C (4). (Xa) corresponde al centro de la probeta, (Xb) y (Xc) a las zonas interiores, y (Xd) a la exterior. [JUA 2014]

Se realizó un primer estudio para ver cómo afecta la reducción con hidrógeno a las muestras solidificadas a 42,5 °C con canales dendríticos. Tras la reducción, los canales dendríticos parecían mantener su estructura inicial a pesar de que sufrían una disminución media en peso del 30% y en volumen del 50%.

En 2015, R.Sepúlveda [SEP 2015] y colaboradores realizan, como se indicó antes, un estudio pormenorizado del Freeze-Casting para muestras de nanopartículas de Fe_2O_3 disueltas en canfeno. Tras la solidificación de las mismas, las muestras fueron sinterizadas para proporcionar consistencia a las paredes. Finalmente, las muestras fueron sometidas a reducción mediante hidrógeno para obtener piezas puras de hierro.

Las muestras estaban formadas por un 5% en volumen de partículas de hematita, Fe_2O_3 , y un 95% de canfeno. Además, también tenían, respecto al 5% en volumen de las partículas, un 1% en peso de dispersante y un 20% en volumen de poliestireno (aglutinante). Las muestras que se preparaban tenían un volumen de 8 cm³.

En primer lugar, se preparaba la disolución en un baño de agua con ultrasonido a 60°C. Una vez lista, se vertía en un molde cilíndrico de 20 mm de diámetro y 25 mm de altura. El molde tenía las paredes de alúmina, la parte inferior de PVC, y la tapa era de PMMA (polimetilmetacrilato).

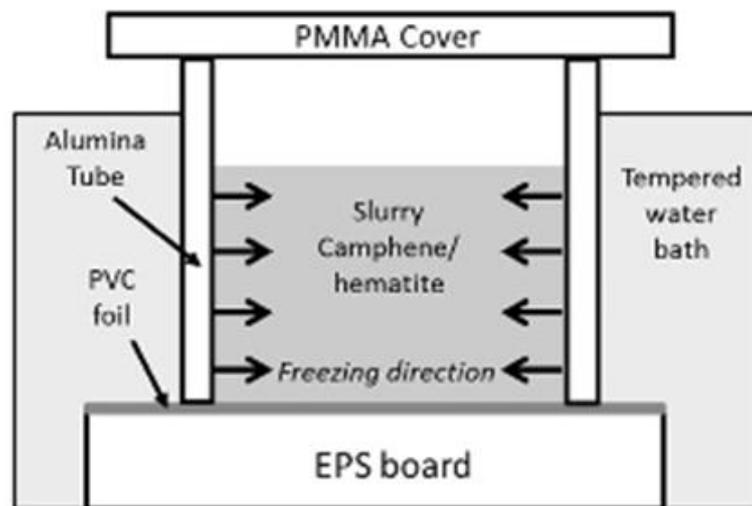


Figura 36. Diagrama esquemático del molde en el baño de agua usado para la solidificación. [SEP 2015]

Como se aprecia en la figura 36, el molde se aisló en la parte inferior mediante una superficie de poliestireno expandido (EPS board). Además, las paredes eran recubiertas de agua a una temperatura constante para promover la solidificación radial. Una vez alcanzada una suspensión óptima, la muestra se dejaba solidificar durante 24 horas a cuatro temperaturas diferentes: 30°C, 35°C, 40°C y 42,5°C. Así, se podría determinar la influencia de la velocidad de solidificación.

Durante la solidificación, las dendritas de canfeno que se van creando, empujan a las partículas a los espacios interdendríticos. Así, una vez se ha sublimado el canfeno, las muestras presentan dos estructuras claramente diferenciadas; las paredes formadas por las partículas y los espacios vacíos donde estaba el canfeno.

Una vez realizado esto, se deja al canfeno sublimar a 20°C durante 48 horas.

Posteriormente, se sometía a las muestras a la quema de compuestos orgánicos y sinterización mediante el ciclo que se muestra en la figura 37.

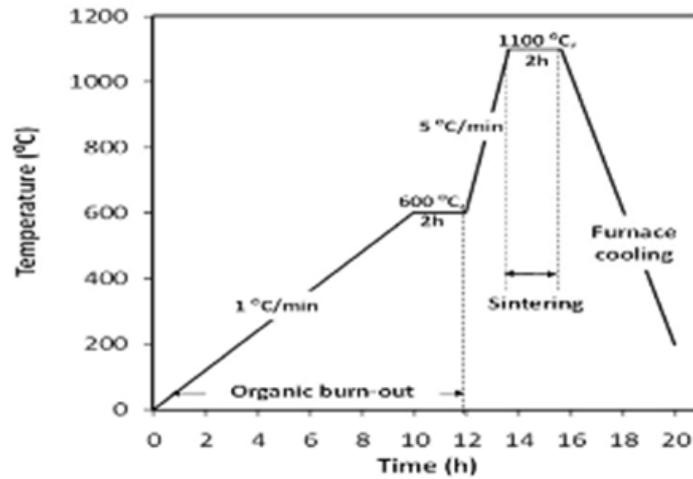


Figura 37. Ciclo de quema de compuestos orgánicos y sinterización de la estructura de Fe_2O_3 . [SEP 2015]

Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y a través de microscopía SEM, como se muestra en la figura 38, para evaluar la influencia de la velocidad del frente de solidificación en la estructura porosa final. Además, se calculó la densidad de ellas a través de un picnómetro de Helio y la porosidad a través del método de Arquímedes.

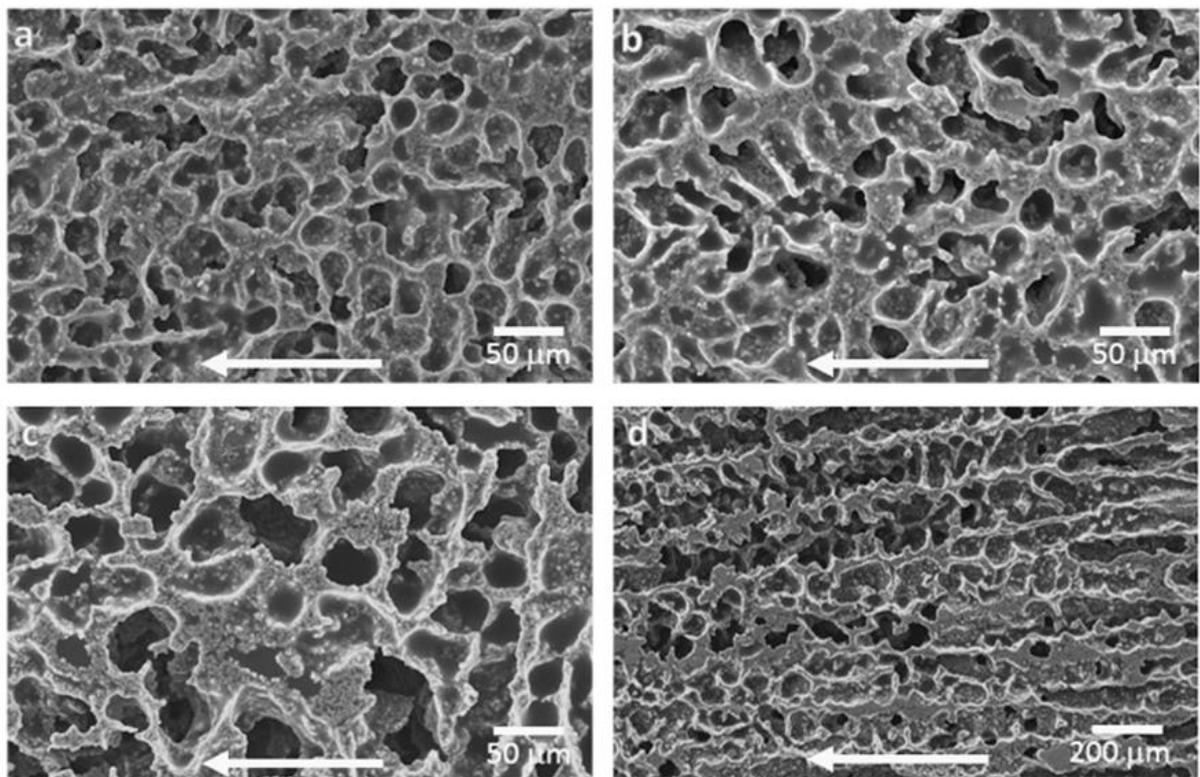


Figura 38. Micrografías SEM de secciones de muestras ya sinterizadas con diferentes temperaturas de solidificación: (a) 30 °C, (b) 35 °C, (c) 40 °C, y (d) 42,5 °C. [SEP 2015]

Para la creación de una estructura metálica pura de hierro, se realizó un ciclo de reducción mediante hidrógeno tras la sinterización para las muestras que habían solidificado a 42,5°C. El ciclo de reducción, que aparece en la figura 39, consistía en una subida de 2°C/min hasta 600 °C, 8 horas a 600°C, una subida a 10°C/min hasta 900°C, una permanencia de 2 horas a 900°C, y por último, un descenso para el enfriamiento.

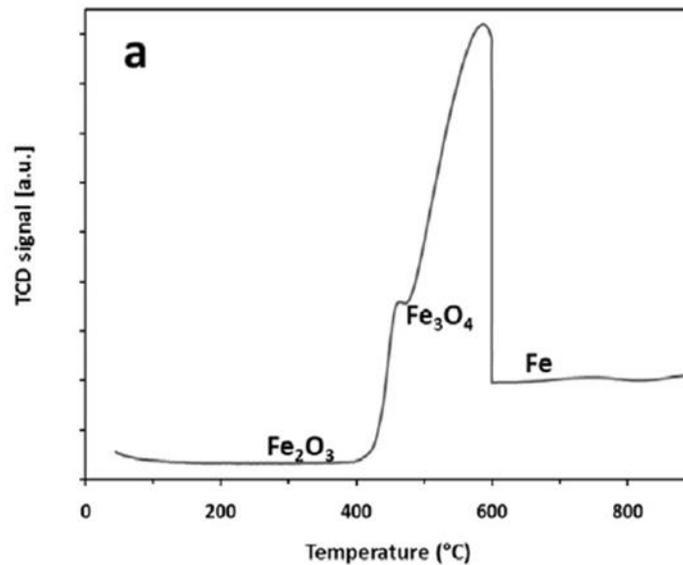


Figura 39. Reducción mediante hidrógeno aplicada a las muestras de Fe_2O_3 ya sinterizadas y previamente solidificadas a 42,5°C. [SEP 2015]

Con los resultados obtenidos, se determinó que podían formarse dos estructuras claramente diferenciadas, tal y como se comentaba antes.

- A altas velocidades de solidificación, y consecuentemente temperaturas más alejadas del punto de fusión de la disolución (30 °C, 35 °C, y 40 °C) se formaba una microestructura con poros equispaciados. Además, conforme la temperatura era más baja, lo que supone mayor gradiente, y la velocidad era más alta, el diámetro de los poros era menor.

- A una velocidad baja de solidificación, correspondiente para una temperatura de solidificación de 42,5°C, las dendritas de canfeno crecieron de manera que tras su sublimación se crearon poros alargados en la dirección del gradiente de temperaturas. En este caso, con una velocidad de solidificación baja y con un gradiente de temperaturas pequeño, se obtuvieron poros (alargados) con un diámetro mayor que en el caso de las otras temperaturas, donde la velocidad de solidificación era más alta y el gradiente de temperaturas también mayor. Para el caso de 42,5°C, también se reducía notablemente la porosidad cerrada, probablemente porque las partículas estaban más compactadas en los espacios interdendríticos.

La porosidad total, cerrada y abierta, obtenida estaba entorno al 83%-84%, valores por debajo del 95% usado de canfeno. Esto se debía a que probablemente se habría evaporado parte del canfeno durante el proceso de fabricación de las muestras, y también, a la reducción de volumen ocurrida durante la sinterización.

Además, después de la sinterización, no se registraron grietas ni defectos en las muestras, pero sí una gran reducción de volumen de entre un 67% y un 71%.

Por otro lado, los análisis determinaron que el tamaño del diámetro de los poros y el espesor de las paredes de la estructura aumentaba a medida que crecía también la temperatura de solidificación, es decir, que disminuía la velocidad del frente de solidificación. Esto era principalmente apreciable entre las muestras que solidificaban entre 40°C y 42,5°C.

Finalmente, y tras la realización de la reducción mediante hidrógeno de la estructura de Fe_2O_3 que había solidificado a $42,5^\circ\text{C}$, se demostró que se obtenía una estructura de hierro también con poros alargados y con paredes igual de densas que antes de reducirla.

Sin embargo, tras la reducción de estas muestras, el tamaño de las muestras sí que se redujo con el ciclo de reducción. Además, podrían haberse creado nuevos poros como consecuencia de la pérdida de oxígeno y la formación de vapor de agua. Otra variación fue la porosidad cerrada, que llegó a alcanzar valores alrededor del 15%.

También en 2015, Silva y colaboradores [SIL 2015] investigaron el efecto que tenía añadir Fe_2O_3 a soluciones de TiO_2 – alúmina (Al_2O_3) en canfeno.

En el caso de muestras sin Fe_2O_3 , sólo TiO_2 – Al_2O_3 en canfeno, se generaban dendritas de canfeno, que posteriormente se sublimarían. Sin embargo, en el caso en el que se añade Fe_2O_3 a la solución anterior, no se obtenía una estructura dendrítica (con poros alargados). Estos dos tipos de estructura pueden observarse en las figuras 40 y 41. El cambio en la geometría se atribuyó a la alta densidad del Fe_2O_3 en comparación con el TiO_2 y el Al_2O_3 . Así, esto provocó una reducción de la velocidad del frente de solidificación que se tradujo en un cambio de forma de la geometría porosa.

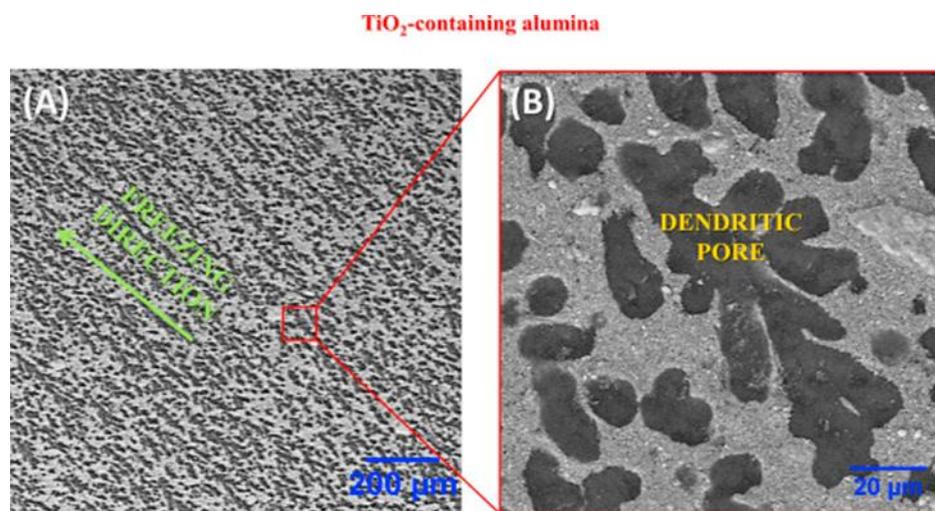


Figura 40. Micrografía SEM de TiO_2 – Al_2O_3 . [SIL 2015]

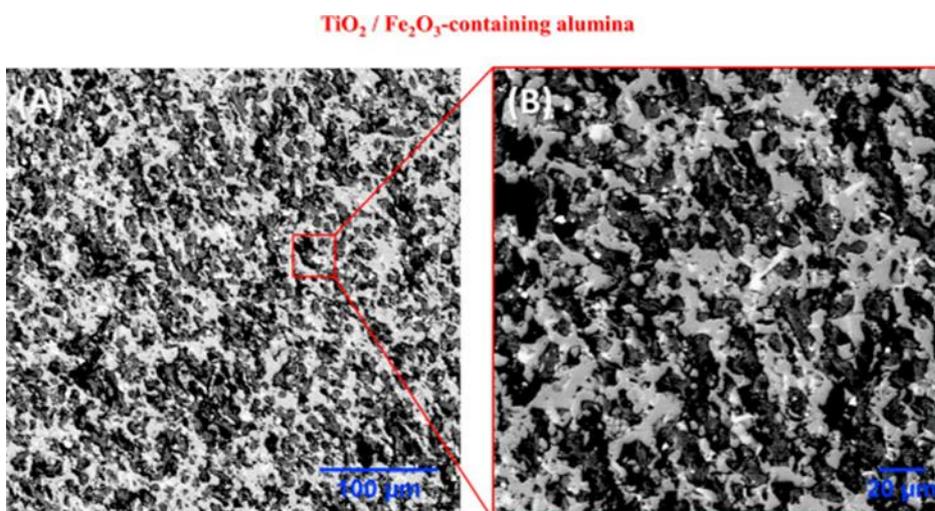


Figura 41. Micrografía SEM de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – Al_2O_3 . La muestra se prepara añadiendo un 10% de Fe_2O_3 en peso. [SIL 2015]

Por otro lado, añadir Fe_2O_3 supuso una mejora ya que evitaba la formación de grietas, como se aprecia en la figura 42. Añadiendo un 10% de Fe_2O_3 en peso en composiciones de $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ en canfeno se conseguía aumentar la tensión de fractura hasta un 150% aproximadamente.

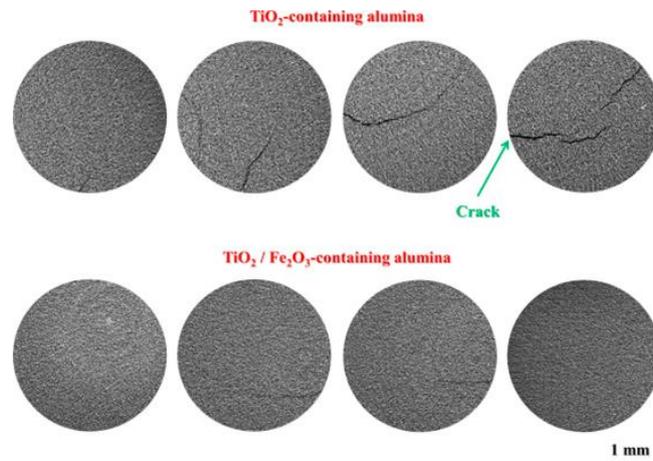


Figura 42. Imágenes de muestras de este trabajo. Las muestras con Fe_2O_3 no presentan grietas, en cambio, a las que no se le añade Fe_2O_3 , sí muestran grietas. [SIL 2015]

Entre 2016 y el presente año, Dunand y colaboradores [DUN 2017] realizaron espumas de hierro. Estas muestras se fabricaron a través del método explicado en este Trabajo Fin de Grado, con nanopartículas de Fe_2O_3 y agua como líquido vehicular. Así mismo, se sublimaba el hielo, y se sometían las muestras a procesos de sinterización y reducción con hidrógeno.

Como ya se ha explicado anteriormente, al utilizar agua como medio vehicular, se obtuvieron estructuras porosas con canales laminares, como puede apreciarse en la figura 43.

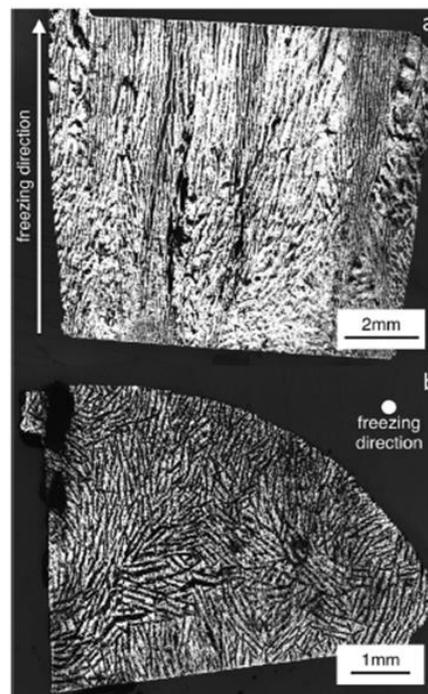


Figura 43. Micrografía óptica de la estructura de la espuma de hierro sinterizada y reducida para una muestra del 20% de Fe_2O_3 en volumen. (a) Sección longitudinal, donde se aprecia el carácter unidireccional del método de solidificación direccional. (b) Sección transversal. [DUN 2017]

De este trabajo, se concluyó que incrementando la cantidad de polvo Fe_2O_3 del 14% en volumen en agua hasta el 23% se conseguía reducir la porosidad de las muestras desde un 85% hasta un 50%. Esto queda reflejado en el gráfico de la figura 44.

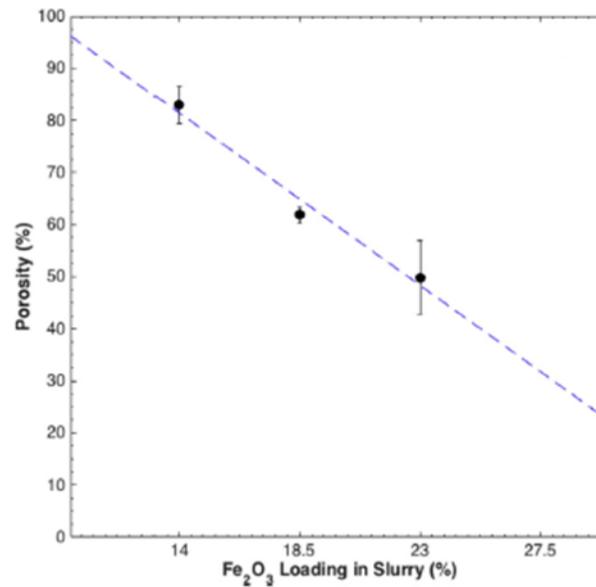


Figura 44. Relación de la porosidad con el tanto por ciento en volumen de polvo. Esta relación se obtuvo para muestras que sinterizaron hasta una temperatura de 1100 °C. [DUN 2017]

También demostraron que, para espumas creadas con un 18,5 % en volumen de Fe_2O_3 en agua, el aumento de última temperatura constante en el ciclo de sinterización desde 900 °C hasta 1100 °C tenía dos implicaciones:

- Un descenso de la porosidad del 71% al 61%, como se muestra en la siguiente curva de la figura 45.

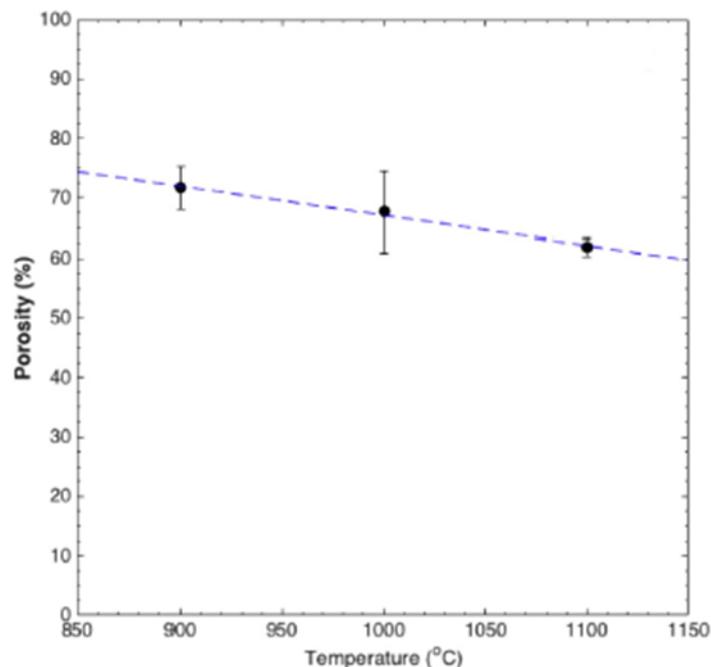


Figura 45. Relación entre la porosidad y la temperatura de sinterización para una cantidad de polvo del 18,5% en volumen. [DUN 2017]

- Un aumento de la tensión de fractura por compresión de 8MPa a 20MPa, que se muestra en la figura 46.

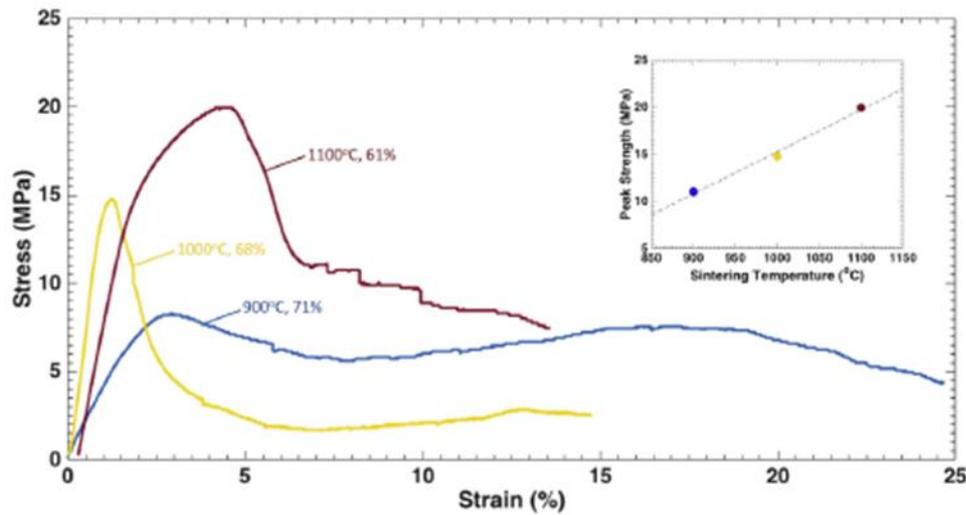


Figura 46. Tensión-Deformación para espumas con un 18,5% de Fe_2O_3 en volumen sinterizadas a diferentes temperaturas, 900 °C, 1000 °C, y 1100 °C, y con diferentes porosidades, 61%, 68 %, y 71% respectivamente. [DUN 2017]

1.4 Aleaciones Fe-Ni

En la actualidad son muchas las aleaciones de hierro y níquel existentes debido a la abundancia de estos metales y su gran aplicabilidad. [JUA 2014]

El Invar ($FeNi_{36}$ o Nivarox), es una aleación de hierro (64%) y níquel (36%), que cuenta también con carbono y cromo, pero en muy poca cantidad.

Fue Charles Edouard Guillaume, en 1896, quién inventó esta aleación, que lo llevó a obtener el premio Nobel de Física en 1920.

Esta aleación presenta un coeficiente de dilatación pequeño lo cual la hace apta para la fabricación de piezas de precisión como objetos de relojería, válvulas de motores o instrumentos para medir longitud en topografía. También es útil en la fabricación de piezas mediante conformado de material compuesto

Su principal desventaja es que es muy susceptible a la fluencia lenta. Además, presenta un elevado coste y pesa mucho, por lo que su uso se restringe a planchas de pequeño espesor sobre bases de acero o aluminio.

Otra aleación de hierro-níquel es el Mu-metal. Esta aleación presenta un 75% de níquel, 15% de hierro, y el 10% restante se reparte entre cobre y molibdeno.

Presenta una permeabilidad magnética muy alta, la cual la hace muy eficaz para detectar campos magnéticos estáticos. Debido a esta propiedad, esta aleación se llama 'Mu-metal', pues μ , μ , representa la permeabilidad. También, tiene una baja coercitividad y magnetostricción que da lugar a que las pérdidas por histéresis sean bajas. Sus propiedades magnéticas son como las que tienen otras aleaciones de alta permeabilidad como por ejemplo, Permalloy, sin embargo, el Mu-metal es más dúctil y manejable que dichas aleaciones.

Las piezas realizadas con mu-metal necesitan un tratamiento térmico después de que han adoptado su forma definitiva. Estas piezas son sometidas a un recocido en un campo magnético en atmósfera de hidrógeno, al que puede llegar a aumentar la permeabilidad magnética hasta unas 40 veces. El recocido altera la estructura cristalina del material, de manera que alinea los granos y elimina impurezas.

Así, el Mu-metal se usa como protección de equipos y aparatos frente a campos magnéticos.

El Fernico, por su parte, es una aleación de hierro, níquel y cobalto. Presenta buenas propiedades de adherencia, sellado y aislamiento que permiten uniones vidrio-metal. Así, esta aleación es útil como terminal de contacto externo de las bombillas. Está formado aproximadamente por un 28% de níquel, 18% de cobalto y 54% de hierro.

Otra aleación es el Cunife, que es una aleación de cobre, níquel, e hierro, y en algunos casos, también está compuesta por cobalto, aunque en una cantidad muy pequeña. Para diferenciar cuando lleva cobalto y cuando no, se suele llamar al caso sin cobalto Cunife I o Magnetoflex y para el caso con cobalto Cunife II. Cunife I está formada por un 60% de cobre, un 20% de níquel y un 20% de hierro. Sin embargo, Cunife II está formado por las mismas proporciones excepto que el hierro pierde un 2-3% en favor del cobalto.

Presenta buenas propiedades magnéticas, y por tanto, existen imanes fabricados con esta aleación. Además, esta aleación es resistente al agua de mar, por lo que se suele usar en aplicaciones marítimas como sistemas conductores de agua de mar o circuitos refrigerantes de agua de mar.

En la actualidad, y referente a este Trabajo Fin de Grado, se están haciendo estudios a cerca de material poroso fabricado con una aleación metálica Fe-Ni. Este tipo de materiales es un gran avance en aplicaciones como filtros. También puede suponer una mejora de los rendimientos frente a altas temperaturas, ya que este tipo de materiales tiene muy buenas propiedades térmicas.

2 MEJORAS IMPLEMENTADAS

2.1 Molienda

Como ya se comentó al principio del trabajo, y según [DEV 2008], la principal influencia del tipo de partículas sólidas usadas para el proceso es el tamaño de dichas partículas.

Cuando las partículas tienen un tamaño aproximadamente del orden de los espacios interdendríticos, se pierde la homogeneidad de la estructura porosa resultante. Debido a ello, el tamaño de las partículas que se van a usar en el proceso deberá de estar por debajo del tamaño de la longitud de onda de la estructura final resultante. Es decir, si se quieren obtener estructuras con dimensiones micrométricas y submicrométricas, deberá de utilizarse un polvo formado por partículas nanométricas

Además de lo anterior, también hay que considerar la distribución del tamaño de las partículas, es decir, la cantidad de partículas que tiene un determinado tamaño. De la misma forma que antes, si no se tiene una distribución homogénea del tamaño de las partículas, la estructura que resulta al final no será homogénea. Esto se verá especialmente perjudicado si además existen ciertas partículas con un tamaño bastante mayor que la mayoría.

Debido a esto, se propone la implementación de un molino de bolas para reducir el tamaño de partícula e intentar obtener distribuciones de tamaño más estrechas.

2.1.1 Moliendas realizadas

Durante la etapa en el laboratorio, y para estudiar el comportamiento del tamaño de las partículas, se han realizado moliendas de un polvo Fe-Co en diversos medios; etanol, agua y acetona.

Este molino está relleno de bolas de acero, que son las encargadas, mediante el continuo choque, de reducir el tamaño de las partículas. El choque de las bolas se produce porque se somete al molino a una rotación constante.

Concretamente, el molino utilizado tiene 10 cm de alto y 5 cm de radio, con lo cual tiene un volumen de 785,4 cm³.

Se realizaron 3 moliendas con diferentes medios, agua, etanol y acetona. Y en cada experiencia se emplearon 25 g de polvo, 140 ml de líquido y 1600g de bola. La velocidad de giro se fijó en 435 rpm.

El motivo de la elección de 435 rpm se explica a continuación.

El giro del molino según su radio se calcula de la fórmula (6)

$$N = 0,76 \times \sqrt{\frac{60^2 g}{4\pi^2 R}} \quad (6)$$

Donde g es la gravedad y R el radio del molino.

Para nuestro caso, con un molino con 5cm de radio, N= 101,6 rpm.

Como la relación de transmisión de los engranajes es 1:4, la velocidad a la que se debe poner a girar el motor es 406,4 rpm. Esta velocidad se sube hasta 435 rpm para estar del lado de la seguridad, es decir, que se realiza la molienda a una velocidad suficientemente adecuada como para que se reduzca el tamaño de las partículas sólidas.

Para cada molienda, se toma una muestra de la misma cada hora con ayuda de una pipeta desechable, que luego fue analizada en un difractómetro laser modelo MasterSize2000, que determina las distribuciones de tamaño de partículas. La evolución de los tamaños de partículas se monitorizó para el caso del agua hasta las 8 horas (Figura 47), para el etanol 6 horas (Figura 48), y para la acetona 4 horas (Figura 49).

2.1.2 Resultados y discusión

A continuación, se muestran las distribuciones granulométricas obtenidas (figuras 47, 48 y 49) para cada molienda. De ellas, se puede obtener el porcentaje de partículas que hay en la molienda con un determinado tamaño en cada uno de los tiempos analizados.

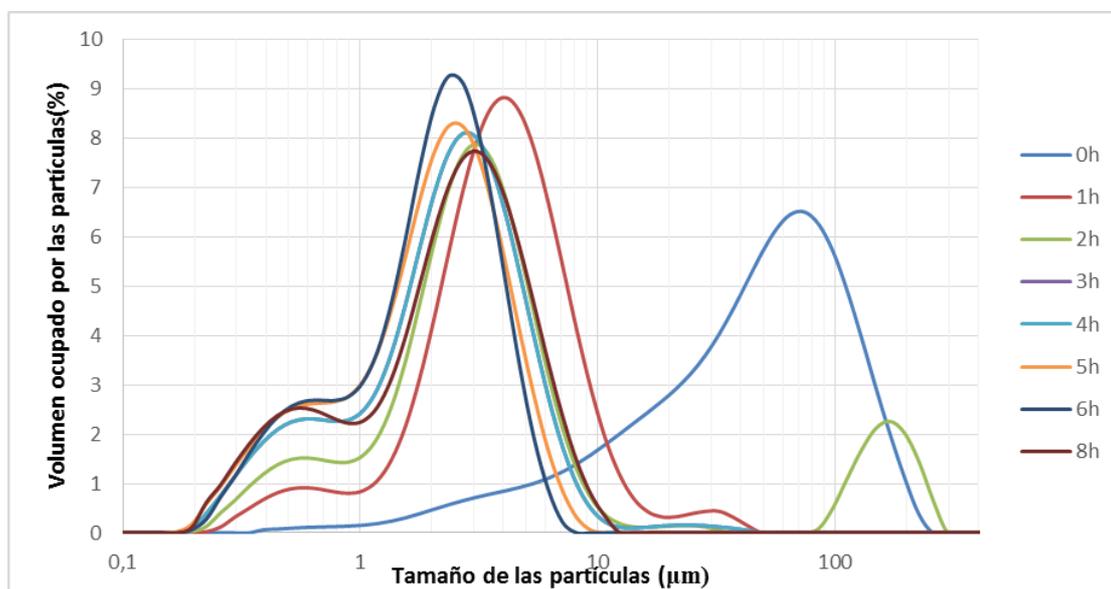


Figura 47. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe – Co en agua para diferentes tiempos.

La distribución del tamaño de partículas de la figura 47, para una molienda realizada en agua, muestra que el tamaño inicial de las partículas al comienzo de la molienda (0 horas) está comprendido entre 65 y 75 μm .

Tras la primera hora de molienda, el tamaño mayoritario se reduce a un intervalo de 3,5-4,7 μm .

Durante las siguientes moliendas, se muestran resultados similares en todas ellas, teniendo ahora las partículas un tamaño principalmente ente 2 y 3,55 μm . Esto supone, respecto al tamaño inicial que se tenía, una reducción de aproximadamente entre el 95% y el 97%. Con la cual, se obtienen resultados bastante óptimos.

Como dato a resaltar, aparece un incremento de tamaño de partículas con respecto al inicial tras la molienda de 2 horas. La explicación que puede darse a este hecho es que las partículas se han aglomerado y por ello, al analizar la muestra aparece un tamaño de partículas que no es real.

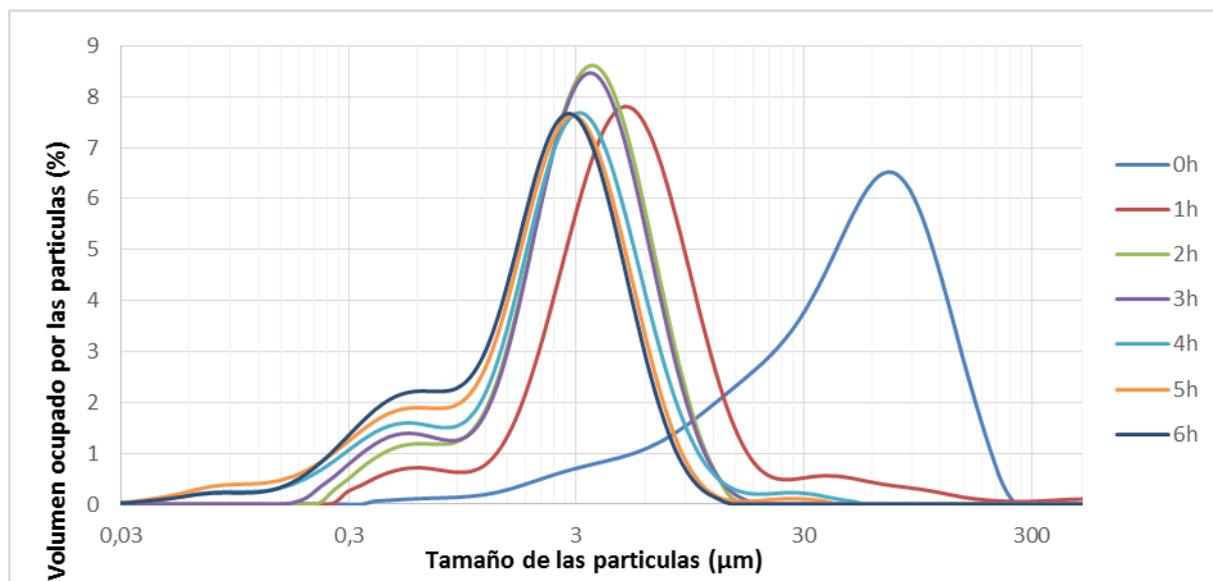


Figura 48. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe – Co en etanol para diferentes tiempos.

La figura 48, por su parte, muestra la distribución del tamaño de partículas en el caso de la molienda que se realiza en etanol.

En este caso, se pueden apreciar 3 reducciones claras. La primera, tras la primera hora de molienda, la segunda, desde las 2 horas hasta las 3 horas de molienda, y la última a partir de las 4 horas.

En el primer caso, transcurrida una hora de molienda, se consigue reducir el tamaño de la mayor parte de las partículas hasta 4-5,5 µm.

Tras la segunda y tercera hora de molienda, se consigue reducir el tamaño hasta lograr entre 3 y 4 µm.

Una vez pasada la cuarta hora de molienda, se obtienen resultados prácticamente idénticos en las sucesivas moliendas. Aquí, se reduce el tamaño hasta 2-3,5 µm. Así, se consiguieron porcentajes de reducción iguales que en el caso de molienda con agua.

En esta molienda, no aparece ningún caso de aglomeración de partículas.

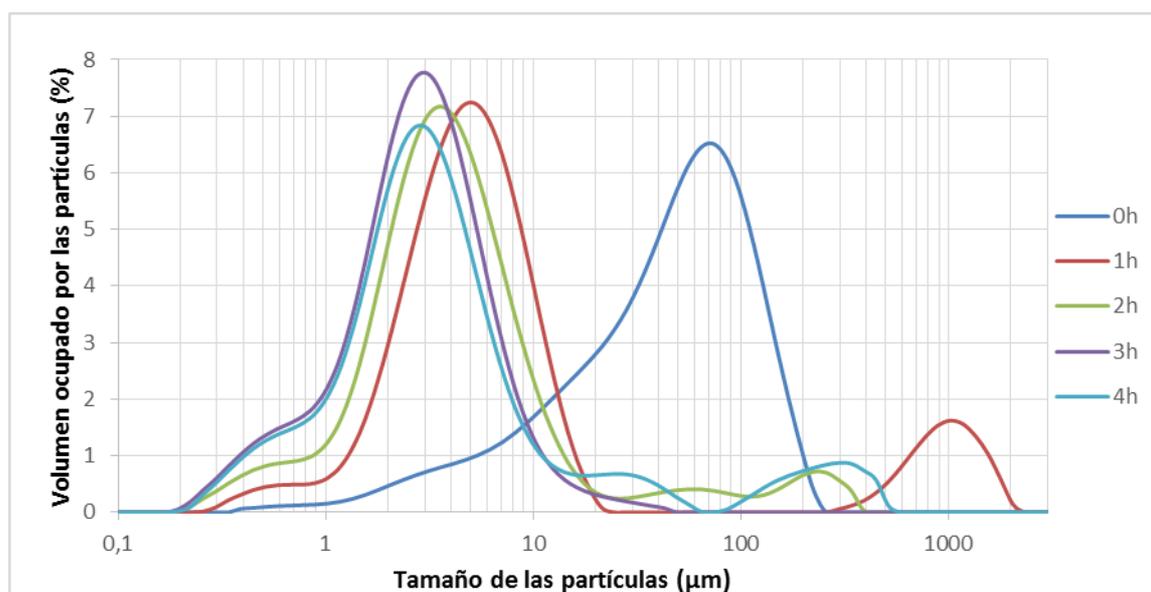


Figura 49. Distribución del tamaño de partículas para una molienda de Fe – Co en acetona para diferentes tiempos.

La distribución de partículas mostrada en la figura 49 para una molienda en acetona muestra un tamaño mayoritario de partículas de Fe_2CoO_4 de 65-75 μm .

A diferencia de los casos anteriores, aquí la reducción es progresiva cada hora de molienda, obteniéndose tras 4 horas de molienda un tamaño entre 2 y 3 μm . Aquí, el porcentaje de reducción respecto al tamaño final sería entre el 96% y el 97%.

Como inconveniente, en este caso, en todas las horas de molienda se obtienen aglomeraciones de partículas, probablemente debido a interacción del medio con las partículas.

En general, en relación a los tres medios, se puede concluir que tras 4 horas de molienda se consiguen resultados similares, entre 2 y 3,5 μm . Sin embargo, en el caso de la acetona, la reducción es ligeramente mayor, ya que se obtiene un tamaño mayoritario de partículas entre 2 y 3 μm .

Además, se puede afirmar que el único medio en el cual no se producen aglomeraciones es el etanol.

2.2 Fabricación de muestras Fe-Ni mediante Freeze Casting

2.2.1 Componentes

Aunque inicialmente comenzaron realizándose muestras a partir de polvo de base Fe, Fe-Co y Fe-Co/Ni, finalmente se realizan de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$. Se pretende conseguir muestras porosas finales formadas por hierro y níquel puros en una relación 1:1.

Para la realización de las últimas muestras se utilizan los componentes que se detallan en la tabla 3.

Tabla 3. Materias primas y sus características.

Materias primas	Proveedor y Características principales
C_{10}H_6 Canfeno (≥ 95)	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA. Densidad: 0,85 g/cm^3
Fe_2O_3 (~99,8%)	GNM-Getnanomaterials-Part Of Oocap, Saint-Cannat, France Tamaño medio de partícula ~ 20-30 nm. Densidad: 5,24 g/cm^3
NiO (~99,6%)	GNM-Getnanomaterials-Part Of Oocap, Saint-Cannat, France Tamaño medio de partícula ~ 20-30 nm. Densidad: 6,7 g/cm^3
$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ Poliestireno, PS	$M_w \sim 350000$ $M_n \sim 170000$. Densidad: 1,05 g/mL a 25°C
ZEPHYRM PD-1000-LQ-(AP) Dispersante oligomérico	Croda Inc., Edison, NJ, USA Viscosidad a 1,8 – 3,5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ a 25°C. Densidad: 0,9 g/cm^3

Inicialmente, y siguiendo la experiencia en trabajos previos [JUA 2014], [JOS 2014], [MIG 2015], se utilizan los porcentajes mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentajes volumétricos y máscicos iniciales de las materias primas empleadas para fabricar las muestras.

Materia Prima	% en volumen sobre el total	% en volumen sobre el polvo	% en peso sobre el polvo
Canfeno	90		
Polvo	10		
PS		20	
Dispersante			1

Sin embargo, no se conseguía una mezcla homogénea, sino que se conseguía una suspensión poco viscosa. Por ello se decide variar las cantidades de poliestireno o binder y dispersante.

En primer lugar, se piensa que la cantidad de aglutinante es excesiva, y se decide bajar al 10%. Sin embargo, la suspensión mejoraba muy levemente.

Seguidamente, se decide subir la cantidad de dispersante hasta un 2%, sin lograr un resultado óptimo. Así, se aumenta este porcentaje, pasando por 3%, 4%, 5%, 7%, 10%, hasta llegar a un 13%. Con este último porcentaje, se consigue una suspensión suficientemente homogénea y dispersa.

Al conseguir el objetivo de la suspensión, decide subirse la cantidad de poliestireno al 13% para asegurar un correcto agrupamiento de las partículas durante la solidificación. Al realizar este cambio, la suspensión seguía siendo óptima, y así, se establecen estos porcentajes para la realización de las muestras.

Cabe mencionar que los porcentajes de poliestireno y dispersante están siempre referidos a la cantidad de polvo. En el caso del poliestireno es tanto por ciento en volumen, y en el caso del dispersante, tanto por ciento en peso.

Así, la suma de porcentajes supera el 100 %, ya que solo con el polvo y el canfeno se consigue dicho porcentaje. Esto se hace inicialmente así, porque la cantidad de PS y dispersante sobre el total era muy pequeña y el volumen final obtenido tras la suspensión apenas variaba de lo que se pretendía obtener. Sin embargo, tras la modificación, la cantidad de dispersante es incrementada considerablemente y adquiere importancia sobre el volumen final. Así, debido a esto, se decide reajustar los porcentajes para que la suma de ellos sea un 100%.

2.2.1.1 Resultados y discussion

En la tabla 4 se muestran los porcentajes finales para la realización de las muestras tras la modificación en los porcentajes de poliestireno y dispersante y el reajuste de los porcentajes para que la suma sea un 100 %.

Tabla 5. Porcentajes finales volumétricos de las materias primas empleadas para fabricar las muestras.

Materia Prima	Canfeno	Polvo	PS	Dispersante
% en volumen	81,86	9,10	1,18 (13%)	7,89 (13%)

Seguidamente, la tabla 6 recoge las cantidades de materia prima necesaria para realizar una muestra con un diámetro de 30 mm y altura 10 mm, lo cual representa un volumen de 7,07 cm³.

Tabla 6. Cantidades en masa de cada materia prima para la realización de una muestra.

Materia prima	Canfeno	Fe ₂ O ₃	NiO	PS	Dispersante
Peso	4,92 g	1,58 g	2,28 g	0,09 g	0,50 g

A continuación, se detallan los cálculos seguidos para obtener estas cantidades según los porcentajes establecidos finalmente y con el objetivo de obtener estructuras Fe-Ni con una relación 1:1.

Según la relación a obtener 1:1,

$$1\text{g FeNi} = 0,5\text{ gFe} + 0,5\text{g Ni}$$

Pero hay que partir de Fe₂O₃ y de NiO para obtener Fe y Ni

$$X\text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0,5\text{ g Fe} \times \frac{1\text{ mol Fe}}{55,8\text{ g Fe}} \times \frac{1\text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2\text{ moles Fe}} \times \frac{159,7\text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1\text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 0,716\text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

$$X\text{ g NiO} = 0,5\text{ g Ni} \times \frac{1\text{ mol Ni}}{58,7\text{ g Ni}} \times \frac{1\text{ mol NiO}}{1\text{ mol Ni}} \times \frac{74,7\text{ g NiO}}{1\text{ mol NiO}} = 0,636\text{ g NiO}$$

Usando la densidad del Fe₂O₃ y del NiO,

$$\begin{aligned} 0,716\text{ g Fe}_2\text{O}_3 + 0,636\text{g NiO} &\rightarrow 3,752\text{ cm}^3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4,242\text{ cm}^3\text{NiO} \\ &\rightarrow 46,935\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 53,065\% \text{NiO} \end{aligned}$$

Así, para un volumen de 7,07 cm³

$$\text{Canfeno: } 0,8186 \times 7,07\text{cm}^3 = 5,788\text{ cm}^3 \rightarrow 4,92\text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Polvo: } 0,091 \times 7,07\text{cm}^3 &= 0,643\text{cm}^3 = 0,643 (0,46935\text{ cm}^3\text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,53065\text{ cm}^3\text{ NiO}) = \\ &= 0,302\text{ cm}^3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,341\text{cm}^3\text{NiO} \rightarrow 1,58\text{ g Fe}_2\text{O}_3 + 2,28\text{ g NiO} \end{aligned}$$

$$\text{PS: } 0,13 \times 0,091 \times 7,07\text{cm}^3 = 0,084\text{ cm}^3 \rightarrow 0,09\text{ g}$$

$$\text{Dispersante: } 0,13 \times (1,58\text{ g} + 2,28\text{g}) = 0,5\text{ g}$$

2.2.2 Suspensión

El objetivo principal de esta etapa es lograr una suspensión estable de las partículas sólidas en el disolvente ayudado por el dispersante. Según los trabajos [JUA 2014], [JOS 2014], [MIG 2015], la suspensión se realiza de la siguiente manera:

1. Una vez se han pesado todos los componentes se introducen en un bote hermético.
2. Se coloca dicho envase se coloca en un baño de ultrasonido precalentado a 55-60°C.
3. Se agita y/o hace girar de manera manual y rutinaria para crear la suspensión estable.

Se elige la temperatura de 60 °C porque el canfeno funde a 46-48 °C en condiciones ambientales de presión [DEV 2006], y la temperatura no puede ser muy alta ya que aumentaría la volatilidad del canfeno. Sin embargo, la temperatura debe ser suficientemente alta para garantizar la fluidez necesaria.



Figura 50. Baño de agua con ultrasonido y agarre para rotación *Ultrasonics Cleaner USC-THD*.

2.2.2.1 Mejora implementada

Para mejorar la suspensión, se deciden implementar un sistema de rotación controlada tal y como se observa en la figura 50. El sistema permite sumergir parcialmente el bote hermético con la suspensión y girarlo, en nuestro caso, a 135 rpm.

La elección de utilizar 135 rpm tiene su explicación en la misma fórmula (6) usada para calcular la rotación de la molienda y que depende del radio del recipiente utilizado.

Una vez se funde todo el canfeno, se somete a la rotación por un tiempo entre 45-60min.

Además se han empleado bolas de acero de 4 mm de diámetro, iguales que las usadas durante la etapa de molienda explicada en el apartado anterior. Se pretende que las bolas, al introducirse en el bote, logren una suspensión mucho más dispersa y homogénea; y en caso tal reducir el tamaño de las partículas. De esta forma, sería posible obtener estructuras finales más homogéneas [DEV 2008].

Se han fabricado por tanto muestras con la presencia de bolas sin ellas, para determinar las posibles diferencias entre las estructuras porosas finales.

A tal efecto, se empleó una cantidad de bolas, tal que su peso fuese el doble que la suma del peso de todos los componentes. Numéricamente, se utilizan 20 g de bolas ya que para cada muestra se utilizan en torno a 10 g de componentes.

La inclusión de bolas en la preparación de la suspensión se realizó únicamente sobre las muestras de Fe_2O_3 / NiO.

2.2.3 Moldeo

El molde debe favorecer la solidificación unidireccional de la muestra. Debido a la búsqueda de dicha solidificación unidireccional, el molde se realiza mediante teflón, ya que es un material que presenta una conductividad térmica muy baja en dirección radial, así como una adherencia muy baja también. Así se realizaron los moldes en los trabajos previos de [JUA 2014], [JOS 2014].

Un molde así fue empleado por Lee y colaboradores [LEE 2011] en la elaboración de muestras porosas de tungsteno también con canfeno. El molde que se ha usado durante la fabricación de las piezas presenta un diámetro de 30 mm y una altura de 10 mm. Dicho molde se encuentra dividido en dos mitades que se unen mediante una arandela que se aprieta mediante un tornillo. Este hecho facilita la posterior extracción de la muestra una vez que ha solidificado.

La base del molde consiste en un cilindro de cobre, cuya parte superior se recubre de papel de aluminio. Así, el papel de aluminio será el que esté en contacto con la muestra. El uso de este tipo de materiales se debe a que el teflón presenta una conductividad térmica considerablemente menor que el aluminio y el cobre, de manera que se asegura un flujo de calor unidireccional.

Además, cuando se introducen los moldes en la incubadora se apoyan en una base de cobre rectangular para aumentar inercia de enfriamiento

2.2.3.1 Modificación de los moldes

La principal modificación que se va a realizar en los moldes, es que va a colocar un imán en la tapa.

Así, se espera que, al ser la pieza metálica, el imán va a atraer al frente de solidificación favoreciendo el crecimiento unidireccional y la formación de poros alargados.

Al igual que pasaba en el caso de las bolas, se van a realizar moldes con imán y moldes sin imán, para así poder observar en las estructuras conseguidas si el imán ha influido significativamente o no.

El aspecto final de los moldes utilizados en el proceso es el que se muestra en la figura 51.

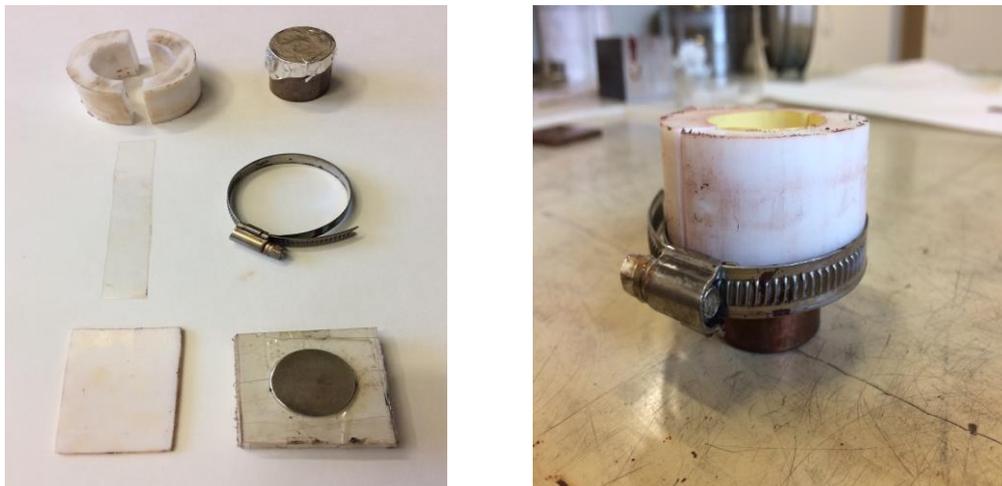


Figura 51. . Moldes empleado en el proceso. Despiece de las partes (a), y molde armado (b).

Además, a la hora de desmoldar las muestras siempre se encontraban problemas con el papel que se colocaba entre el teflón y la muestra. Al quitar el papel, siempre había parte de muestra que quedaba pegada en él. Por ello, decide usarse una lámina de polipropileno, material que evita que la muestra se quede adherida a él.

2.2.3.2 Modificación en el vertido de la suspensión

Una vez el molde está fabricado, se introduce en la incubadora para calentarlo durante al menos 1 hora y media a 60 °C, como aparece en la figura 52. Así, se asegura que todo el molde está a 60°C cuando se realiza el vertido.

Una vez la suspensión ha estado rotando el tiempo adecuado y con el molde a una temperatura de 60°C en la incubadora se realiza el vertido. Se tapa el molde con la tapa según sea muestra imantada o no.

Aquí es donde decide hacerse una modificación, ya que hasta entonces el espacio del molde para la suspensión se llenaba a ras, y posteriormente, se colocaba la tapa. Con lo cual, la parte superior de la muestra quedaba en contacto con la tapa. Así, al quitar la tapa tras la solidificación, algunas veces quedaba parte de la pieza adherida a la parte superior, que luego al desmoldar sufría daños considerables.

Para solventarlo, se decidió dejar unos 3-4 milímetros extra en la parte superior del molde, a parte de los 10 milímetros de altura requerida por muestra, para evitar que no se quede nada adherido a la tapa.



Figura 52. Moldes en la incubadora a 60 °C previamente al vertido de la suspensión.

2.2.4 Cambios en el proceso de solidificación

Con respecto a la solidificación, se modifica casi al completo lo que se venía haciendo en trabajos anteriores, [JUA 2014], [JOS 2014]. En dichos trabajos, los moldes eran sumergidos en un baño de agua, cuya temperatura se modificaba según conviniera.

En este trabajo, inicialmente, se decide meter las muestras a solidificar en la incubadora, figura 53, durante 24 horas. Esto se hizo para diferentes temperaturas, 40°C y 42,5 °C. Temperaturas que fueron utilizadas ya en la investigación de [SEP 2015].

Como ya se explicó, a 40 °C se obtienen macroporos, y sin embargo, a 42,5 °C, se obtienen poros en forma de canales alargados. Esto se produce ya que cuando la incubadora está a 40°C, y por tanto la base del molde, el gradiente de temperaturas es mayor que en el caso de 42,5°C, y con ello, la velocidad del frente de solidificación es mayor. Conforme a esto, el diámetro de los poros de las muestras solidificadas a 42,5°C será mayor puesto que el gradiente de temperaturas es menor y la velocidad del frente de solidificación también es menor.



Figura 53. Incubadora VWR *INCU-Line 68R*.

Estas muestras fueron sinterizadas en el horno, y posteriormente fueron observadas en el microscopio. El resultado eran estructuras con un crecimiento radial desde las paredes, además del crecimiento unidireccional desde el centro de la base. Dicho crecimiento radial llevó a cambiar la forma de solidificación.

El nuevo método que se realiza consiste en realizar el vertido con los moldes a 60 °C en la incubadora, y luego transportarlos hasta una base de cobre, también a 40 °C y a 42,5°C, colocada sobre un baño de agua con un termostato de inmersión digital, que aparece en la figura 54. Otra diferencia con lo que se venía haciendo es que las muestras ahora se dejan 2-3 horas en la placa.

El molde está perfectamente aislado con teflón en las paredes ya que dicho material tiene una conductividad muy baja. Sin embargo, estas paredes de teflón estaban anteriormente a 40°C y a 42,5°C, mientras que ahora está solo la base permanentemente a 40°C o 42,5°C. Así, en el método actual el flujo de calor está mejor determinado.



Figura 54. Placa de cobre en baño de agua con un termostato de inmersión digital *DIGITERM 200*.

Sin embargo, el método se vuelve a cambiar, ya que el trasiego de las piezas tras realizar el moldeo en la incubadora hasta esta placa de cobre puede estar afectando a la formación de la estructura porosa. Se decidió volver a realizar la solidificación en la incubadora pero solo durante 2-3 horas como se venía haciendo en el baño de agua, y evitar así la posible solidificación radial desde las paredes.

En todos los métodos se observa que las muestras a 40°C solidifican antes ya que el gradiente de solidificación es mayor que en el caso de las muestras de que solidifican a 42,5°C.

Cabe mencionar que el cambio de polvo se realizó en la etapa en la que se estaba utilizando la placa de cobre en el baño de agua para solidificar.

Se muestra en la figura 55, el aspecto que tiene una muestra tras extraerse del molde, y justo antes de que de comienzo la sublimación.



Figura 55. Fotografía de una muestra Fe₂O₃ / NiO tras desmoldarla, justo antes de que comience la sublimación.

2.2.5 Mejora en la sublimación del café

En el trabajo de [JOS 2014] se determinaba que la sublimación a temperatura y presión ambiental tardaba entre 48 y 72 horas.

Así, con el objetivo principal de acelerar este proceso, se usa en este trabajo una liofilizadora *Telstar LyoQuest*, que se puede apreciar en la figura 56.



Figura 56. Liofilizadora *Telstar LyoQuest*.

El programa al que se someten las muestras en la liofilizadora, consiste en 3 horas de congelación y posteriormente, 8 horas de frío y vacío.

En principio, se creía que el canfeno estaría prácticamente sublimado tras meter la muestra en la máquina. Sin embargo, se realiza un estudio del peso de las piezas que se van metiendo en la liofilizadora. Tras ello, se obtiene que es necesario meter la pieza 2 o 3 veces para conseguir que se sublime todo el canfeno. Además hay que considerar que cuando acababa el proceso de la liofilizadora nunca se ponían otro proceso instantáneamente después, con lo cual en el tiempo entre medio también se sublimaba canfeno.

A pesar de ello, 3 procesos de sublimación forzada corresponden a 36 horas de trabajo. Lo que representa una mejora respecto a los procesos que se venían ejecutando.

Para futuros trabajos, se propone realizar un seguimiento más sesudo del efecto de la liofilizadora. Modificando el programa a ejecutar, aumentando las horas de “frío y vacío”, además de implementar el calentamiento de las bandejas durante este proceso. Si se detalla la figura 56 donde se aprecia el diagrama de fases del agua, y extrapolando al comportamiento del canfeno, es posible que el aumento de la temperatura en fase gas permita aumentar la tasa de sublimación del canfeno.

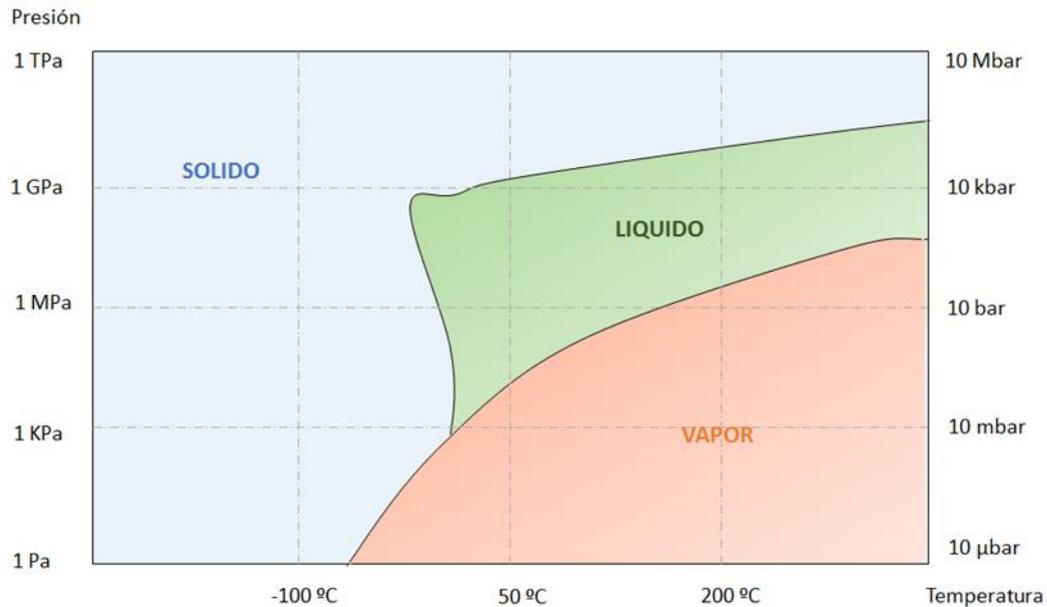


Figura 57. Diagrama de fases del agua.

En cualquier caso, las muestras solo se sometían al ciclo de Sinterización-Reducción cuando se tenía la certeza que el canfeno se había sublimado totalmente o casi totalmente, es decir, en el momento en que el peso de la pieza no variaba más y se mantenía estable.

Con el objetivo de apreciar la diferencia tras la sublimación del canfeno, se muestra en la figura 58 la fotografía de una muestra una vez que todo el canfeno se ha sublimado.



Figura 58. Fotografía de una muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{NiO}$ tras la sublimación completa del canfeno.

2.2.6 Sinterización-Reducción de las muestras

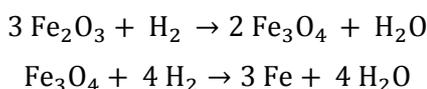
En este punto solo se va a hacer referencia al caso de las muestras de Fe_2O_3/NiO , ya que las muestras de Fe-Co y Fe-Co/Ni no se logró una sinterización exitosa.

Así, a las muestras de Fe_2O_3/NiO , una vez el canfeno ha sublimado y las piezas no muestran variación de su peso, se las somete a un ciclo de sinterización – reducción en un horno.

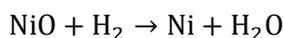
La sinterización consiste únicamente en un ciclo térmico para eliminar los compuestos orgánicos (dispersante y poliestireno) y principalmente para conseguir que las paredes de la estructura sean más compactas y resistentes.

Por su parte, la reducción consiste en aportar hidrógeno para obtener una estructura pura de Fe-Ni. El hidrógeno se aporta mediante un gas compuesto por $Ar - 10H_2$ llamado Noxal.

Según la literatura, [PIN 2006] y [POU 2007], la reducción de Fe_2O_3 se produce de en las siguientes dos etapas:



La del NiO es:



2.2.6.1 Ciclo final implementado

Inicialmente se partió de un ciclo térmico descrito en trabajos anteriores [MIG 2015], sin embargo, las piezas no salían sinterizadas adecuadamente, no se logró la cohesión de los polvos a pesar de que las muestras parecían reducirse.

Por ello, se fueron variando paulatinamente los tiempos de los tramos constantes y las pendientes de las rampas según se creía conveniente en base a los resultados que se obtenían.

Por el fallo en la sinterización, se prestó especial importancia al último tramo constante, que es, donde principalmente tiene lugar este proceso.

Finalmente, se empleó para la sinterización-reducción el ciclo que se aprecia en la figura 59. En dicho ciclo térmico, se detallan las siguientes etapas:

- Primera etapa: Calentamiento hasta alcanzar los 200°C con una pendiente de 5°C/min.
- Segunda etapa: Se mantiene la temperatura en 200 °C durante dos horas. Una vez que acaba esta segunda etapa es cuando se aplica el ciclo de hidrógeno. Hasta ahora, únicamente se ha hecho vacío para eliminar restos de las muestras anteriores que fueron sometidas al ciclo en el mismo horno.
- Tercera etapa: Calentamiento hasta 300°C a 1°C/min.
- Cuarta etapa: Se mantiene la temperatura a 300°C durante cuatro horas para eliminar compuestos orgánicos y comenzar la reducción del NiO.
- Quinta etapa: Calentamiento hasta alcanzar los 600°C a razón de 1°C/min.
- Sexta etapa: Se mantiene la temperatura a 600°C durante 4 horas para la reducción del Fe_2O_3 .
- Séptima etapa: Calentamiento hasta alcanzar los 900°C a 1°C/min.
- Octava etapa: Se mantiene la temperatura de 900°C durante dos horas. En esta etapa es donde ocurre la sinterización y la formación de la aleación metálica.
- Novena etapa: Enfriamiento forzado hasta alcanzar los 600°C y posteriormente, enfriamiento libre hasta la temperatura ambiente.

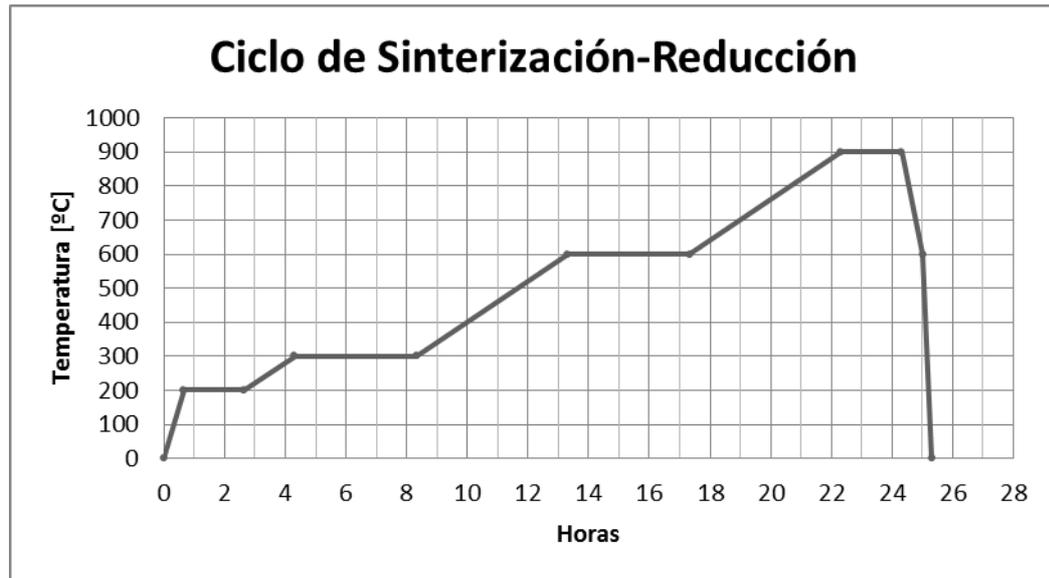


Figura 59. Ciclo de Sinterización-Reducción utilizado.



Figura 60. Fotografía de una muestra Fe-Ni tras el ciclo de sinterización-reducción.

Tras salir del ciclo de sinterización-reducción la muestra reduce su tamaño y su peso, como se aprecia en la figura 60. Sin embargo, y pese a una mejora respecto a las piezas obtenidas inicialmente, esta muestra una cantidad importante de grietas, y una escasa resistencia mecánica.

A tenor de los resultados obtenidos, se cree que las grietas se forman inicialmente en la etapa de sublimación del canfeno. Por tanto, se debe modificar el ciclo de liofilización para evitar la aparición de estas grietas. Además, es plausible que la estructura creada por las partículas durante la solidificación esté sobrecargada de elementos orgánicos (PS y Dispersante), lo que podría reducir el contacto entre las partículas limitando la formación de cuellos durante la sinterización.

2.2.7 Caracterización microestructural

Las piezas son preparadas para poder ver su estructura en la lupa y poder tomar decisiones. Este es un punto muy importante ya que observando la estructura resultante, se decide si cambiar algún tramo del proceso de fabricación para llegar a obtener el resultado, o por el contrario, se ha alcanzado la estructura deseada y se puede pasar a la obtención de resultados mediante algún programa de análisis de imagen, picnometría, o incluso tomografía mediante rayos X.

2.2.7.1 Mejoras en el empastillado

Tal y como se venía haciendo hasta ahora, se embebe la pieza en resina *QuickStick™ 135 Mounting Wax* (*South Bay Technology Inc., San Clemente, CA, USA*) fundiéndola con un soldador de estaño [JOS 2014], [MIG 2015]. Sin embargo, se decide realiza en una placa calefactora, figura 61, a 250°C, de manera que la resina en estado líquido entre en los poros de la muestra y adquiera una cierta resistencia mecánica de cara a la realización de cortes y a la preparación metalográfica



Figura 61. Placa calefactora para poner la resina *QuickStick™ 135 Mounting Wax* (*South Bay Technology Inc., San Clemente, CA, USA*).

A continuación, una vez se haya enfriado la resina del paso anterior, se procede a empastillar la muestra mediante una resina fría con endurecedor *Epofix* (*Struers*), cuyo tiempo de curado es 24 horas. Esto también fue realizado por otros autores [JUA 2014], [JOS 2014], [MIG 2015].

Sin embargo, a lo largo del trabajo, se cambió esta última resina por otra. Este es sin duda el cambio más significativo en la caracterización de las muestras, ya que la nueva resina tiene un tiempo de endurecimiento de 10-15 minutos.

A lo largo del trabajo, se prueba otra resina que tiene un tiempo de curado de aproximadamente 10-15 min. Esta resina es *Acrylic Cold Mounting Resin, Metkon* (*Technology behind Specimen*), la cual aparece en la figura 62. Se prepara con una proporción de 2:1 del polvo respecto al líquido. El líquido es preferible que esté previamente a la preparación de la resina unos 30 min en el frigorífico porque así se puede realizar el mezclado del polvo y el líquido adecuadamente sin miedo a que la resina se endurezca de un momento a otro.

Con el ahorro de tiempo que se consigue utilizando esta resina, se decide realizar todas las piezas finales con ella.



Figura 62. Resina *Acrylic Cold Mounting Resin*, Metkon (*Technology behind Specimen*).

A continuación, en la figura 63, se muestra cuál es el aspecto de las muestras empastilladas, y con un corte central.



Figura 63. Fotografía de una muestra empastillada y con un corte central.

2.2.7.2 Corte de las muestras

El corte de las muestras se realiza como se venía realizando los trabajos anteriores ya mencionados. Dicho proceso se explica a continuación.

En primer lugar, y antes de proceder al corte de la muestra empastillada, se procede a desbastarla. Principalmente, se busca conseguir que la superficie superior y la inferior sean planas y paralelas, así como que formen 90° con las paredes laterales. Para ello, se utiliza la desbastadora *Metalografía*, que aparece en la figura 64, con un papel de lija de carburo de silicio de 220.



Figura 64. Desbastadora *Metalografía*.

Para realizar los cortes necesarios se ha empleado una cortadora de precisión *Secotom-10 (Stress)*, figura 65, y un disco de diamante. En cuanto a las condiciones de corte se ha empleado una velocidad de giro de 3000 rpm y una velocidad de avance de 0.015 mm/s.



Figura 65. Cortadora de precisión *Secotom-10 (Stress)*.

Inicialmente, la pieza solo es cortada en dos mitades como muestra la figura 63. Posteriormente, se lima y se lija para apreciar adecuadamente la estructura en la lupa.

Si tras la lupa se decide que la estructura es lo que se busca, se busca según la necesidad. Por ejemplo, para la tomografía de rayos X, es necesario que el trozo de pieza sea aproximadamente de $3 \times 3 \text{ mm}$, siendo la altura la que tiene la muestra tras la sinterización-reducción.

Tras el corte a la mitad de la muestra empestillada, se desbasta la cara a estudiar en la *Knuth-Rotor 2 (Struers)*, figura 66, con un papel de lija de carburo de silicio de 500, con precaución que no aparezcan saltos ya que esta resina es muy blanda.



Figura 66. Devastadora *Knuth-Rotor 2*.

A continuación, mediante una devastadora *Knuth-Rotor 3 (Struers)*, la cual aparece en la figura 67, se continúa desbastando pero con papeles de 1000 y 2500, cuyo efecto no están agresivo como en el caso anterior.

Hay que destacar que al cambiar el papel de lija, se gira el trozo a desbastar 90° como se indica en el protocolo.

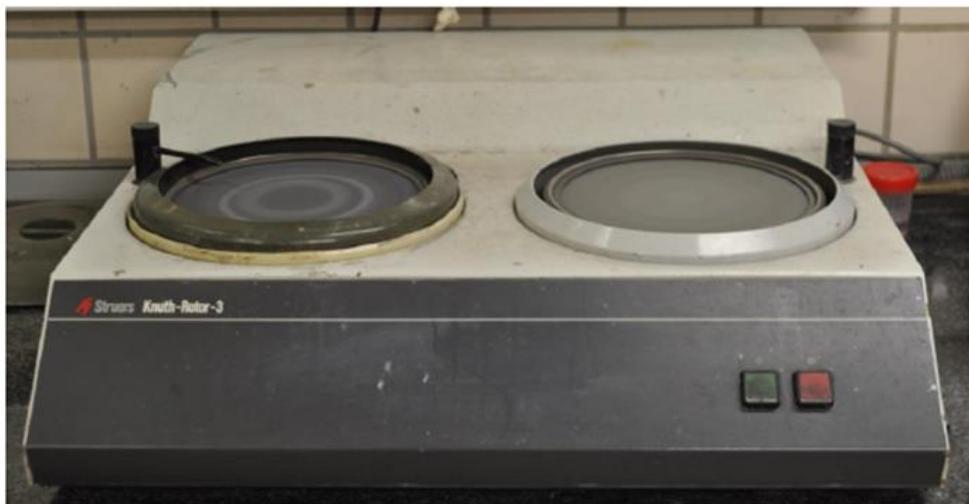


Figura 67. Desbastadora, *Knuth-Rotor 3*.

Finalmente, se lleva a cabo el pulido mediante la pulidora *LaboPol-6 (Struers)*, que está en la figura 68, con un paño *Microcloth PSA 8'' (Buehler)* con alúmina de 1 μm . Para favorecer el pulido se gira la muestra en sentido contrario al del sentido de giro del disco.

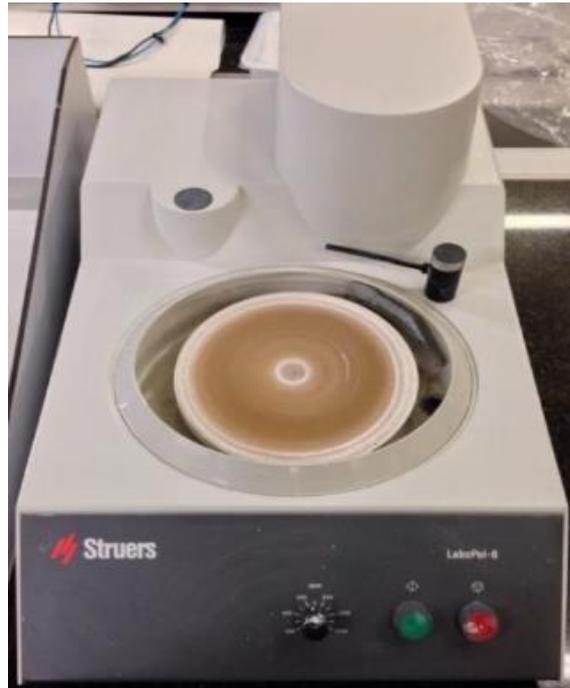


Figura 68. Pulidora *LaboPol-6*.

2.2.7.3 Retirada de la resina

En el caso de las muestras iniciales de Fe-Co y Fe-Co/Ni, se precedía a retirar la resina endurecedora, *QuickStick™ 135 Mounting Wax*, para luego poder someter los trozos de pieza cortados, según conveniencia, a análisis de imagen o picnometría por ejemplo.

Esto fue también realizado por [JOS 2014], [JUA 2014], [MIG 2015].

El proceso a seguir en la retirada de la resina era el siguiente. Los trozos de muestra correspondiente se sometían a un ataque con acetona durante 1 hora en el baño de ultrasonido *Ultrasons*, que se muestra en la figura 69.



Figura 69. Baño de ultrasonido *Ultrasons*.

2.2.8 Evolución del trabajo

Finalmente, se muestra en la tabla 5 un esquema de todos los tipos de muestras que se han ido realizando a lo largo del trabajo.

Tabla 7. Parámetros de fabricación empleados sobre las muestras Fe-Co y Fe-Co/Ni.

Polvo	Condiciones de solidificación	Imán	Temperatura de Solidificación
Fe-Co	24 horas en la incubadora	Si	40 °C
			42,5 °C
		No	40 °C
			42,5 °C
	2-3 horas en la placa de cobre del baño de agua	Si	40 °C
			42,5 °C
No		40 °C	
		42,5 °C	
Fe-Co/Ni	24 horas en la incubadora	Si	40 °C
			42,5 °C
		No	40 °C
			42,5 °C
	2-3 horas en la placa de cobre del baño de agua	Si	40 °C
			42,5 °C
No		40 °C	
		42,5 °C	

Tras observar con la lupa las muestras una vez cortados, no se obtienen las estructuras porosas deseadas y que deberían obtenerse para ciertas condiciones de solidificación tal y como se explica en detalle en el estudio [SEP 2015].

Debido a ello, dicho trabajo debe ser continuado y mejorado en el futuro con el objetivo de llegar a los resultados óptimos.

Tabla 8. Parámetros de fabricación empleados sobre las muestras Fe₂O₃/NiO.

Polvo	Condiciones de Solidificación	Imán	Temperatura de solidificación	Bolas durante la suspensión
Fe ₂ O ₃ /NiO	2-3 horas en la placa de cobre del baño de agua	Si	40 °C	Si
			42,5°C	No
			42,5°C	Si
		No	40°C	No
			42,5°C	Si
			42,5°C	No
	2-3 horas en la incubadora	Si	40°C	Si
			42,5°C	Si
			42,5°C	No
		No	40°C	Si
			42,5°C	Si
			42,5°C	No

CONCLUSIONES

Como ya se ha establecido, el objetivo principal de este trabajo es mejorar el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas mediante el método de solidificación direccional. En tal situación, se han utilizado diferentes polvos de base de Fe: Fe-Co, Fe-Co/Ni y Fe_2O_3 / NiO.

En el orden en que tiene lugar el proceso de fabricación de las piezas porosas, se van a resaltar las principales mejoras realizadas en el proceso.

En primer lugar, y con respecto a las moliendas realizadas y el uso de un molino de bolas, se obtienen resultados óptimos, ya que se llega a reducir a una reducción del tamaño de partículas del 95-98% respecto a su tamaño inicial. Dejando a las mismas entre las 2-5 μm según en el medio en el que se realice la molienda.

De esta forma, utilizando un polvo formado con partículas de estas dimensiones y con el método de solidificación direccional, se podrán piezas con características microestructurales con dimensiones micrométricas y submicrométricas.

Por otro lado, se ha conseguido alcanzar una suspensión adecuada. Sin embargo, destaca la gran cantidad de dispersante utilizado respecto a la cantidad de polvo. Por ello, y para futuros trabajos, se propone desde aquí la viabilidad de disminuir la cantidad de dispersante sin perturbar la suspensión.

Durante la obtención de la suspensión, se colocan bolas de acero en el recipiente. Así, y debido al choque de las bolas como consecuencia de la rotación del recipiente, se consigue una suspensión más dispersa y homogénea. Se plantea también una futura comparación de las estructuras porosas realizadas con bolas y sin ellas, para poder determinar claramente la influencia de dichas bolas.

También, se utiliza una liofilizadora para reducir el tiempo de sublimación del canfeno. Aunque no se consigue una reducción tan rápida como la que se esperaba, se consigue reducir el tiempo de sublimación de 72 horas a 36 horas. Esta sublimación parece producir la aparición de grietas, lo cual supone un inconveniente respecto a la sublimación libre del canfeno.

Finalmente, y también con el objetivo de ganar tiempo en la fabricación de las muestras, se utiliza una nueva resina fría con endurecedor. Esta resina tiene un tiempo de endurecimiento de 10-15 minutos, lo que supone una gran ventaja respecto a la última resina que tenía un tiempo de endurecimiento de 24 horas.

Todas estas mejoras se han implementado en el proceso de fabricación, sin embargo, no se ha llegado a obtener resultados óptimos en las estructuras porosas fabricadas. Esto no significa que las mejoras no sean útiles en el proceso, pero sí que hay que optimizar cómo usarlas y poder llegar a obtener las estructuras porosas metálicas deseadas.

Así, se propone la continuación de este trabajo para poder llegar a implementar estas mejoras adecuadamente en la fabricación de piezas mediante el método de solidificación direccional.

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.
- [ARB 2011] Arbain, R., Othman, M., and Palaniandy, S., *Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling*. *Minerals Engineering*, 24(1), pp. 1-9, 2011.
- [BOB 1908] O. Bobertag, K. Feiat & H.W. Fischer, *Über das Ausfrieren von Hydrosolen*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (41): 3675–3679, 1954.
- [BRO 2008] A. H. Brothers, D. C. Dunand, *Mechanical properties of a density-graded replicated aluminum foam*. *Materials Science and Engineering A*, 489(1-2), pp. 439-443, 2008.
- [BUI 2013] Bui, T.T., Le, X.Q., To, D.P., Nguyen, V.T., *Investigation of typical properties of nanocrystalline iron powders prepared by ball milling techniques*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4), 045003, 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.
- [CHE 2013] J. Chen¹, G. Liu and T. W. Button, *Mechanical properties of porous TiO₂ ceramics fabricated by freeze casting process*. *Advances in Applied Ceramics*, 112 (7), pp. 436-441, 2013.
- [DEL 2014] Delattre, B., Bai, H., Ritchie, R.O., De Coninck, J., and Tomsia, A.P., *Unidirectional freezing of ceramics suspensions: In Situ X-ray investigation of the effects of additives*. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6(1), pp. 159-166, 2014.
- [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 2006-2] 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. Dun, X. Zhang, C., Hong and W. Han, *Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC porous ceramic by camphene-based freeze casting*. *Ceramics International* 39 (2013) 953–957, 2013.
- [DUN 2008] D. Dunand, Louis-Philippe Lefebvre, and John Banhart, *Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments*. *Advanced Engineering Materials*, 10, No. 9, 775-778, 2008.
- [DUN 2017] David C. Dunand and Amelia A. Plunk, *Iron foams created by directional freeze casting of iron oxide, reduction and sintering*. *Materials Letters* 191, pp. 112-115, 2017.
- [FAB 2015] Miller, S.M., Xiao, X., Faber, K.T., *Freeze-cast alumina pore networks: Effects of freezing*

conditions and dispersion medium. Journal of the European Ceramic Society, 35(13), pp. 3595-3605, 2015.

[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.

[GIB 2003] L. J. Gibson, *Cellular solids. MRS Bulletin*, 28(4), pp. 270-274, 2004.

[HAD 1998] L. Hadji, A. M. J. Davis, *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] L. Hadji, *Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface. European Physical Journal B*, 37(1), pp. 85-89, 2004.

[JUA 2014] Juan Pedro Ayerbe Galisteo, *Fabricación de materiales porosos de Fe a partir de polvos nanométricos de Fe₂O₃ mediante la técnica de solidificación direccional*, 2014.

[JOS 2014] José Antonio Gil Fernández, *Fabricación de estructuras porosas direccionales de aleaciones de Fe-Ni*, 2014.

[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] H.D. Jung, S.W. Yook, T.S. Jang, Y. Li, H.E. Kim, and Y.H. Koh, *Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (Ti) scaffolds. Materials Science and Engineering C*, (33 [1]):59_63, 2012.

[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(9), pp. 775-787, 2008.

[LI 2011] J.C. Li and D.C. Dunand, *Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. Acta Materialia*, (59):146-158, 2011.

[LOT 1908] A. Lottermoser, *Über das Ausfrieren von Hydrosolen. Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (41):3976–3979, 1908.

[MAX 1954] W.A. Maxwell, R.S. Gurnick, and A.C. Francisco, *Preliminary investigation of the "freeze casting" method for forming refractory powders.*, 1954.

[MIG 2015] Miguel Caballero Bello, *Fabricación de materiales porosos base Fe mediante solidificación direccional para aplicaciones como LHPs*. 2015

[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.

[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.

[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.

[NIS 2005] H. Nishihara, S.R. Mukai, D. Yamashita, and H. Tamon, *Ordered macroporous silica by ice templating. Chem. Mater.*, (17):683-689, 2005.

[PIN 2006] Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I., *Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part I: Low temperature reduction of hematite. Thermochimica Acta*, 447(1), pp. 89-100, 2006.

- [POU 2007] Pourghahramani, P., Forsberg, E., *Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods. Thermochimica Acta*, 454(2), pp. 69-77, 2007.
- [SCH 2001] Schoof, H., Apel, J., Heschel, I., Rau, G., *Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges. Journal of Biomedical Materials Research*, 58(4), pp. 352-357, 2001.
- [SEP 2015] Sepúlveda, R., Plunk, A.A., Dunand, D.C., *Microstructure of Fe₂O₃ 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 Fe₂O₃ doping on the pore structure and mechanical strength of TiO₂-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.
- [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.
- [YOOK 2008] S.W. Yook, B.H. Yoon, H.E. Kim, Y.H. Koh, and Y.S Kim, *Porous titanium (Ti) scaffolds by freezing TiH₂ /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.

