

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Aeroespacial

Caracterización de suspensiones de partículas nanométricas para el desarrollo de piezas porosas con alta interconectividad

Autor: Ana Romero García

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Dpto. Ingeniería de los Materiales y el Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería Aeroespacial

**Caracterización de suspensiones de partículas
nanométricas para el desarrollo de piezas porosas
con alta interconectividad**

Autor:

Ana Romero García

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor titular

Dpto. Ingeniería de los Materiales y el Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Grado: Caracterización de suspensiones de partículas nanométricas para el desarrollo de piezas porosas con alta interconectividad

Autor: Ana Romero García

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

A mis padres y mi hermano

Agradecimientos

Quiero agradecer ante todo a mis padres, por todo el apoyo y cariño que durante estos años han sido imprescindibles para mí, sobre todo cuando las cosas no iban tan bien como esperaba. Gracias por inculcarme los valores de trabajo y sacrificio porque sin ellos no habría llegado hasta aquí.

Gracias a mi hermano, por ser la persona que más confía en mí, por ayudarme siempre, por estar siempre ahí.

A mis abuelas por su amor y comprensión. Y a mis abuelos, porque no hay un paso que de sin que desee que estén aquí para acompañarme.

A mi tita Mari, por las velas y por su fe en mí.

A mis amigas, María, Elvira, Marta y Lidia, por haber estado hasta el final, por todas las risas, lágrimas y viajes. Estoy convencida de que no habría seguido con esto de no ser por vosotras. Y a Selu, por sus ánimos y por ser un buen amigo.

Por su puesto, gracias a Javier Lloreda por la infinita paciencia ha tenido conmigo, por tantas horas que ha dedicado a ayudarme y por hacer que realmente disfrutara y aprendiera con este trabajo.

Finalmente, gracias a mi tutor Ranier Sepúlveda por haberme dado la oportunidad de conocer el mundo de la investigación, por su compromiso con mi trabajo y por estar siempre dispuesto a ayudarme.

Resumen

El objetivo de este trabajo se centra en la creación de una suspensión estable de nanopartículas de hematita para fabricar estructuras porosas con alta interconectividad. Para ello se realizaron varias muestras compuestas de nanopartículas de hematita, canfeno, poliestireno y con diferentes porcentajes de dispersante, variando del 8 al 20% en peso respecto al polvo. También se realizaron ensayos de viscosidad a diferentes tiempos de agitación con los cuales pudimos caracterizar las mezclas. Utilizamos un modelo matemático para representar la influencia del dispersante en la estabilidad de las suspensiones que nos permitió obtener un óptimo para la cantidad de este aditivo.

Tras el estudio anterior, las muestras solidificaron mediante freeze casting a una temperatura de solidificación de 42,5°C. A continuación, se dejó que el canfeno sublimara al aire y posteriormente las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de sinterización y reducción para obtener finalmente estructuras de hierro.

Las muestras finales fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y procesadas con la ayuda de un software para obtener el tamaño de poro.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Índice	v
Índice de Tablas	vii
Índice de Figuras	ix
1 Introducción y objetivos	1
2 Marco teórico	3
2.1. <i>Disolución</i>	3
2.1.1 Medio líquido	3
2.1.2 Carga y tamaño de sólidos	4
2.1.3 Dispersante	6
2.1.4 Aglutinante	7
2.1.5 Interacción de los componentes	8
2.1.6 Sedimentación	9
2.2. <i>Solidificación</i>	10
2.2.1. Temperatura y tiempo de solidificación	10
2.2.2. Velocidad de solidificación	11
2.2.3. Cinética de la solidificación	14
2.2.4. Formación de la estructura	15
2.2.5. Estabilidad de la interfaz sólido/líquido	16
3. Procedimiento experimental	17
3.1. <i>Preparación de la mezcla</i>	18
3.2. <i>Ensayo de viscosidad</i>	19
3.3. <i>Preparación del molde</i>	19
3.4. <i>Adición de aglutinante</i>	19
3.5. <i>Preparación de la incubadora y vertido</i>	19
3.6. <i>Desmolde</i>	20
3.7. <i>Liofilización</i>	20
3.8. <i>Reducción y sinterización</i>	20
3.9. <i>Empastillado</i>	21
3.10. <i>Corte y pulido</i>	21
3.11. <i>Microscopía y análisis de imagen</i>	22
4. Resultados y discusión	23
4.1. <i>Características físicas</i>	23
4.2. <i>Viscosidad</i>	24

4.3.	<i>Curva de enfriamiento</i>	29
4.4.	<i>Micrografías</i>	30
4.5.	<i>Tamaño de poro</i>	36
5.	Conclusiones	37
6.	Referencias	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1: Resumen características de las suspensiones	17
Tabla 4-1: Características físicas de las muestras.	23
Tabla 4-2: Comparación entre peso real y teórico de las muestras tras el tratamiento térmico	24
Tabla 4-3: Velocidad media de enfriamiento (°C/min) de las muestras en función de la altura de los termopares respecto de la base (mm).	29
Tabla 4-4: Tamaño medio de poros (μm) de las muestras fabricadas en función de la altura inicial respecto a la base (mm).	36

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1-1: Evolución del número de artículos publicados en las últimas décadas, (Scotti and Dunand 2018) 1
- Figura 2-1: Imágenes SEM de muestras de titanato de zirconato de plomo / alcohol terbutílico con diferentes cargas de sólidos (perpendiculares a la dirección de congelación): a 20% en volumen y 40% en volumen. La imagen de la esquina muestra la microestructura paralela a la dirección de congelación a 15 vol.% (Li, Lu, and Walz 2011) 5
- Figura 2-2: Relación entre porosidad y la concentración de la mezcla en diferentes muestras (Deville 2008) 5
- Figura 2-3: Influencia del tamaño de partícula en la morfología de los poros. (a) Las partículas pequeñas entran en los espacios interdendríticos y reproducen bien la estructura del medio líquido que ha solidificado. (b) No se ajusta a la estructura porque el tamaño de partícula es demasiado grande. (Deville 2008) 6
- Figura 2-4: Interacción a nivel molecular (a) y de partícula (b) de PAA-glycerol- nano partículas de alúmina, dispersante-aglutinante-sólido (Li, Lu, and Walz 2011). 6
- Figura 2-5: Esquema de interacción del dispersante y aglutinante con la partícula. (“How to Disperse and Stabilize Pigments” n.d.) 7
- Figura 2-6: Viscosidad de la mezcla en función de la concentración de dispersante usando agua como disolvente, partículas de alúmina y dispersante ammonium salt poly acrylic (Karimian and Babaluo 2006) 7
- Figura 2-7: Microestructura de alúmina/canfeno con (a) 0 vol.-% y (b) 20 vol.-% PS. Esquina detalle donde se la porosidad de las paredes (Li, Lu, and Walz 2011). 8
- Figura 2-8: Viscosidad de la mezcla en función de la concentración de aglutinante usando agua como disolvente, partículas de alúmina, dispersante ammonium salt poly acrylic y aglutinante PEG 6000 (Karimian and Babaluo 2006) 8
- Figura 2-9: Altura de la nube de partículas frente a la concentración de dispersante con y sin aglutinante. Usando agua como disolvente, partículas de alúmina, dispersante ammonium salt poly acrylic y aglutinante PEG 6000 (Karimian and Babaluo 2006). 9
- Figura 2-10: Micrografías SEM de secciones transversales, tomadas a media altura de la estructuras porosa de hematita creadas por solidificación direccional a diferentes temperaturas: 30°C (a), 35°C (b), 40 °C (c) and 42.5°C (d). Las flechas indican la dirección de solidificación. (Sepúlveda, Plunk, and Dunand 2015) 11
- Figura 2-11: Esquema del frente de solidificación en función de la velocidad de solidificación (“File:FrontParticles2.Pdf - Wikipedia” n.d.) 11
- Figura 2-12: Esquema de las interacciones partícula-frente solidificación. Una partícula de radio r separada de la interfaz sólido-líquido por una película líquida de espesor d experimenta una fuerza atractiva F y una fuerza repulsiva FR . Al igualar las fuerzas, se puede calcular una velocidad de congelación crítica v , por encima de la cual la partícula será engullida y atrapada, y por debajo de la cual la partícula sólido-líquido rechazará y empujará hacia adelante las partículas (Wegst et al. 2010). 12
- Figura 2-13: Segregación de las partículas durante la solidificación de la mezcla. El medio dispersante solidifica en la dirección del gradiente de temperatura. (Deville, Saiz, and Tomsia 2007) 14
- Figura 2-14: Longitud de de onda frente a velocidad del frente de solidificación (Deville, Saiz, and Tomsia

2007)	15
Figura 2-15: Desarrollo de la inestabilidad del frente de solidificación y los posibles mecanismos que desencadenan la transición: gradiente de concentración o térmico. (Deville 2008)	15
Figura 2-16: Relación entre el gradiente térmico y la morfología de la interfaz (izquierda) (Stefanescu 2009). Microestructura formada a diferentes velocidades de solidificación (derecha) (Trovedi and Kurz, 1988).	16
Figura 3-1: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las piezas	18
Figura 3-2: Ciclo de sinterización y reducción.	21
Figura 3-3: Interfaz del software ImageJ. En la parte superior la barra de herramientas y en la parte inferior imagen en binario preparada para calcular el tamaño de poro.	22
Figura 4-1: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 8% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.	25
Figura 4-2: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 9% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.	26
Figura 4-3: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 10% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.	26
Figura 4-4: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 12% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.	27
Figura 4-5: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 20% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.	27
Figura 4-6: Viscosidad frente a porcentaje de dispersante para diferentes tiempos de molienda.	28
Figura 4-7: Curva de enfriamiento 60-42,5°C de la muestra 10.	29
Figura 4-8: Micrografías de la muestra con un 8% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50µm.	31
Figura 4-9: Micrografías de la muestra con un 9% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50µm.	32
Figura 4-10: Micrografías de la muestra con un 10% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50µm.	33
Figura 4-11: Micrografías de la muestra con un 12% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50µm.	34
Figura 4-12: Micrografías de la muestra con un 20% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50µm.	35
Figura 4-13: Tamaño medio de poro (µm) frente a velocidad media de enfriamiento (°C/min) para cada muestra. Valor de la altura inicial de la muestra (mm) junto a la etiqueta.	36

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El método de freeze casting consiste en la solidificación de una suspensión líquida de partículas sólidas, seguida de la sublimación del disolvente de la suspensión y posterior sinterización para consolidación de esta. El resultado final es una reproducción de la forma de los cristales de disolvente que han sublimado, creando así una estructura porosa.

El interés por los materiales porosos se ha visto incrementado en las últimas décadas debido a su gran aplicación en el ámbito de la ingeniería. Desde principios de la década de los 2000 hasta 2017, la cantidad y diversidad de aplicaciones potenciales para estos materiales creció considerablemente como se ilustra en la figura 1-1. Las aplicaciones investigadas incluyen sustratos para supercapacitores, fotocatalisis, cromatografía líquida, sensores, baterías, entre otros.

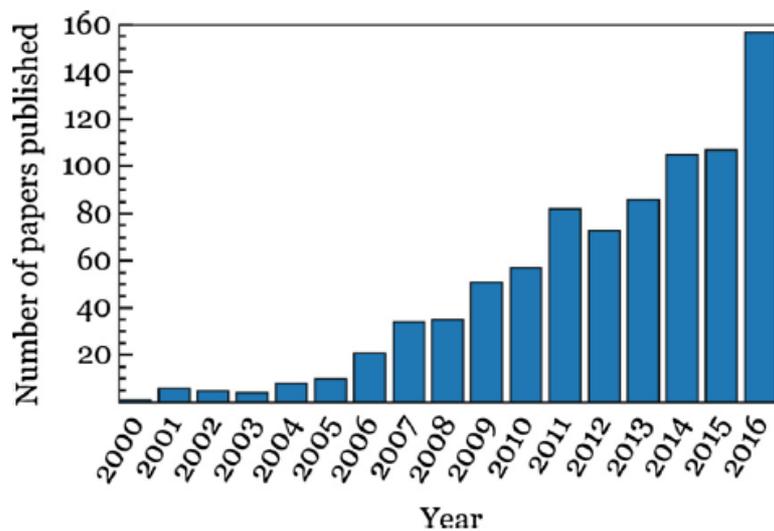


Figura 1-1: Evolución del número de artículos publicados en las últimas décadas, (Scotti and Dunand 2018)

Aunque tenemos una comprensión básica de los principios subyacentes que gobiernan la formación de la microestructura durante la solidificación (freeze casting), todavía se están identificando nuevos parámetros que influyen en estos principios: materias primas, diseño del molde, condiciones de solidificación, etc. También existen en desarrollo modelos para predecir la morfología resultante del material (Scotti and Dunand 2018).

Uno de los requisitos clave para el proceso es que la mezcla que va a solidificar sea una suspensión estable de partículas en el medio. Para este trabajo se ha planteado como objetivo fundamental caracterizar las suspensiones y observar la influencia de diversos factores en su estabilidad. Se ha estudiado la influencia del dispersante y del tiempo de agitación en la consecución de su estabilización sobre la mezcla, así como de la porosidad y la morfología final presente en las piezas fabricadas.

2 MARCO TEÓRICO

El método de freeze casting o solidificación direccional es un mecanismo comúnmente utilizado para la creación de estructuras porosas. A grandes rasgos, el proceso consiste en congelar una mezcla en la que se encuentran suspendidas partículas sólidas en un medio dispersante. Mediante el intercambio de calor forzado solo en una dirección con un flujo a menor temperatura se consigue la direccionalidad deseada. A continuación, tendría lugar la sublimación del medio dispersante creando así los huecos en la estructura. Las piezas se someten a continuación a un ciclo de sinterización para dotarlas de mayor resistencia.

El resultado final de las piezas depende de etapas clave en el proceso de fabricación. En este apartado se detallan los factores que influyen en las características finales de las piezas. En primer lugar, con la disolución buscamos obtener una suspensión homogénea y estable de las partículas sólidas. Para ello es determinante el medio líquido, que tras la sublimación creará los huecos de la pieza, en nuestro caso el canfeno que crece en forma de dendritas. Las propiedades del canfeno nos permiten trabajar fácilmente y sin necesidad de equipos especiales. También la carga y el tamaño de los sólidos juegan un papel fundamental en la morfología final, de tal forma que aumentando la concentración disminuimos la porosidad.

La adición de agentes dispersantes hace posible que las partículas sólidas se disuelvan correctamente en el medio e impide su tendencia a agruparse, formando partículas más grandes que se repelen. Por su parte, los aglutinantes tienen la función contraria, una vez los sólidos están bien dispersos en el medio, las cadenas proporcionan la unión de estas partículas. Esto le confiere resistencia a la pieza verde para su manipulación.

Entender la interacción de estos componentes es fundamental para poder controlar el resultado final de las muestras y evitar fenómenos como la sedimentación que también se trata en este capítulo.

En cuanto a la solidificación, proceso donde se forma la estructura, hay varios factores a tener cuenta. La temperatura de solidificación define el tamaño de los poros, a mayor temperatura y tiempo de solidificación los granos serán más grandes. Sin embargo, hay que tener en cuenta la interacción del frente de solidificación con el medio para evitar que se den fenómenos como el atrapamiento de partículas que acaba con la estructura que buscamos en la que los sólidos quedan confinados entre las dendritas de canfeno.

Una de las ventajas de este método es que nos permite modificar las propiedades de las estructuras ajustando debidamente ciertos parámetros (Li, Lu, and Walz 2011). Entre estos parámetros se encuentran, como se ha comentado, la temperatura de solidificación, la velocidad de solidificación, el tiempo de solidificación, la adición de aditivos, la carga de partículas sólidas en suspensión y el tamaño de partícula. Además, al tratarse de un proceso físico no nos restringe el uso del tipo de material de las partículas sólidas (polímeros, cerámicos, metales y compuestos).

2.1. Disolución

Las mezclas para fabricación de materiales por el método del freeze casting están normalmente compuestas por partículas de tamaño nanométrico suspendidas en un medio dispersante, acuoso o no, a los que se les añade comúnmente agentes dispersantes y aglutinantes.

La estabilidad de la suspensión debe controlarse cuidadosamente para evitar que se produzca un fenómeno de segregación en la etapa de solidificación, produciendo gradientes de densidad y porosidad en los materiales finales. Esto puede ser particularmente problemático para una baja carga de sólidos (Deville 2008). Es por esto que la mezcla resultante debe ser completamente homogénea y las partículas deben estar bien dispersas en el medio líquido.

2.1.1 Medio líquido

En la elección del medio dispersante hay que tener en cuenta varios factores que afectan directamente al resultado final de la pieza: la temperatura de solidificación, la viscosidad del líquido, el cambio de volumen asociado a la solidificación, la presión que permite la sublimación, la contaminación ambiental, la disponibilidad y el precio (Deville 2008)

Las primeras muestras fabricadas con este método usaban el agua como disolvente por su disponibilidad y precio. Hoy se consideran otras alternativas más interesantes que permiten prescindir de liofilizadora o que conllevan menor cambio de volumen en la solidificación, entre otros. Entre ellos estos medios están canfeno, naftaleno-alcanfor, y alcohol tetrabutyl. De entre todos, el canfeno es el más usado porque no es tóxico ni dañino con el medio ambiente. (Li, Lu, and Walz 2011).

Para el caso de las suspensiones en agua las disoluciones se suelen hacer a temperatura ambiente y para la solidificación se necesitan temperaturas por debajo de -15°C . Además, experimenta un cambio de volumen tras la solidificación de alrededor del 9% (expansión) y para la sublimación es necesario el uso de una liofilizadora. Sin embargo, para el canfeno la temperatura para una correcta disolución son 60°C y para el tetrabutyl 8°C .

Para uso del canfeno, la temperatura correcta para disolución son 60°C y la solidificación se produce fácilmente por debajo de $43,5^{\circ}\text{C}$. En este caso la sublimación se produce en condiciones de presión y temperatura ambiente. Por último, el cambio de volumen asociado a la solidificación suele ser de 3.1% (contracción).

La estructura en la que solidifique el medio líquido determina la forma de los futuros poros. Tras la sublimación del disolvente la estructura quedará como un negativo de los cristales que se formaron durante la solidificación del medio dispersante. El agua y canfeno solidifican ambos en dendritas, sin embargo, su estructura cristalina es diferente. El canfeno, en condiciones de presión y temperatura ambiente, forma cristales cúbicos con una estructura isotrópica. El agua solidifica en cristales de hielo hexagonales (Wegst et al. 2010).

2.1.2 Carga y tamaño de sólidos

La carga de sólidos en suspensión es un factor crucial que determina la superficie, la porosidad y la morfología de los poros de las muestras creadas por solidificación direccional. Debe diseñarse cuidadosamente para producir la microestructura deseada, y se deben tener en cuenta tanto los comportamientos de solidificación de los medios dispersantes como los efectos de rechazo de partículas.

La porosidad final del material está directamente relacionada con el volumen de sólidos y del medio dispersante. El medio líquido se solidifica rechazando las partículas para después ser eliminado de forma que queden formados los poros. Independientemente de la naturaleza del medio, la carga de sólidos influye en gran medida el tamaño de poro. Una disminución en la carga de sólidos en suspensión siempre conlleva un aumento de porosidad, diámetro de poro y tamaño de poro, pero a su vez también implica una disminución del espesor de la pared, densidad y fuerza (Li, Lu, and Walz 2011).

Muchos trabajos se han centrado en ver la influencia de la cantidad de polvo en la disolución, esta varía de 5 a 40% (Deville, Saiz, and Tomsia 2007) o más recientemente (Abdullah et al. 2018) su influencia en la estabilidad de la mezcla. A baja concentración de polvo ($<20\%$ en peso) las piezas verdes son tan frágiles que es imposible su manipulación sin añadir algún tipo de aglutinante. Si la carga de sólidos aumenta de 20 a 40% en volumen, el tamaño del poro dendrítico disminuye drásticamente. Cuando el contenido es demasiado ($>80\%$ en peso) la estructura dendrítica se pierde y los poros no están interconectados.

Como vemos en la figura 2-1, cuando saturamos la mezcla con altas concentraciones de partículas sólidas perdemos la estructura porosa que buscábamos.

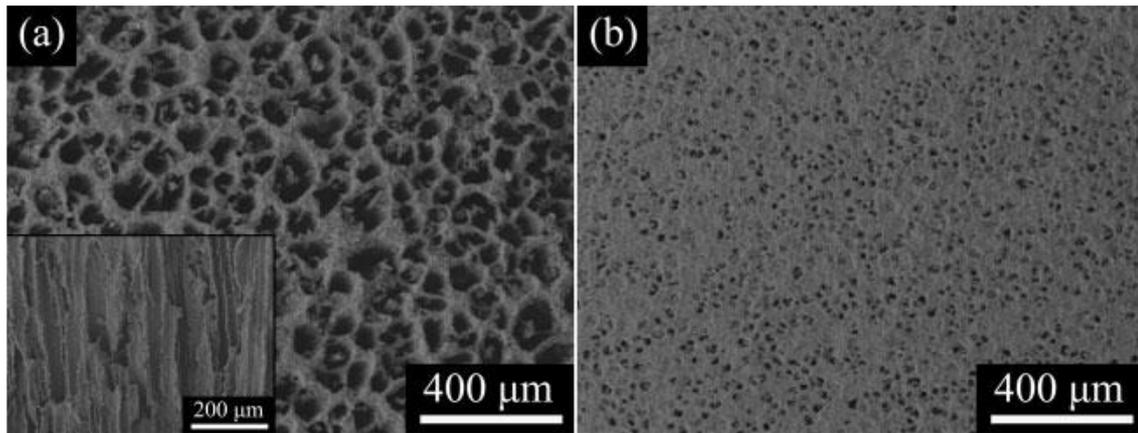


Figura 2-1: Imágenes SEM de muestras de titanato de zirconato de plomo / alcohol terbutílico con diferentes cargas de sólidos (perpendiculares a la dirección de congelación): a 20% en volumen y 40% en volumen. La imagen de la esquina muestra la microestructura paralela a la dirección de congelación a 15 vol.% (Li, Lu, and Walz 2011)

La morfología del poro también varía con la carga de sólidos en la suspensión, típicamente de 5 a 60% en volumen para el canfeno. Para las suspensiones con bajo contenido de sólidos, la resistencia de las partículas es relativamente pequeña en comparación con la fuerza de expulsión inducida por la solidificación direccional, lo que favorece la formación de estructura porosa. A medida que aumenta la carga de sólidos, aumenta la resistencia a la expulsión de partículas y se dificulta el crecimiento de las dendritas de la fase líquida; la microestructura evoluciona de poros dendríticos a poros esféricos interconectados, como se verá mas adelante.

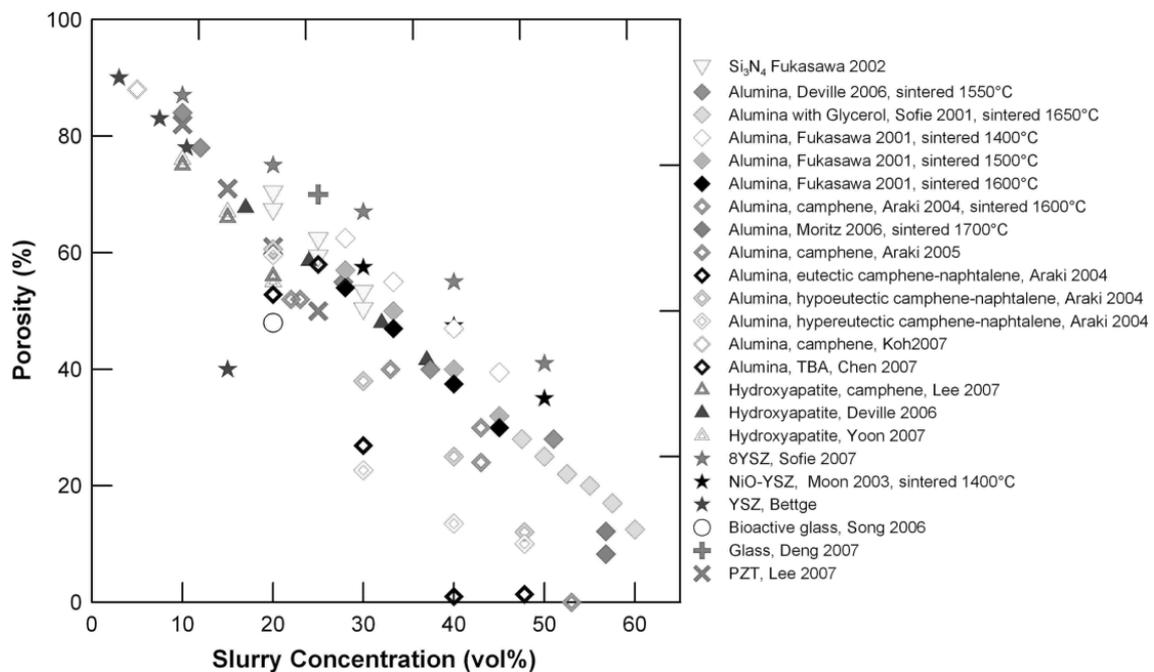


Figura 2-2: Relación entre porosidad y la concentración de la mezcla en diferentes muestras (Deville 2008)

Como se ve en la figura 2-2 y como hemos ido mencionando existe una relación inversamente proporcional entre la concentración de la disolución y la porosidad final de la pieza.

Por otro lado, la homogeneidad de la estructura porosa se pierde cuando el tamaño de partícula se vuelve demasiado similar al tamaño de los cristales del disolvente. Las características morfológicas de los cristales no se pueden reproducir bien en la estructura final si el tamaño de la partícula es del orden de los espacios interdendríticos. Obviamente, las partículas de tamaño micrométrico no se pueden usar para crear una estructura de tamaño nanométrico, figura 2-3. (Deville 2008)

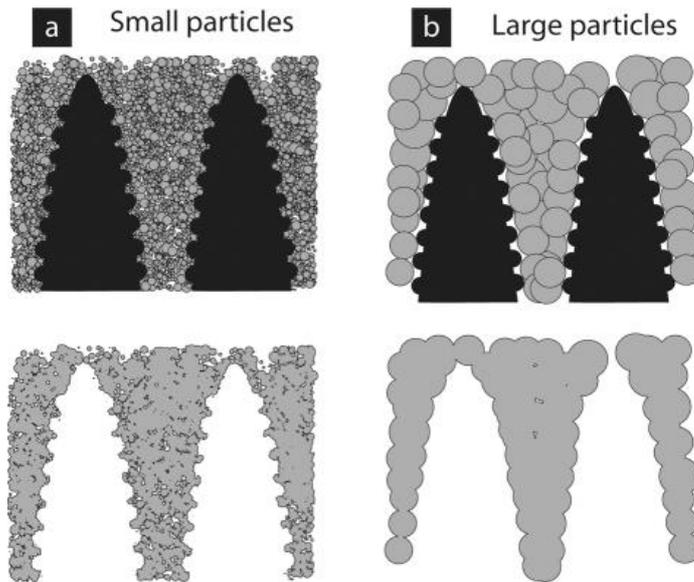


Figura 2-3: Influencia del tamaño de partícula en la morfología de los poros. (a) Las partículas pequeñas entran en los espacios interdendríticos y reproducen bien la estructura del medio líquido que ha solidificado. (b) No se ajusta a la estructura porque el tamaño de partícula es demasiado grande. (Deville 2008)

2.1.3 Dispersante

Los dispersantes reducen la agregación de partículas y la floculación. Pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros y dependen del vehículo líquido y de las partículas suspendidas en él.

La función del dispersante es separar las partículas sólidas entre ellas para conseguir una buena dispersión en el medio. La carga negativa de las cadenas del dispersante hace que se adhiera a la superficie de las nano partículas de hematita (cargadas positivamente) eliminando la atracción esférica y haciendo que éstas se repelan, figura 2-4. La homogeneidad de suspensión mejora y cabe esperar que la viscosidad disminuya. (Li, Lu, and Walz 2011). En la figura 2-4 se puede observar la interacción de los aditivos en la mezcla, en este caso para partículas de alúmina suspendidas en agua.

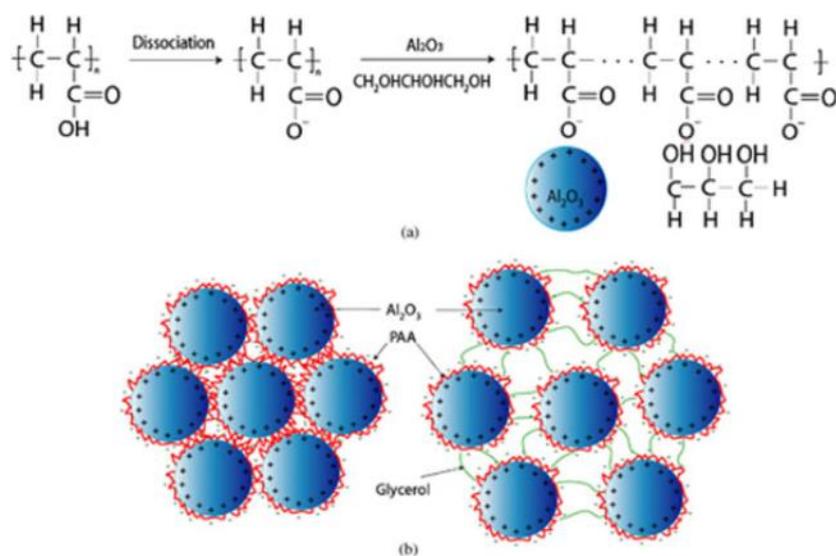


Figura 2-4: Interacción a nivel molecular (a) y de partícula (b) de PAA-glycerol- nano partículas de alúmina, dispersante-aglutinante-sólido (Li, Lu, and Walz 2011).

Cuanto menor sea el tamaño de partículas (mayor superficie) mayor será la cantidad de dispersante que es capaz de absorber la mezcla. Como se ilustra en la figura, una cantidad insuficiente de dispersante no cubrirá totalmente la superficie de las partículas dejando posibilidad a que estas se sigan agrupando, dificultando así su dispersión en el medio. Un exceso de dispersante significa que no ha habido suficiente superficie a la que el dispersante se pueda adherir. Esto aumentará la viscosidad porque quedará en el medio dificultando el movimiento de partículas. Esta última afirmación justifica la existencia de un mínimo en la curva de viscosidad y consecuentemente un óptimo en la cantidad de dispersante.

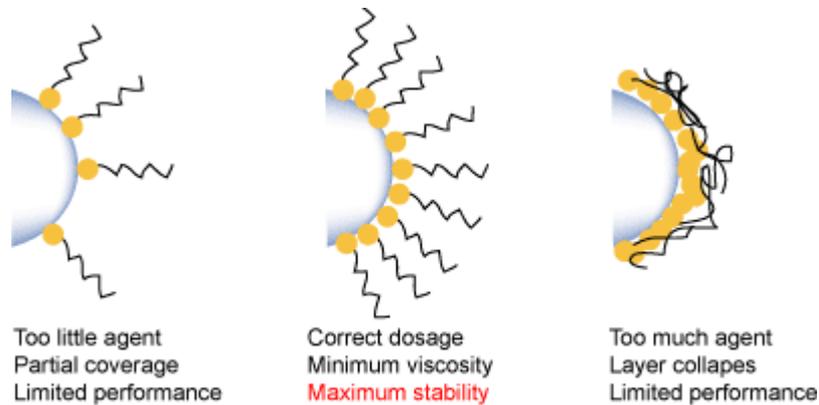


Figura 2-5: Esquema de interacción del dispersante y aglutinante con la partícula. (“How to Disperse and Stabilize Pigments” n.d.)

En la figura 2-6, observamos como otros autores han llegado a la obtención de un mínimo en la viscosidad cuando varían el dispersante. Además, en este caso se ha comprobado la relación de esta cantidad con la altura de la mezcla turbia y de la posterior sedimentación siendo los resultados coherentes. (Abdullah et al. 2018)

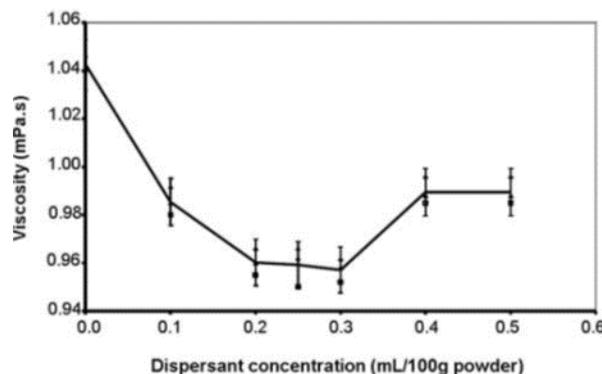


Figura 2-6: Viscosidad de la mezcla en función de la concentración de dispersante usando agua como disolvente, partículas de alúmina y dispersante ammonium salt poly acrilic (Karimian and Babaluo 2006)

2.1.4 Aglutinante

La presencia de aglutinante es necesaria para darle consistencia a la pieza verde y permitir su manipulación conservando la estructura creada tras la solidificación y sublimación del medio líquido. El poliestireno es el único aditivo usado para las muestras fabricadas con canfeno hasta el momento. Como se observa en la figura, las paredes de las piezas sin aglutinante presentan mas grietas y microporos que a las que se les ha añadido PS. Durante la solidificación el PS solidifica separado del canfeno creando una fase continua de PS/Hematita la cual densifica las paredes y mejora la resistencia a compresión.

Por otro lado, la presencia de aglutinantes impide el crecimiento de dendritas disminuyendo el tamaño de los poros. Además, una concentración excesiva puede crear problemas durante la liofilización del canfeno y conducir a la formación de pequeños poros adicionales no deseados (Li, Lu, and Walz 2011).

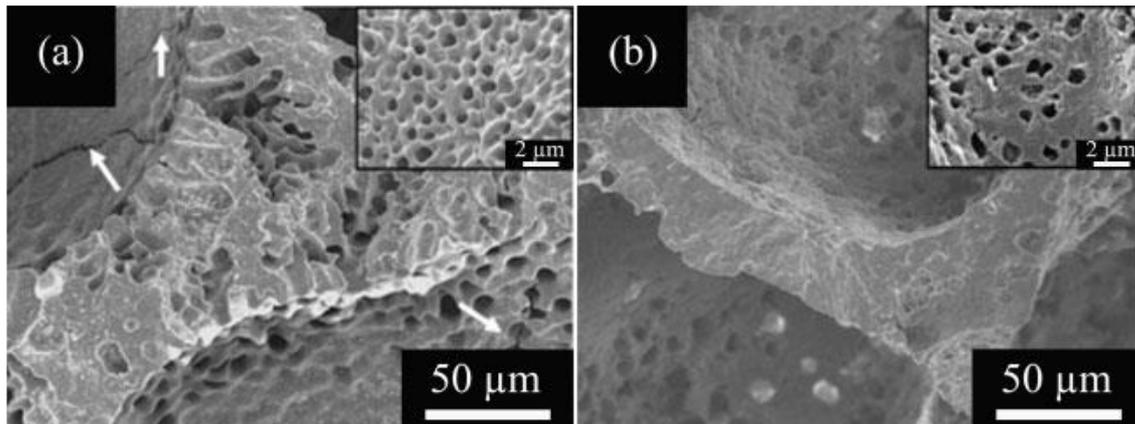


Figura 2-7: Microestructura de alúmina/canfen con (a) 0 vol.-% y (b) 20 vol.-% PS. Esquina detalle donde se la porosidad de las paredes (Li, Lu, and Walz 2011).

En cuanto al peso molecular del aglutinante, podemos mencionar que, los de bajo peso molecular poseen cadenas que no son lo suficientemente largas como para evitar la atracción entre las partículas del metal, aumentando así su inestabilidad. Sin embargo, sí son capaces de unirse a estas partículas con el consecuente aumento de peso, hecho que favorece la sedimentación. Un PS de muy alto peso molecular tendría el mismo efecto en la estabilidad, aparición de sedimentación y aumento de viscosidad.

La concentración de aglutinante también debe ser la óptima para que cumpla su función estructural. Existirá un mínimo para la concentración de aglutinante respecto a la viscosidad que se traduce en una buena dispersión de las partículas. Aunque en este trabajo no se ha abordado esta dependencia hay trabajos con alúmina que han obtenido este mínimo. A una concentración de aglutinante superior óptimo, habría un exceso de cadenas de poliméricas libres en solución que aumentarían la viscosidad y causarían inestabilidad de las suspensiones. (Karimian and Babaluo 2006).

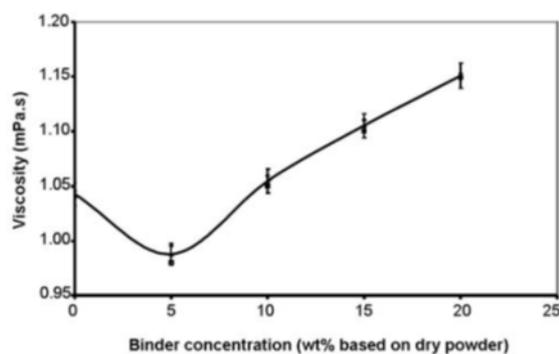


Figura 2-8: Viscosidad de la mezcla en función de la concentración de aglutinante usando agua como disolvente, partículas de alúmina, dispersante ammonium salt poly acrilic y aglutinante PEG 6000 (Karimian and Babaluo 2006)

2.1.5 Interacción de los componentes

El aglutinante confiere a las partículas dispersas la unión necesaria entre ellas para dotar a la estructura de resistencia. Esto puede parecer contradictorio ya que estamos usando un aditivo para separarlas y otro para volver a unirlo. De hecho, la presencia de aglutinante disminuye el efecto del dispersante en la estabilidad de las suspensiones. El aumento de la concentración de dispersante da como resultado un aumento de la proporción de aglutinante polimérico libre en la mayor parte de la solución que causa la inestabilidad de las suspensiones. A pesar del efecto negativo del aglutinante, en presencia del dispersante, se logró un valor óptimo para las concentraciones. En los ensayos de sedimentación se demostró el efecto negativo de la presencia de aglutinante. Cuanto mayor altura tenga la altura de nube de partículas mejor dispersas estarán las partículas en el medio y más estable será la mezcla.

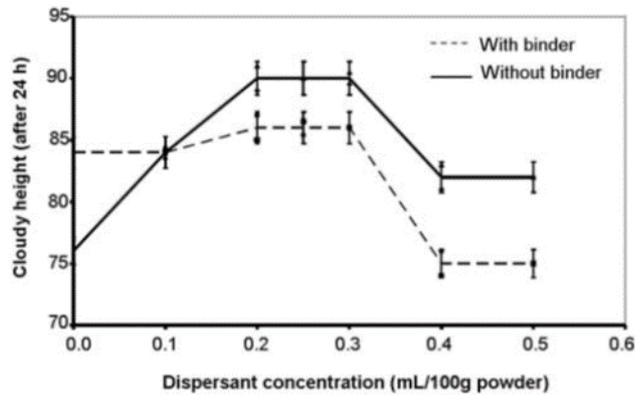


Figura 2-9: Altura de la nube de partículas frente a la concentración de dispersante con y sin aglutinante. Usando agua como disolvente, partículas de alúmina, dispersante ammonium salt poly acrylic y aglutinante PEG 6000 (Karimian and Babaluo 2006).

2.1.6 Sedimentación

Como se ha comentado varios factores influyen en la presencia de sedimentación, peso molecular del aglutinante, porcentaje en peso de aglutinante, etc. Sin embargo, el hecho de que se produzca sedimentación depende principalmente de: la densidad y el tamaño de la partícula y de la densidad y de la viscosidad del medio líquido.

Cuando una partícula esférica de radio r y masa m se sumerge en un fluido de densidad ρ_L , experimentará dos fuerzas, una debida a la aceleración gravitacional $g = 9.807 \text{ ms}^{-2}$ y una fuerza opuesta a ella, que, según el principio de Arquímedes, es igual al peso del volumen V del fluido que desplaza. La fuerza resultante sobre la esfera es:

$$F = (m - \rho_L V)g = (\rho_P - \rho_L)g \frac{4}{3}\pi r^3 \quad 2-1$$

Si la densidad de la esfera es mayor o menor que la del fluido en el que está sumergida, de acuerdo con la ley de Stokes, experimentará una fuerza de fricción que resiste su movimiento. Esta fuerza de resistencia depende de la viscosidad dinámica η del vehículo líquido y tanto del radio como de la velocidad v_P de la partícula,

$$F_f = 6\pi r v_P \eta \quad 2-2$$

Al igualar las expresiones (2-1) y (2-2) y resolver la velocidad v_P , se puede calcular la velocidad terminal de la partícula de la esfera,

$$v_P = \frac{2(\rho_P - \rho_L)g}{9} \frac{r^2}{\eta} \quad 2-3$$

Por lo tanto, para garantizar una sedimentación mínima, la diferencia de densidad entre la esfera y el líquido debe reducirse al mínimo y, para un material similar y velocidad terminal dado, la viscosidad debe aumentar de forma cuadrática con un aumento en el diámetro de la partícula.

La ley de Stokes descuida las interacciones partícula-partícula y solo se aplica al flujo laminar, un tipo de flujo de fluido en el que las capas adyacentes no se mezclan, excepto en la escala molecular. La transición de flujo laminar a turbulento se produce a una velocidad crítica

$$v_{trans} = \frac{Re \eta}{2\rho_L r} \quad 2-4$$

y a números de Reynolds $Re < 0.2$. Sustituyendo $Re=0.2$ en la ecuación (2-4) y equiparándola con la ecuación (2-3), el radio de partículas máximo para el flujo laminar se puede calcular como

$$r_{m\acute{a}x} = \left(\frac{0.45\eta^2}{(\rho_p - \rho_L)\rho_L g} \right)^{1/3} \quad 2-5$$

En nuestro caso, sabiendo que la hematita tiene una densidad de $\rho_p=5,24$ g/ml y el canfeno $\rho_p=1,05$ g/ml y suponiendo que el radio de las partículas es de 40nm y que la viscosidad dinámica es $\eta=1,6$ mPa a 50°C se obtiene un radio máximo de 29,88 μm . que está por debajo de los 100nm que suponemos tienen las partículas en suspensión. Por consiguiente, no debería producirse sedimentación y de hecho no se ha observado de forma significativa en las muestras. (Wegst et al. 2010)

2.2. Solidificación

Una vez preparada la suspensión tiene lugar la segunda etapa de gran importancia en el proceso. La solidificación es de hecho la etapa más crítica que definirá la estructura final de la pieza que estamos fabricando. La importancia de este método es en definitiva la direccionalidad de los poros. Si no impusiéramos una dirección de solidificación mediante un gradiente de temperatura en la base, las muestras congelarían en núcleos aleatorios.

Durante la solidificación del canfeno en forma de dendritas las partículas de hematita son rechazadas por el sólido y empujadas a los espacios interdendríticos donde se compactan formando de este modo, después de la sublimación y sinterización, estructura porosa (Sepúlveda, Plunk, and Dunand 2015).

2.2.1. Temperatura y tiempo de solidificación

Temperatura de solidificación entendemos que es aquella a la que se encuentra el líquido refrigerante con el que realizamos un intercambio de calor para que el líquido dispersante solidifique o congele. La temperatura de solidificación estará por debajo del punto de solidificación del medio.

La temperatura y el tiempo de solidificación influyen sustancialmente en el tamaño y forma de los poros. Como se ha dicho el canfeno crece como dendritas, sin embargo, hay que tener en cuenta que, mayores temperaturas favorecen el crecimiento de estas dendritas frente a la nucleación. También sabemos que a mayor temperatura y tiempo de solidificación se formarán granos más grandes. La transferencia de calor, la fuerza motriz de solidificación y la velocidad de solidificación se ven disminuidas al aumentar la temperatura de solidificación.

Cuando la temperatura de solidificación está alrededor del punto de solidificación del medio dispersante, el número de poros aumenta. Además, cercanos a esa temperatura, el número de los pequeños poros que se forman dentro de las paredes disminuye. (Li, Lu, and Walz 2011)

La fuerza de arrastre capilar y la fuerza osmótica determinan la densidad del empaquetamiento de partículas. Dado que el espacio entre las partículas aumenta con el tamaño del polvo, la fuerza capilar disminuye. Por lo tanto, una cierta cantidad de líquido dispersante se mantiene dentro de las paredes de los poros como pequeñas dendritas. Con el aumento del tiempo de solidificación, las pequeñas dendritas se fusionan con las grandes y la porosidad dentro de las paredes disminuye, mientras que el número de los poros aumenta.

En este trabajo no se estudia la influencia de la temperatura de solidificación ya que se ha abordado en repetidas ocasiones anteriormente. En concreto, para la hematita se estudió (Sepúlveda, Plunk, and Dunand 2015) figura 2-10 como a temperaturas de 30-40°C a la velocidad de solidificación mayor se espera que las dendritas nucleen en mayor número y que crezcan de forma no direccional, se produce una estructura de granos equiaxiales. En cambio, a temperatura de 42,5°C se tienen poros alargados alineados en la dirección de solidificación en forma de dendritas.

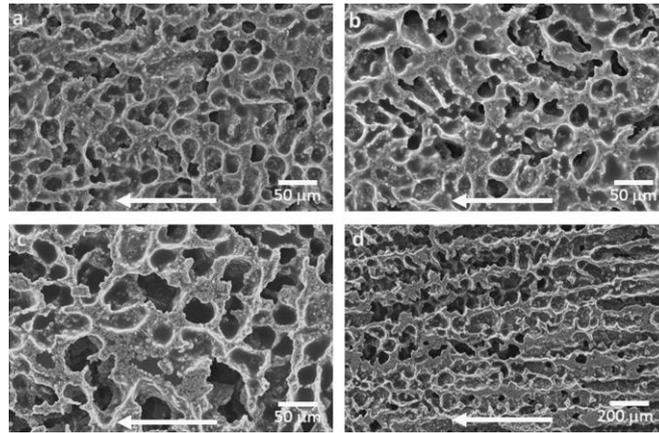


Figura 2-10: Micrografías SEM de secciones transversales, tomadas a media altura de la estructuras porosa de hematita creadas por solidificación direccional a diferentes temperaturas: 30°C (a), 35°C (b), 40 °C (c) and 42.5°C (d). Las flechas indican la dirección de solidificación. (Sepúlveda, Plunk, and Dunand 2015)

El tiempo de solidificación aumentará más o menos linealmente con el espesor de la pieza, pero mantener la homogeneidad del campo de temperatura y la cinética de congelación (que controlan la homogeneidad de la porosidad) se volverá problemático para piezas de dimensiones más grandes que unos pocos de centímetros.

2.2.2. Velocidad de solidificación

La velocidad de solidificación esta directamente relacionada con la temperatura, a menor temperatura estaremos creando un gradiente que aumentaría la velocidad de solidificación. Esto tiene un impacto en cómo reacciona el medio dispersante con las partículas. Se pueden distinguir tres formas de interacción del medio con las partículas:

- Un frente plano de solidificación se forma a velocidades de enfriamiento muy bajas o con partículas extremadamente pequeñas que son capaces de escapar del frente. En este caso no se forma porosidad ya que todas las partículas sólidas quedarían en la parte superior de la muestra.
- Si aumentamos la velocidad de solidificación o el tamaño de la partícula de forma moderada, las partículas comenzarán a interactuar de manera significativa con el medio a medida que este se aproxima. Las partículas son empujadas por el medio que solidifica concentrándolas entre las dendritas o entre las láminas de forman que van compactándose y creando las paredes de la estructura.
- Cuando las partículas no tienen suficiente tiempo para separarse de la suspensión resultan atrapadas por el frente de solidificación. Esto ocurre a altas velocidades de solidificación o cuando el tamaño de las partículas o la carga de estas es tan grande que impide su movimiento.

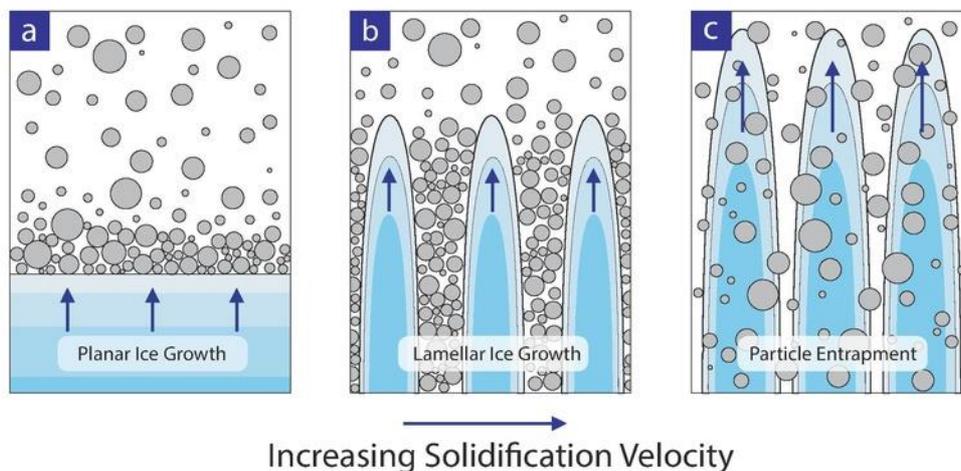


Figura 2-11: Esquema del frente de solidificación en función de la velocidad de solidificación (“File:FrontParticles2.Pdf - Wikipedia” n.d.)

Por tanto, la velocidad de crecimiento del cristal durante la solidificación define la velocidad del frente de solidificación, lo que determina si una partícula en la suspensión se rechaza y se empuja en dirección al frente, o se engulle y queda atrapada por la interfaz líquido-sólido que se aproxima.

Otro factor importante es el equilibrio entre dos fuerzas opuestas que actúan sobre cada partícula: una fuerza repulsiva, que mantiene la partícula en la fase líquida debido a la resistencia del sistema contra un cambio en la energía de la superficie, y una fuerza atractiva que, debido al arrastre viscoso empuja la partícula hacia la interfaz líquido-sólido, figura 2-11.

Termodinámicamente, una partícula solo puede atraparse si la energía libre del sistema $\Delta\sigma_0$ es negativa

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{ps} - (\sigma_{pl} + \sigma_{sl}) < 0, \quad 2-6$$

donde σ_{ps} , σ_{pl} y σ_{sl} son las energías superficiales entre la partícula y el sólido, la partícula y el líquido y el sólido y el líquido, respectivamente. Por lo tanto, la partícula será envuelta y atrapada, si la energía de la partícula recién formada - superficie sólida es menor que la suma de las energías de la partícula - líquido y las superficies sólidas - líquido que desaparecen del sistema; de lo contrario, la partícula permanece en el líquido.

En la fase líquida, una partícula con radio r experimenta una fuerza repulsiva debido a las interacciones moleculares de van der Waals en la interfaz sólido-líquido

$$F_R = 2\pi r \Delta\sigma, \quad 2-7$$

Donde

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{a_0}{d}\right)^n \quad 2-8$$

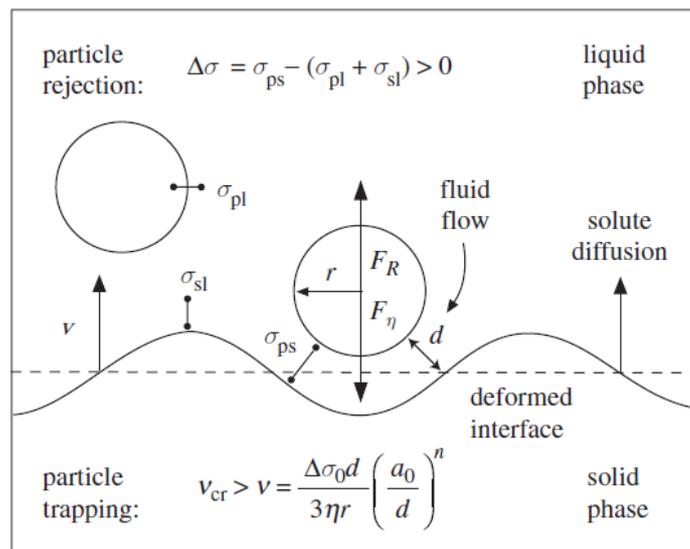


Figura 2-12: Esquema de las interacciones partícula-frente solidificación. Una partícula de radio r separada de la interfaz sólido-líquido por una película líquida de espesor d experimenta una fuerza atractiva F y una fuerza repulsiva F_R . Al igualar las fuerzas, se puede calcular una velocidad de congelación crítica v , por encima de la cual la partícula será engullida y atrapada, y por debajo de la cual la partícula sólido-líquido rechazará y empujará hacia adelante las partículas (Wegst et al. 2010).

donde $\Delta\sigma_0$ es la energía libre del sistema, a_0 es la distancia media entre las moléculas en la capa líquida y d es el espesor de la capa líquida entre la partícula y la interfaz sólido-líquido. El término entre paréntesis con exponente n es una corrección de las fuerzas repulsivas que actúan sobre la partícula; los valores para n típicamente varían de 1 a 4. Dejando de lado esta corrección al suponer $n=1$, la fuerza repulsiva que actúa sobre la partícula se convierte en

$$F_R = 2\pi\Delta\sigma_0 \left(\frac{a_0}{d}\right) \quad 2-9$$

Además de esta fuerza de repulsión, la partícula también experimenta una fuerza atractiva debido a la resistencia viscosa. La expresión de la fuerza de arrastre viscoso se deriva de la ley de Stokes (2-2) y se adapta al caso específico de una película delgada de líquido que llena el espacio entre la interfaz sólido-líquido del frente de congelación y la partícula

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta vr^2}{d}, \quad 2-10$$

A partir de un equilibrio de fuerzas repulsivas y atractivas, se puede calcular una velocidad crítica v_{cr} del frente de congelación en la que tiene lugar el atrapamiento de partículas

$$v_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 a_0}{3\eta r} \quad 2-11$$

A velocidades de congelación por debajo de este valor, las partículas son empujadas hacia adelante por la interfaz sólido-líquido (situación (a) figura 2-11).

Experimentalmente, las diferencias significativas fueron observadas por Azouni et al. (1990) y Yemmou et al. (1993) en el proceso de encapsulación en la dependencia de la relación de conductividad térmica

$$\mu = \frac{\lambda_p}{\lambda_L} \quad 2-12$$

donde λ_p y λ_L son las conductividades térmicas de las partículas y el vehículo líquido, respectivamente. Las partículas que tienen una conductividad térmica menor que la del líquido dan como resultado una flexión convexa de la interfaz hacia la partícula. Las partículas con una conductividad térmica más alta que el líquido causan una deformación cóncava de la interfaz lejos de ella. Teóricamente, este fenómeno fue descrito por Shangguan et al. (1992) y Sen et al. (1997). Para explicarlo, Lipp y Körber (1993) sugieren una expresión modificada para la velocidad crítica,

$$v_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 a_0}{12\eta\mu r} \quad 2-13$$

Además de las diferencias en la conductividad térmica entre partículas y líquidos, que causan ondulaciones de la interfaz sólido-líquido, los cambios locales en la concentración de la suspensión delante de la línea sólido-líquido conducen a inestabilidades en el frente de solidificación. Suponiendo que el frente de solidificación que emerge de la interfaz molde-líquido sea plano y que su velocidad esté por debajo de la velocidad crítica, las partículas serán rechazadas. Como consecuencia, se forma un gradiente de concentración en la suspensión inmediatamente antes del frente de congelación, lo que resulta en una zona con una mayor concentración de partículas y un menor punto de solidificación, la zona de subenfriamiento constitucional. (Wegst et al. 2010)

2.2.3. Cinética de la solidificación

Cuando se incrementa la cinética de la solidificación, aumentando la velocidad del frente de solidificación, la anchura de los cristales que se están formando se ve afectada. Los cristales crecen en dirección del gradiente de temperatura atrapando las partículas entre ellos. Se define lambda como la longitud de onda de la estructura figura 2-13.

Como se observa en la figura 2-14 la longitud de onda de la estructura se variará en un amplio rango, para el caso de la alúmina de 7 a 130µm para una muestra de 64% de porosidad, siendo el grosor de la estructura para este caso de 2 a 44µm.

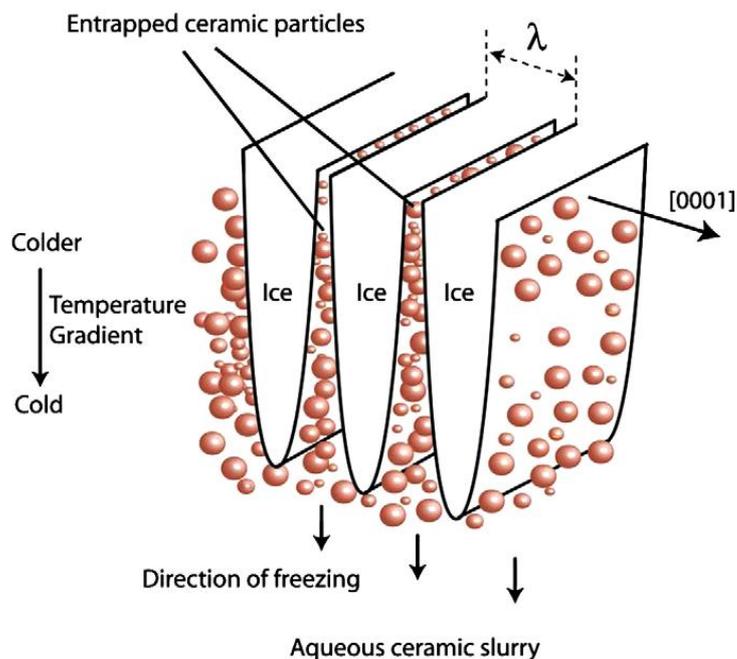


Figura 2-13: Segregación de las partículas durante la solidificación de la mezcla. El medio dispersante solidifica en la dirección del gradiente de temperatura. (Deville, Saiz, and Tomsia 2007)

Cuanto más rápida sea la velocidad de solidificación más fina será la microestructura. La dependencia empírica de la longitud de onda con la velocidad del frente de solidificación en la dirección del gradiente de temperatura sigue la ley de potencia simple

$$\lambda \sim v^{-n} \quad 2-14$$

Donde n depende del tamaño de partícula, de forma que disminuye al disminuir el tamaño de partícula.

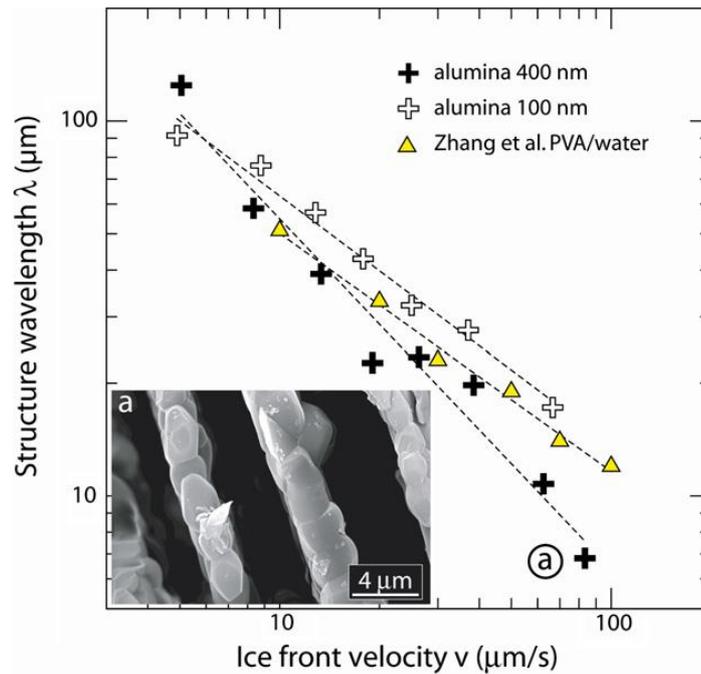


Figura 2-14: Longitud de onda frente a velocidad del frente de solidificación (Deville, Saiz, and Tomsia 2007)

2.2.4. Formación de la estructura

Hay dos requisitos que deben darse durante la solidificación para obtener una estructura porosa:

En primer lugar, las partículas en suspensión deben ser rechazadas por el frente de solidificación y quedar atrapadas entre los cristales en crecimiento. Para ello, como se estudió en el apartado anterior, la energía libre del sistema debe disminuir. Cuando se cumple este requisito y las partículas son rechazadas por el frente, debe existir una película líquida entre el frente de solidificación y la partícula para mantener el transporte de estas. Cuando la velocidad del frente aumenta, el espesor de la película disminuye y se vuelve más difícil su movimiento, como se vió en el caso (c) del apartado anterior figura 2-11. La velocidad crítica también está relacionada con el espesor de esta película líquida, de forma que si superamos la velocidad crítica el grosor de la película se vuelve insuficiente para que el frente rechace las partículas.

En segundo lugar, el frente de solidificación debe tener una morfología no plana. Si el frente es plano y las partículas son rechazadas estamos en el caso (a) figura 2-11 mencionado en el apartado anterior, las partículas quedarán todas confinadas a un lado de la muestra. Al comienzo de la solidificación el frente es plano y de alguna manera debe experimentar una transición a hacia una morfología irregular, ya sea dendrítica, laminar o celular, de forma que a la vez que las partículas son rechazadas sean redistribuidas entre los huecos de los estos cristales. (Deville 2008)

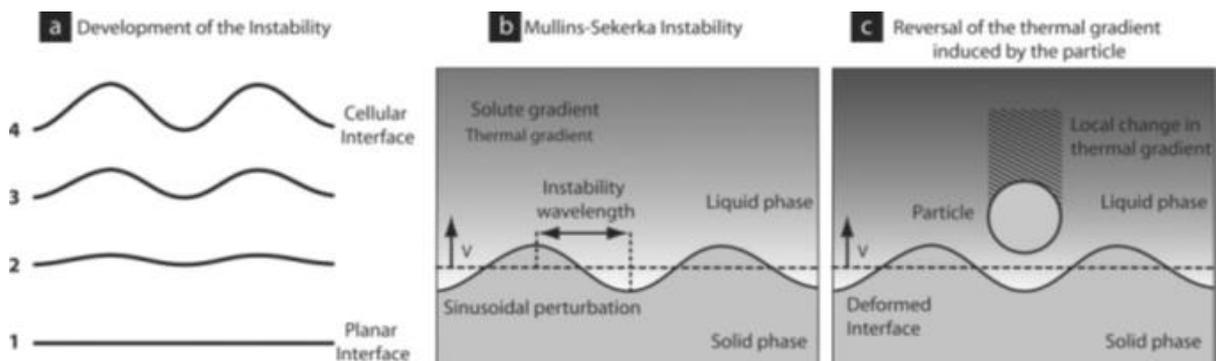


Figura 2-15: Desarrollo de la inestabilidad del frente de solidificación y los posibles mecanismos que

desencadenan la transición: gradiente de concentración o térmico. (Deville 2008)

2.2.5. Estabilidad de la interfaz sólido/líquido

Se ha demostrado que cuando el gradiente térmico en el líquido de la interfaz sólido/líquido, es decir la película líquida que mencionamos en el apartado anterior, es más pequeño que el gradiente de temperatura del líquido, es decir, $G_T < G_L$, el líquido en la interfaz está a una temperatura por debajo de su temperatura de líquidos. Este líquido es subenfriado constitucionalmente. Las inestabilidades que crecen en esta región se volverán estables porque se encontrarán a una temperatura más baja que su temperatura de equilibrio y seguirán creciendo. Por el contrario, si $G_T > G_L$, la interfaz permanecerá plana.

Para pequeño subenfriamiento constitucional, las inestabilidades crecerán solo en la dirección de solidificación resultando una interfaz celular. La transición de plana a celular se da al gradiente G_{PC} como se muestra en el esquema de la figura 2-16 y es respaldado por las imágenes de trabajos experimentales figura 2-16 b y c.

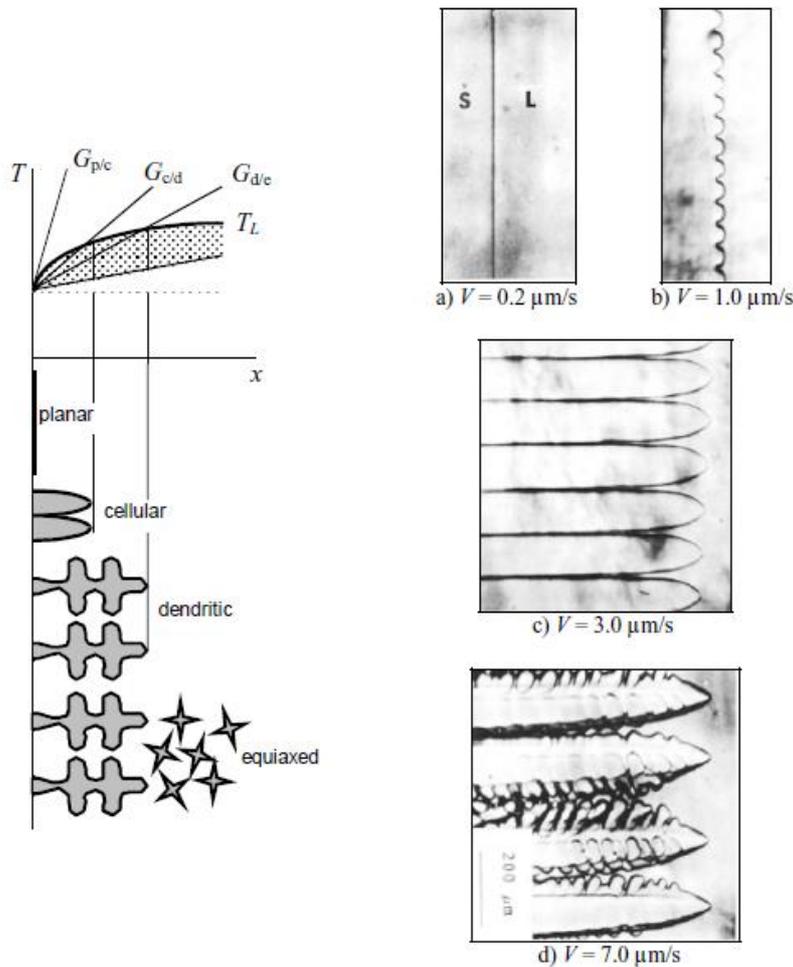


Figura 2-16: Relación entre el gradiente térmico y la morfología de la interfaz (izquierda) (Stefanescu 2009). Microestructura formada a diferentes velocidades de solidificación (derecha) (Trovedi and Kurz, 1988).

Sin embargo, conforme aumenta el subenfriamiento constitucional debido al gradiente mas pequeño el espacio entre las células aumenta y el subenfriamiento constitucional puede tener lugar también en la dirección y , perpendicular a la dirección de crecimiento. Las inestabilidades se desarrollarán a los lados de las células formando dendritas. Esto es la transición de celular a dendrita que se da al gradiente de temperatura G_{CD} figura 2-16 d. Ambos, celular y dendrítico tienen lugar desde la pared en dirección contraria al transporte de calor que puede ser descrito como crecimiento columnar.

Si el subenfriamiento constitucional es incluso mayor, se pueden nuclear en el líquido lejos de la interfaz granos equiaxiales. La transición dendrítica a equiaxial tiene lugar a G_{DE} . Si el gradiente térmico es casi plano $G_T=0$, la fuerza del frente columnar será demasiado pequeña y se espera una estructura completamente equiaxiada. (Stefanescu 2009)

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se recoge el trabajo realizado en el laboratorio para la obtención de las muestras de hematita, así como el equipo que se ha utilizado y las distintas decisiones tomadas a lo largo de todo el proceso.

La proporción de la mezcla se decidió en un 5% de polvo Fe_2O_3 y 95% de canfeno en volumen con el objetivo de conseguir piezas con alta porosidad. A su vez, todas las muestras llevan un 20% en volumen de aglutinante respecto al polvo. El porcentaje de dispersante es también referido al polvo total, pero en este caso el porcentaje es en peso. Los porcentajes de dispersante se escogieron en 8,9,10,12 y 20%. Como se describe en la tabla 3-1 la agitación se hizo con molino de bolas a 100rpm en la incubadora y todo el proceso se realizó a 60°C para evitar la solidificación del canfeno.

% vol. Fe_2O_3	% peso Hypermer KD4	% vol. PS	Tipo de agitación	Agitación mezcla (r.p.m.)	T ^a mezcla (°C)	Tiempo de mezclado (h)
5	Variable 8-20	20	Molino de bolas (incubadora)	100	60	0,5 (canf + disp) + 24 (Fe_2O_3) + 3 (PS)

Tabla 3-1: Resumen características de las suspensiones

En total se fabricaron cinco muestras de hematita siguiendo el mismo procedimiento, que se describe a continuación, figura 3-1. Las muestras se han nombrado de acuerdo a la cantidad de dispersante añadido: 8,9,10,12 y 20% en peso respecto al polvo.

En primer lugar, realizamos la mezcla de las materias primas con las proporciones mencionadas. Los tiempos de agitación fueron, media hora tras la adición del canfeno y el dispersante. A continuación, se le añadió el polvo y se dejó agitando durante 4 horas, tras las que se realizó el primer ensayo de viscosidad a la mezcla. Los ensayos siguientes se realizaron tras 8, 12 y 24 horas después de haber añadido el polvo. Para finalizar con la mezcla, se añadió el 20% en volumen de poliestireno y se dejó agitando unas 3 horas para su completa disolución en la mezcla.

Una vez disuelto el aglutinante se vertió la suspensión en el molde para dar paso a la solidificación direccional que tuvo lugar en la incubadora. Durante la solidificación se almacenaron los datos de cuatro termopares colocados en el molde que proporcionaron las curvas de enfriamiento. Tras la solidificación se procedió al desmolde y se tomaron datos de peso y medidas de la pieza verde. La pieza se dejó al aire para que sublimara el canfeno y se volvieron a tomar los datos de peso y dimensiones. A continuación, se sometió la pieza al tratamiento térmico en el horno tubular y a su salida se volvieron a tomar las medidas.

Finalmente, todas las piezas fueron empastilladas para su caracterización en el microscopio y análisis con el software ImagePro con el que se obtuvo el tamaño de poro de las muestras.

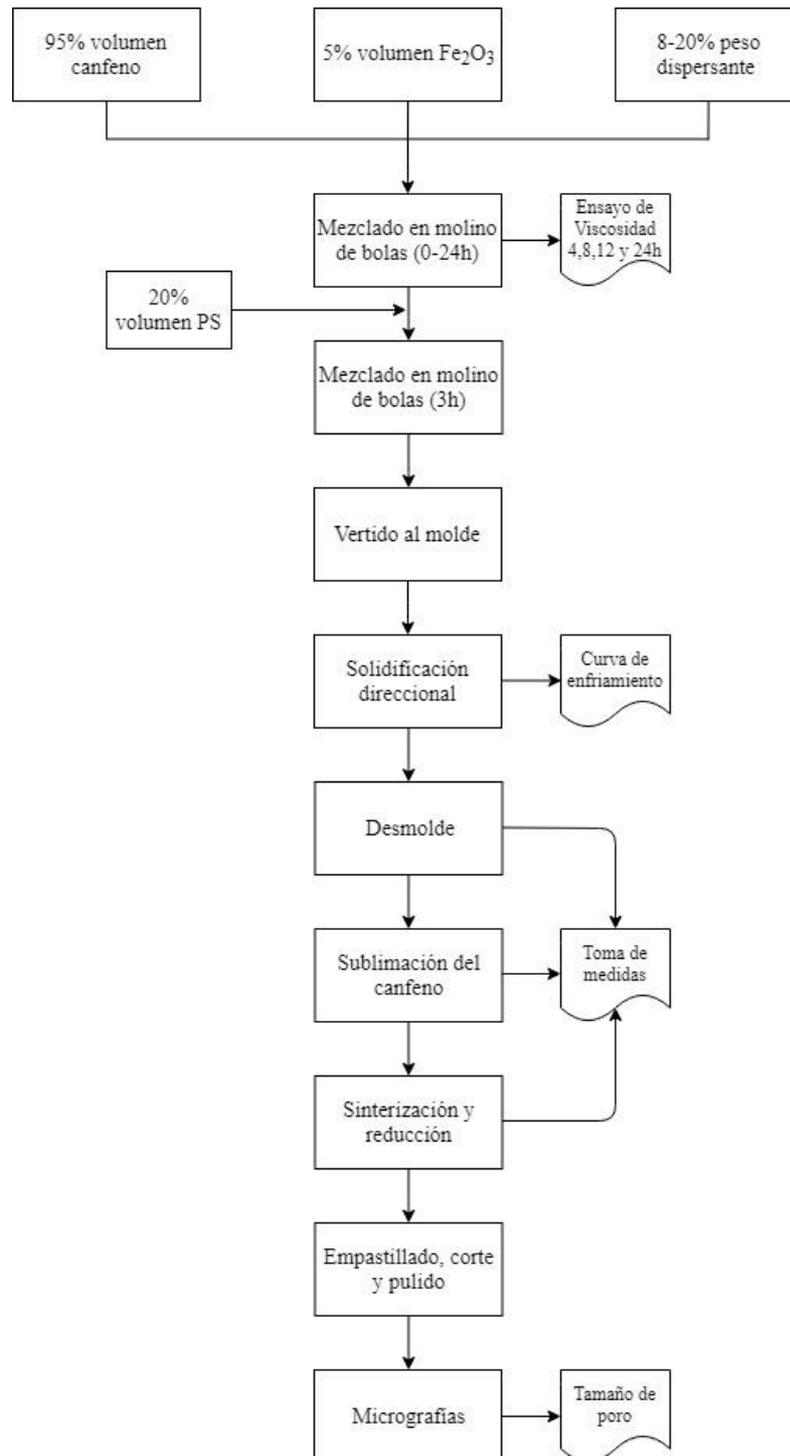


Figura 3-1: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las piezas

3.1. Preparación de la mezcla

En primer lugar, se introducen las cantidades de canfeno y dispersante, previamente calculadas, junto con las bolas en un frasco y se deja agitando media hora dentro de la incubadora a 60°C hasta que la mezcla se homogeneice. A continuación, se introduce el polvo y se reserva la muestra.

En otro caso, la mezcla debería seguir en agitación durante varias horas y a continuación añadir el poliestireno. Como en este caso se realizó el ensayo de viscosidad, este paso se pospone hasta finalizar las medidas. Esto se debe a que, como se ha mencionado, el objetivo es conocer la influencia del dispersante, que se vería alterada por la presencia del aglutinante.

3.2. Ensayo de viscosidad

Para las medidas de viscosidad es importante el tiempo de agitación de la mezcla. Se realizaron cuatro medidas de viscosidad a cada una de las muestras en las que se iba aumentando el tiempo de agitación de 4 a 24 horas.

Para el ensayo de viscosidad se toma parte de la muestra en un frasco diferente que introducimos en el baño de ultrasonidos USC-TH de VWR para garantizar la dispersión de las partículas suspendidas y para mantener la temperatura de la mezcla fuera de la incubadora.

Una vez realizado el montaje del viscosímetro vertemos el líquido en el portamuestra del equipo que se encuentra calefactado por el baño de recirculación a 63° C. Cuando la temperatura de la muestra se ha estabilizado a 55° C comenzamos el ensayo en el que vamos aumentando la velocidad de rotación del usillo desde 5rpm a 200rpm.

Tras la toma de medidas se devuelve la mezcla al bote principal para seguir con la agitación hasta que completemos la medida de 24 horas de agitación.

3.3. Preparación del molde

Para poder llevar a cabo la solidificación direccional escogemos como base del molde una pieza de cobre perforada a la conectaremos la recirculación para refrigerar la mezcla. Sobre la base de cobre colocamos papel de aluminio para facilitar posteriormente el desmolde. Alrededor de este papel de coloca también una cinta de teflón para garantizar que la mezcla no escape del molde. Posteriormente, rodeamos la base con un papel de acetato de la altura de la pieza o mayor para facilitar también el desmolde de las paredes de la pieza. Finalmente unimos las dos partes de la estructura de teflón que da la forma final al molde y lo fijamos con una abrazadera metálica.

El hecho de haber usado un tubo de teflón como molde se debe a su capacidad de aislante térmico que evita que se escape calor por las paredes. Con esto garantizamos que la mezcla empiece a solidificar por la base que está siendo refrigerada y conseguimos la solidificación direccional que buscábamos.

3.4. Adición de aglutinante

Como se ha comentado, solo después de realizar el ensayo de viscosidad podemos añadir el poliestireno a la mezcla. Usamos un poliestireno de alto peso molecular. Dejamos agitando durante tres horas en el molino de bolas.

3.5. Preparación de la incubadora y vertido

El proceso de solidificación se realiza en una incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R. Además de la refrigeración por recirculación de agua a 42,5°C la temperatura de la incubadora irá disminuyendo según un programa previamente definido. El programa consta de 4 tramos en los que la temperatura disminuye cada 30 minutos a 55, 50, 45 y 42,5°C quedando en esta última el tiempo suficiente para que toda la mezcla alcance dicha temperatura.

Para controlar la temperatura usamos cuatro termopares que irán midiendo continuamente la temperatura de la mezcla. Se colocan separados 4 milímetro entre sí, estando el primero en contacto con la base del molde. Debemos garantizar que la altura mínima de las piezas sea de 12 milímetros para que el termopar situado más lejos de la base mida la temperatura del líquido y no la del aire.

A continuación, conectamos los tubos de la recirculación a la base del molde para finalizar la preparación de la incubadora.

Antes de verter la mezcla en el molde la volvemos a introducir en el baño de ultrasonido para, de nuevo, garantizar la buena dispersión de las partículas sólidas en el medio. Hecho esto, se vierte la mezcla en el molde y se coloca la tapa con los termopares. Se deja que la temperatura se estabilice y se inicia la grabación del

termómetro (termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT), se lanza el programa de la incubadora y se abre la refrigeración que ya se encontraba a la temperatura deseada.

3.6. Desmolde

Cuando la temperatura de todos los termopares y de la incubadora alcanza los 42,5°C sacamos la pieza y la dejamos en el congelador durante 30 min aproximadamente para facilitar su manipulación y desmolde. Transcurrido este tiempo, retiramos los elementos que componen el molde y colocamos la pieza sobre un crisol de alúmina. Tomamos medidas de las dimensiones de la pieza, diámetro, altura y del peso.

3.7. Liofilización

En este proceso buscamos la sublimación de las dendritas de canfeno que se han creado durante la solidificación. Sabiendo que el punto de fusión del canfeno se encuentra entre 48-52° a presión ambiental, (Deville et al. 2006) se deja la pieza al aire para que expulse todo el canfeno. El tiempo que necesario para que expulsaran todo el canfeno varió en función de las piezas, pero nunca fue menor de 48 horas.

El criterio escogido para afirmar que había sublimado el canfeno fue que no hubiese variación de peso entre dos medidas de peso realizadas en diferentes días. Una vez eliminado todo el canfeno tendríamos lo que se llama una pieza verde.

3.8. Reducción y sinterización

La pieza verde se introduce en el horno tubular Thermolyne 21100 donde tiene lugar el ciclo de sinterización y reducción. Cerramos el horno con una junta tórica que posee la entrada de los gases.

En primer lugar, con una bomba de vacío hacemos vacío al horno para eliminar cualquier resto que pudiera tener en su interior. Comprobamos que el horno se ha cerrado correctamente cuando el manómetro marca una presión negativa al realizar el vacío.

A continuación, se lleva a cabo la quema de orgánicos. Abrimos la entrada de gas N₂, esto arrastrará cualquier resto que pueda quedar de canfeno y poliestireno en la pieza. El caudal que introducimos de gas inerte es de 0,5 kg/h que regulamos en el caudalímetro. Debemos cerrar el circuito de la salida de gases con la glicerina donde se acumulan los restos orgánicos arrastrados por el gas.

Transcurridas 8 horas se hace el cambio de gas a noxal (Ar-20% H₂). Para ello hay que realizar de nuevo el vacío al horno después de haber cortado la entrada de gas inerte. Seguidamente, rompemos el vacío con la entrada de gas noxal a 1kg/h que mantenemos durante tres horas.

El ciclo seguido para todas las piezas es el siguiente, se calienta el horno hasta 200°C con una rampa de 5°/min. Cuando se alcanzan los 200°C la pendiente cambia a 1°/min hasta llegar a 600°C donde permanece durante 2 horas. Pasadas las dos horas se vuelve a incrementar la temperatura a razón de 1°/min hasta los 1100°C donde se deja constante durante 3h que es el tiempo que está entrando el noxal para que tenga lugar la reducción. Finalmente, después de las tres horas se comienza a enfriar el horno a 10°/min hasta temperatura ambiente.

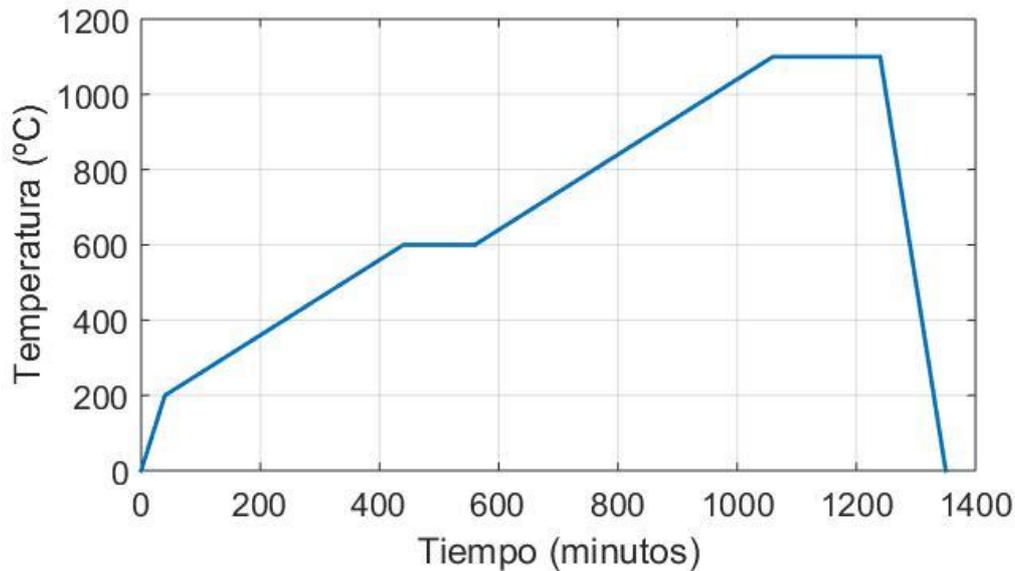


Figura 3-2: Ciclo de sinterización y reducción.

3.9. Empastillado

Se decidió empastillar las piezas con el objetivo de facilitar su manipulación durante el corte.

Para poder ver bien las piezas en el microscopio es necesario que exista alto contraste entre las paredes de hierro y los poros. Para ello, además de para evitar que entre la resina dentro de los poros, llenamos con cera Quickstick 135 todos huecos de la pieza. Fabricamos un pequeño molde de papel de aluminio y vamos fundiendo directamente sobre la pieza la cantidad de cera necesaria hasta que quede completamente cubierta y sin burbujas.

Cuando la cera se enfría se retira el papel de aluminio y se pasa a recubrirlo todo con la resina Acrylic Cold Mounting Resin, Metkon (Technology behind Specimen). Para preparar la resina mezclados en un vaso limpio la cantidad suficiente para cubrir la pieza de resina y endurecedor con una proporción 2:1 del polvo respecto al líquido (Calderon and Sepulveda 2017). Inmediatamente después, vertemos la mezcla sobre la pieza ya colocada en el molde debido a que endurece muy rápidamente. El tiempo de curación es de aproximadamente 15 minutos. Pasado este tiempo desmoldamos.

3.10. Corte y pulido

Para poder ver la estructura de las piezas fabricadas se cortan una vez con una cortadora de precisión modelo Secotom-10, de la compañía Struers. Dependiendo del material que se vaya a cortar se usa un disco de corte de un material determinado, así como velocidades de giro y de avance específicas. En nuestro caso, debido a la alta dureza del material usamos un disco de corte 556 ca, velocidad de avance 0,035 mm/s y velocidad de giro 2500 rpm. Esta velocidad se nos indica que esta por debajo de la recomendada debido a la dureza del material. Por último, nos queda seleccionar la distancia que recorre el disco, esta dependerá del grosor que le hayamos dado a la probeta con la resina. Las distancias que hemos usado han ido de 15 a 18mm, teniendo en cuenta que, si recorrida esa distancia la probeta no se ha separado en dos mitades, debemos reiniciar el corte desde el principio porque el disco arrancararía el material con el nuevo arranque.

La probeta se sujeta gracias a la mordaza y es importante orientarla de manera que se reduzca el tiempo de corte y situarla lo más cerca posible del disco. El disco va refrigerado continuamente por un líquido de corte. Se recomienda comprobar que el sistema no esté atascado antes de comenzar el corte.

Una vez cortada la pieza, preparamos una de las dos mitades para su análisis en el microscopio. Para ello, sometemos la probeta a un proceso de lijado en cuatro etapas en el que vamos reduciendo el tamaño de grano de los discos de lija de 500 a 2500 μm .

Finalmente, pulimos la pieza en una pulidora LaboPol 6 (Struers) con paño Microcloth PSA 8" (Buehler) y alúmina de 1 μ m.

3.11. Microscopía y análisis de imagen

Para la caracterización de las piezas se tomaron imágenes con un microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N y con el software NIS Elements BR de la cámara digital que incorpora el microscopio. De cada una de las piezas se tomaron cinco imágenes a cada una de las alturas en las que los termopares habían medido continuamente la temperatura para que posteriormente en el análisis de la porosidad veamos como ha influido el gradiente de temperatura en la morfología de poro. Es importante insertar la escala en cada fotografía para poder hacer luego las mediciones. Además se hizo una fotografía panorámica de cada pieza para ver aproximadamente cuánto se había reducido cada pieza.

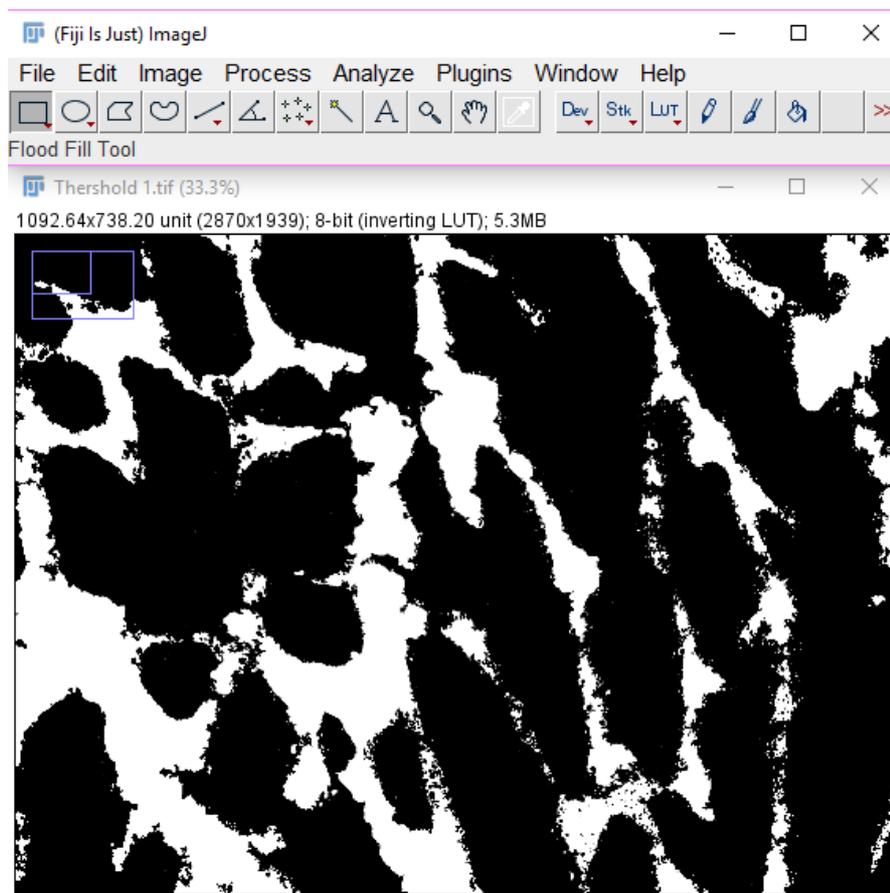


Figura 3-3: Interfaz del software ImageJ. En la parte superior la barra de herramientas y en la parte inferior imagen en binario preparada para calcular el tamaño de poro.

A continuación, para calcular el tamaño de poro usamos las imágenes tomadas en el microscopio y el software ImageJ. Para trabajar con las fotografías en el programa, primero es necesario ajustar la escala, en *Analyze >> Set Scale>> known distance* podemos introducir la distancia que marcamos en la escala. A continuación, es necesario tener la imagen en escala de grises *Image>>Type>>8-bits* para poder pasar la imagen a blanco y negro. En *Image>>Adjust>>Threshold* conseguimos tener la imagen en binario. En blanco tenemos las paredes de la estructura y en negro los huecos. Ahora, mediante *Plugins>>BoneJ>>Thickness* el programa insertará circunferencias de diferentes diámetros de manera que rellenen las zonas en negro. De esta forma estamos midiendo los huecos que se han creado en la estructura. Si introducimos *Analyze>>Histogram* obtenemos la cantidad de pixels ocupados circunferencias de cada tamaño. Además, proporciona información de la media de los diámetros de las circunferencias, la desviación típica, el máximo y el mínimo diámetro de circunferencia, entre otros, que son los poros que se han creado en la pieza.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras haber entendido qué ocurre durante la solidificación direccional y haber realizado el trabajo de laboratorio, en este apartado se recogen y comentan todos los resultados obtenidos durante proceso experimental.

Desde la preparación de la muestra hasta el tratamiento térmico se realizó un seguimiento de las características físicas de todas las muestras, se recogieron las dimensiones y el peso tras el desmolde, sublimación y tratamiento térmico.

También se incluye en este apartado los resultados obtenidos de los ensayos de viscosidad y la aplicación de un modelo matemático para entender la influencia del dispersante, así como la del tiempo de agitación, en la viscosidad de la mezcla.

Por último, se presenta la curva de enfriamiento con los datos medidos por los termopares durante la solidificación direccional, además de las micrografías realizadas a las distintas muestras y el tamaño de poro que finalmente presentaban.

4.1. Características físicas

Como se ha comentado todas las muestras tenían 5% de polvo Fe_2O_3 y 95% de canfeno en volumen, 20% en volumen de aglutinante respecto al polvo y un porcentaje en peso variable de dispersante también respecto al polvo. Se tomaron medidas de altura, diámetro y peso de todas las muestras en diferentes ocasiones: tras el desmolde y una vez sublimado el canfeno ($\Delta V_1, \Delta P_1$) y tras la sinterización y reducción ($\Delta V_2, \Delta P_2$). En la tabla 4.1. se recogen las principales variaciones que sufrieron las muestras.

La densidad ρ_0 es la densidad aparente tras el desmolde que fue calculada antes de sublimar el canfeno. Como se observa en la tabla 4.1. todas las muestras perdieron casi la totalidad del canfeno tras la sublimación. En los casos de las muestras 1 y 3 que el porcentaje supera el 100% puede ser debido a pérdida de polvo durante la manipulación de las muestras o errores en los instrumentos de medida. También podemos notar que se pierde mucho más peso en el proceso de sublimación del canfeno (ΔP_1) que en el tratamiento térmico. Esto es debido a que la cantidad de canfeno, que es lo que pierde la muestra en la sublimación, es mucho mayor que la cantidad de canfeno y dispersante que pueda perder durante el tratamiento térmico. Por otro lado, la diferencia de volumen es mayor tras el tratamiento térmico que tras la sublimación ΔV_2 , debido a la reducción de la hematita hierro puro.

Muestra	$\rho_0(\frac{g}{cm^3})$	% canfeno perdido	% ΔV_1	% ΔP_1	% ΔV_2	% ΔP_2
8	0,90	104,9	-4	-78	-67	-17
9	097	96,7	-7	-72	-68	-40
10	0,99	104,7	-6	-78	-63	-18
12	0,96	97,8	-13	-73	-75	-40
20	0,91	95,6	-14	-71	-64	-47

Tabla 4-1: Características físicas de las muestras.

₁ Entre el desmolde y tras la sublimación del canfeno.

₂ Entre la pieza verde y tras el tratamiento térmico.

Los datos de la tabla 4.2 fueron tomados tras realizar la reducción y sinterización de las muestras. El peso en gramos corresponde con el peso real que se midió una vez que la pieza estaba fuera del horno. El peso teórico se ha calculado supiendo que se reduce la pieza completamente. Luego, el peso final teórico debería ser igual a la cantidad de Fe inicial de la pieza que había en la hematita.

Muestra	Peso (g)	Peso teórico (g)	% Reducción
8	1,62	1,57	97,19
9	1,24	1,28	103,51
10	1,63	1,59	97,36
12	1,71	1,81	106,10
20	1,61	1,77	110,06

Tabla 4-2: Comparación entre peso real y teórico de las muestras tras el tratamiento térmico

De la tabla anterior podemos decir que las piezas sufrieron una reducción aceptable. Sin embargo, los valores que superan el 100% nos indican que hemos cometido errores durante el proceso. En primer lugar, con la adición de polvo y otros aditivos, los porcentajes que en realidad lleva la muestra no tienen porqué ser exactos. Los instrumentos de medida contienen también errores. Además, durante la manipulación las muestras han podido perder cantidades significativas que afectarían a estos cálculos e incluso verse contaminadas con otros materiales.

4.2. Viscosidad

Como se ha comentado se realizaron ensayos de viscosidad a todas las muestras antes de la adición del poliestireno. Las medidas se tomaron tras 4, 8, 12 y 24 horas de agitación para ver influencia del tiempo de agitación sobre la viscosidad. Así mismo, el viscosímetro toma medidas a diferentes revoluciones en las que podemos observar también su influencia en la viscosidad.

En las siguientes imágenes (4-1 a 4-5) se ha representado la viscosidad frente a la velocidad con la que gira el usillo (shear rate, s^{-1}) para diferentes tiempos de agitación de las muestras. Observamos una tendencia de la viscosidad a mantenerse estable a velocidades medias. Además, esta estabilidad es mayor conforme aumenta el tiempo de agitación de la mezcla. Vemos como las líneas azules, que corresponden con 4 horas de agitación son las que están más alejadas del resto y presentan valores más dispares. Esto es debido a que gracias al movimiento de cizalla que se produce durante la agitación, vencemos la fuerza atractiva que se da entre las partículas sólidas y conseguimos separarlas y con ello aumentamos la cantidad de dispersante que es capaz de absorber la partícula, con la consiguiente mejora de la estabilidad de las suspensiones.

Lo anterior nos permite clasificar el comportamiento del fluido en casi newtoniano, para las muestras que han superado las 8 horas de agitación y que tienen más del 8% de dispersante, por su tendencia a permanecer constante con la velocidad. Por el contrario, para las muestras que solo han sido agitadas durante 4 horas y para el 8% de dispersante podemos caracterizar al fluido como pseudoplástico ya que su viscosidad tiende a bajar conforme aumenta la velocidad.

Algunos de los valores de viscosidad a velocidades máximas y mínimas no han sido representados porque su factor de escala quedaba fuera del rango de validez que recomienda el fabricante del viscosímetro, entre el 10% y el 90%.

Para representar la viscosidad frente al porcentaje de dispersante de la mezcla utilizamos el modelo matemático de Bingham. El modelo representa shear stress τ (N/m^2), frente a shear rate γ (s^{-1}) proporcional a la viscosidad ($mPa \cdot s$) más yield stress τ_0 (N/m^2), de acuerdo con la expresión 4-1.

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma$$

4-1

De este modelo obtenemos la viscosidad que a continuación representamos en la curva viscosidad frente a dispersante para diferentes tiempos de agitación, figura 4-6. Comprobamos que independientemente del contenido de dispersante, la viscosidad es aún inestable para 4 horas de agitación de la mezcla. También comprobamos el carácter newtoniano del fluido cuando aumentamos las horas de molienda.

Además, en la figura 4-6 notamos la existencia de un mínimo en la viscosidad en torno al 10% de dispersante para las curvas estables. Este mínimo significaría la óptima cantidad de dispersante para una buena suspensión de las partículas.

Cabe mencionar también que, a pesar de conseguir la estabilidad, la viscosidad aumenta ligeramente cuando aumentamos el tiempo de agitación. Esto puede deberse a la interacción del medio con las cadenas libres de dispersante y a que una vez la partícula ha alcanzado su tamaño mínimo, el dispersante que no ha conseguido adherirse a ninguna partícula queda en el medio oponiéndose a la tensión cortante y por lo tanto aumentando la viscosidad.

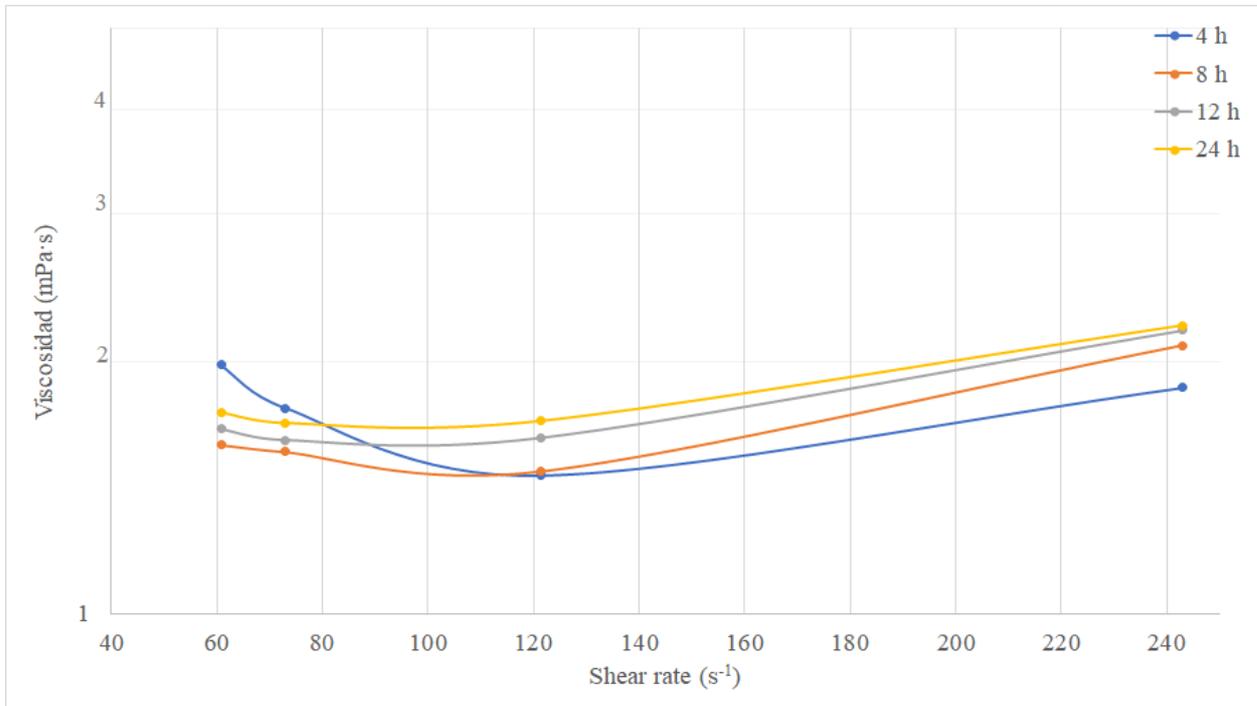


Figura 4-1: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 8% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.

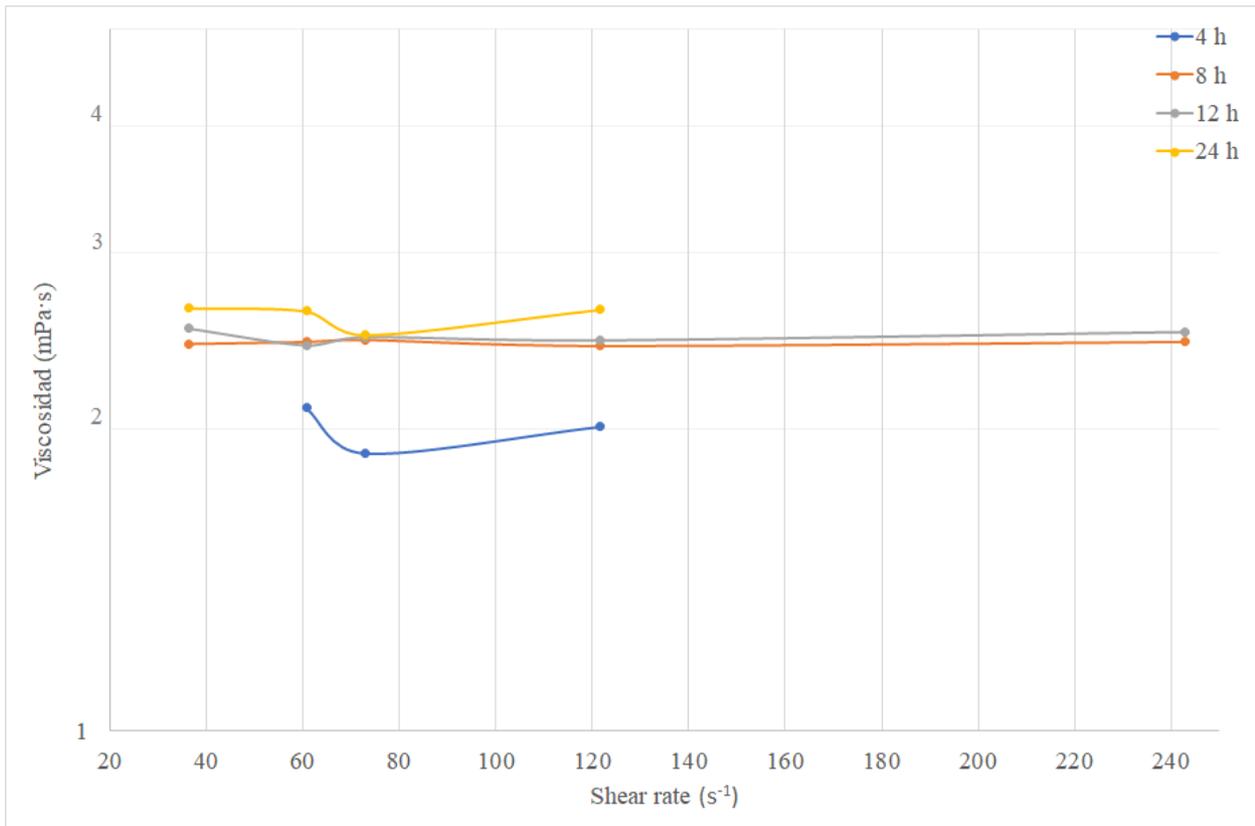


Figura 4-2: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 9% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.

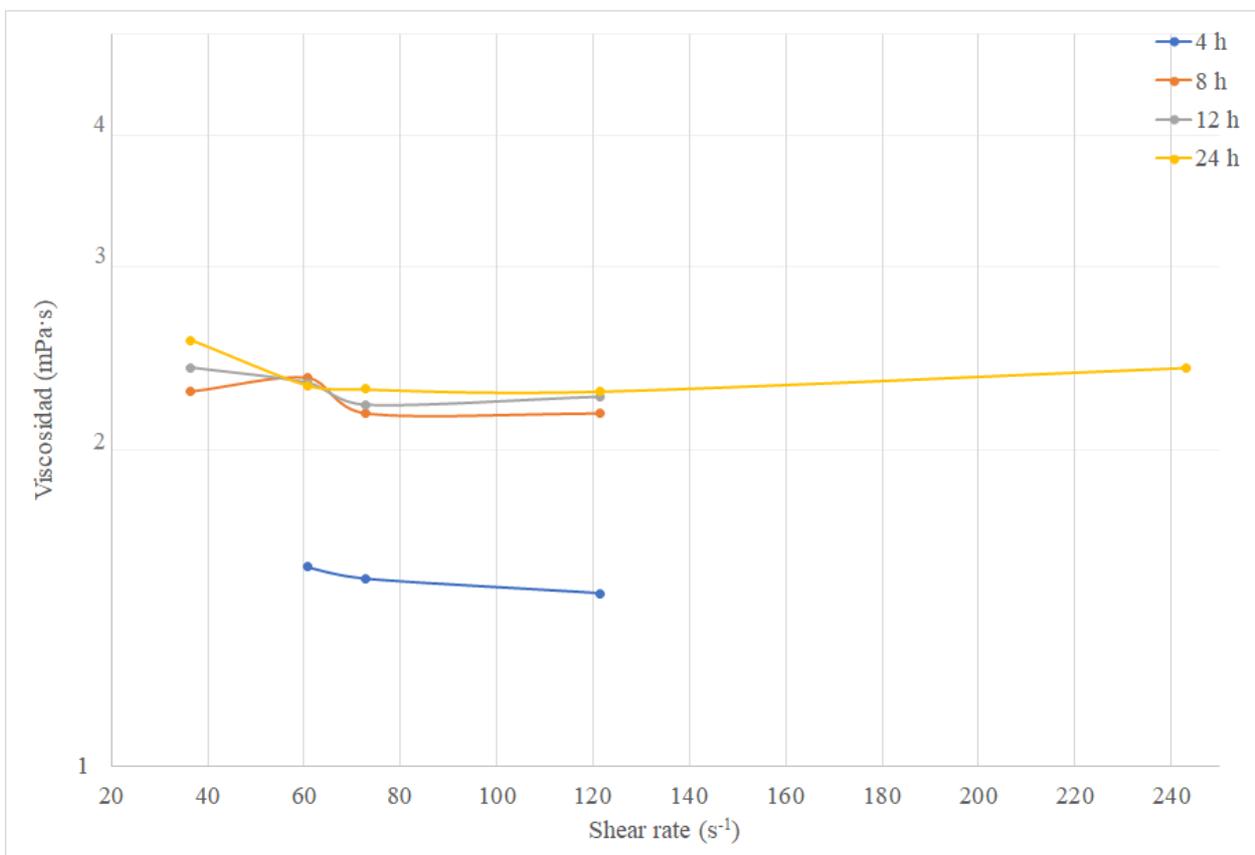


Figura 4-3: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 10% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.

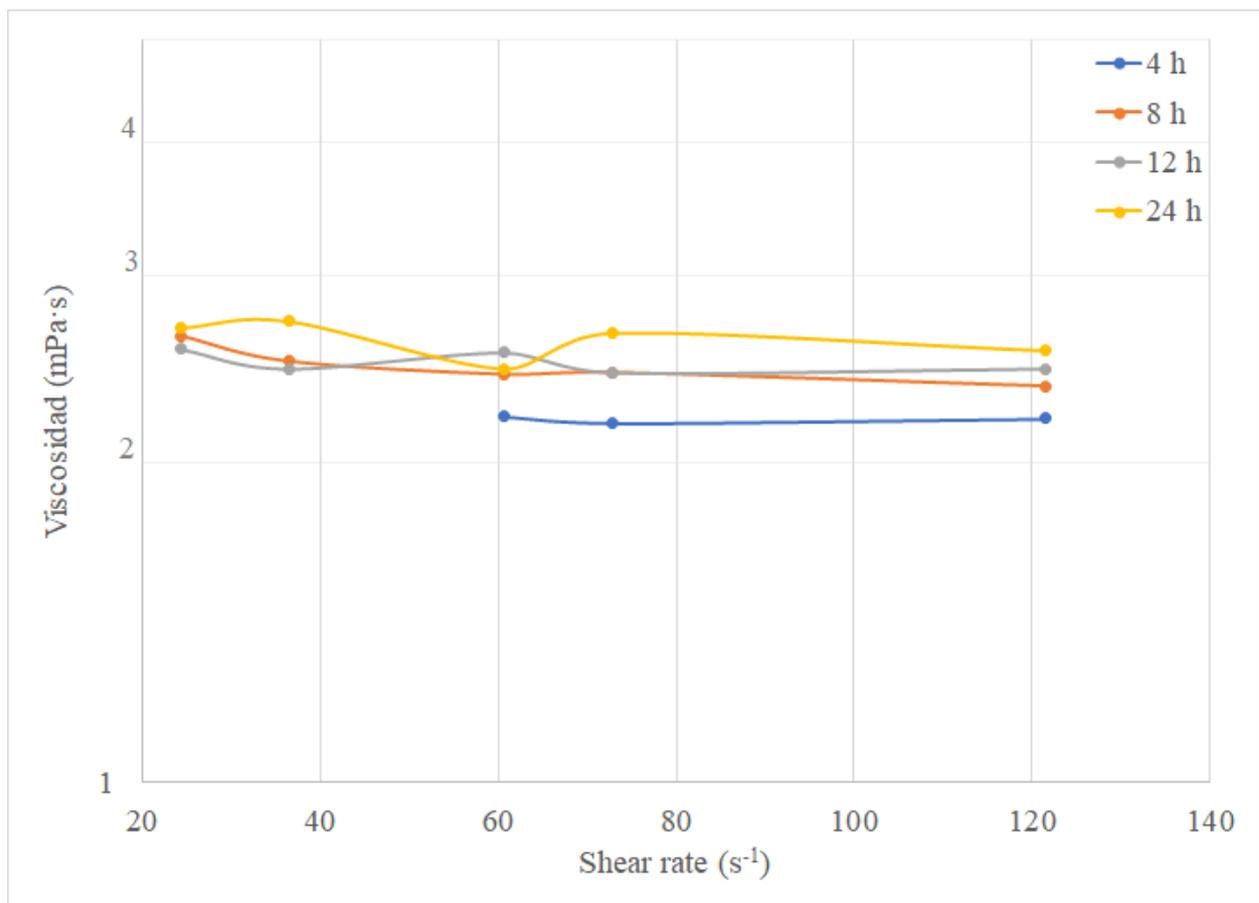


Figura 4-4: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 12% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.

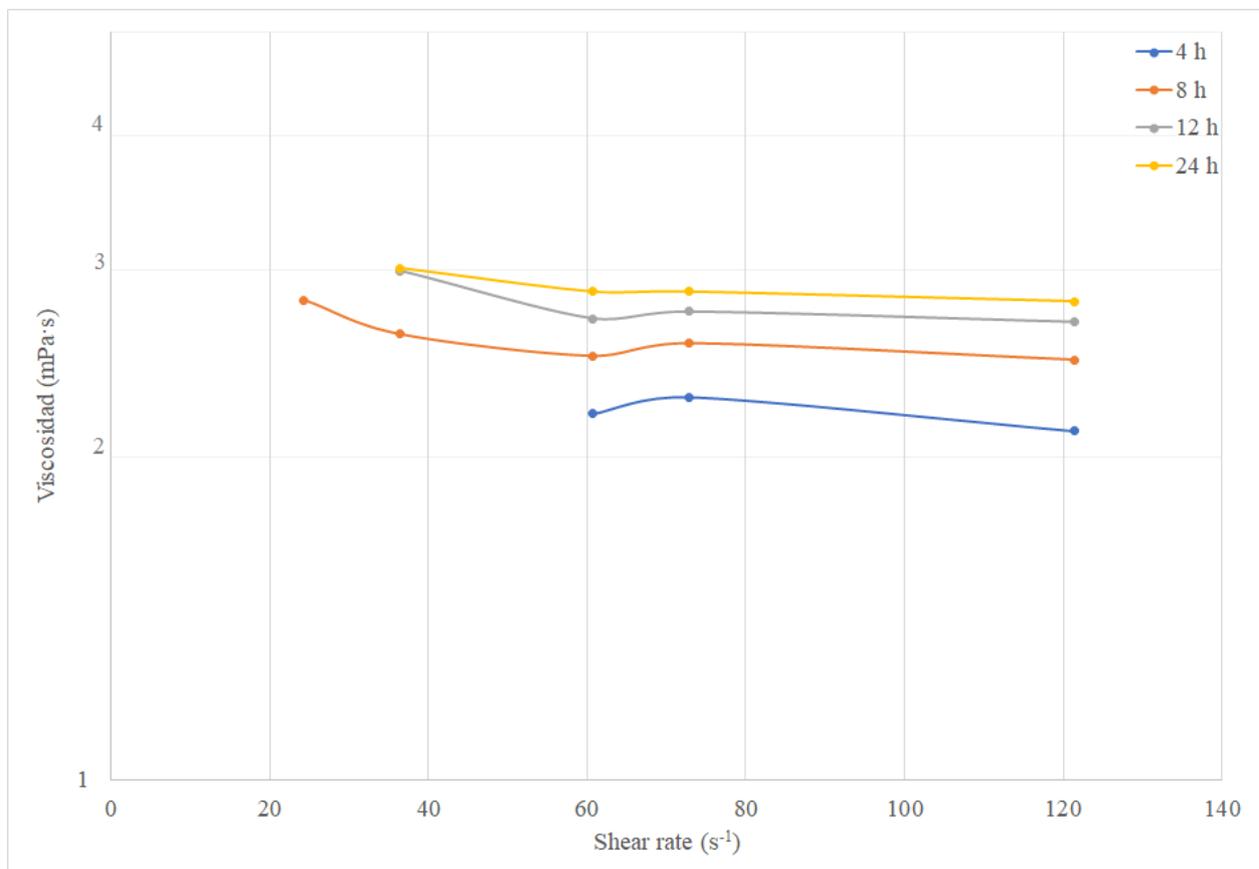


Figura 4-5: Viscosidad frente a shear rate para la muestra 20% de dispersante a diferentes tiempos de agitación.

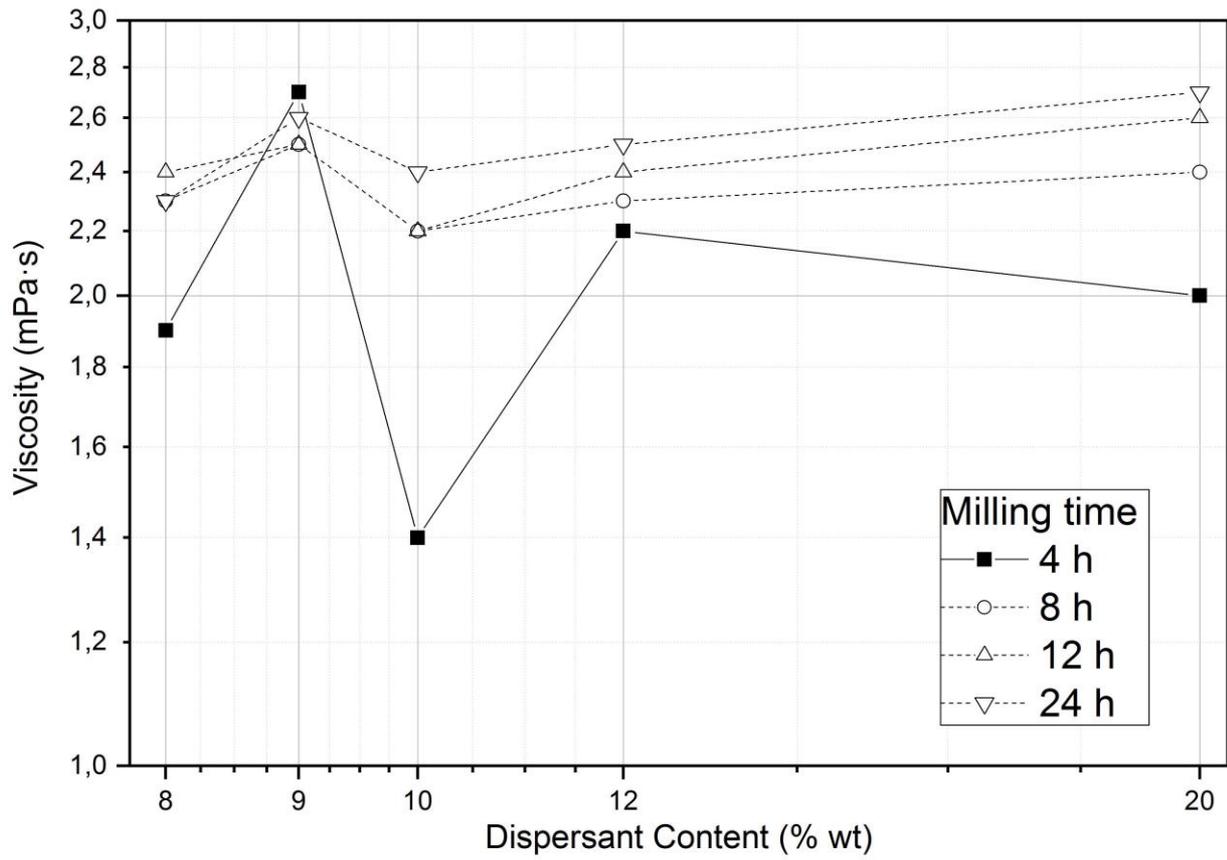


Figura 4-6: Viscosidad frente a porcentaje de dispersante para diferentes tiempos de molienda.

4.3. Curva de enfriamiento

En este apartado se incluyen las temperaturas registradas por los termopares colocados a diferente alturas de la pieza durante la solidificación direccional.

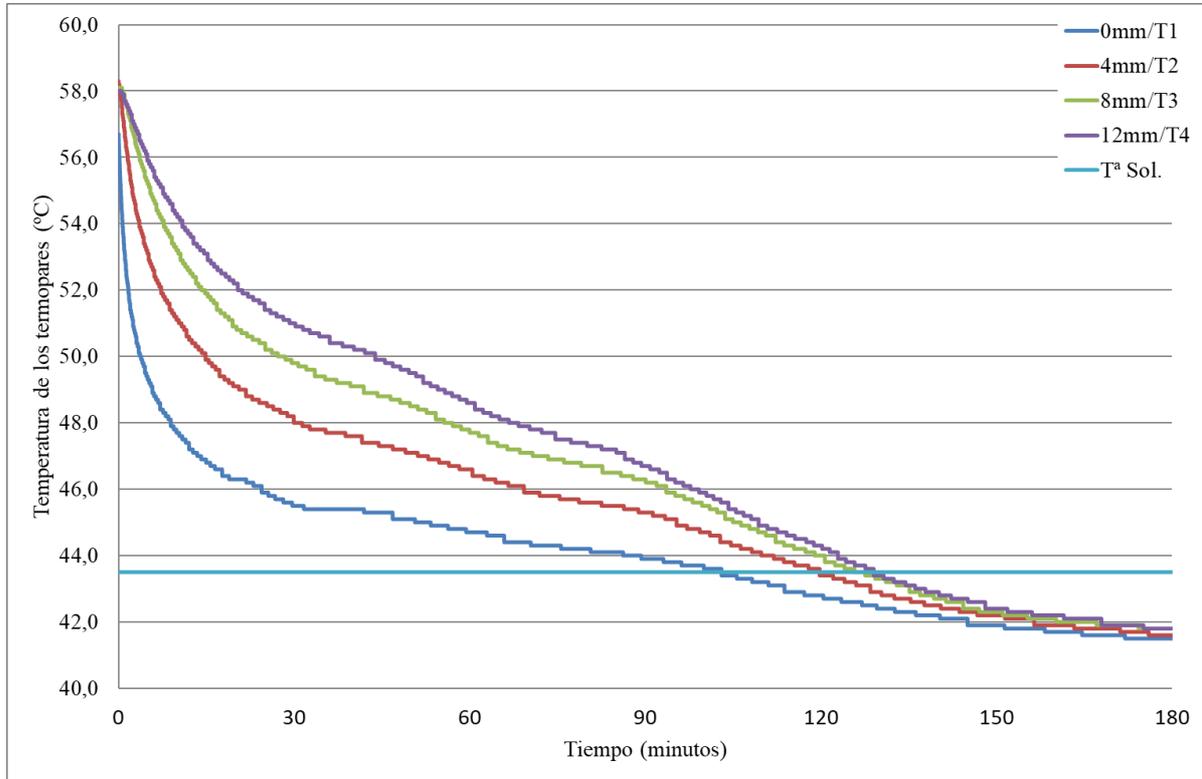


Figura 4-7: Curva de enfriamiento 60-42,5°C de la muestra 10.

Comprobamos que se produce la solidificación direccional deseada ya que las curvas no se superponen y por lo tanto cada termopar llega a la misma temperatura en un instante distinto. Podemos notar como la curva del termopar que esta en contacto con la refrigeración (0mm/T1) es la que tiene la pendiente más pronunciada. En cambio, las demás las notamos mas suaves a medida que nos alejamos de la base de la pieza.

Como no hemos cambiado la temperatura de solidificación ni el programa de la incubadora para las distintas piezas, todas las curvas tienen un parecido razonable, con lo que podríamos afirmar que la cantidad de dispersante no afecta al proceso de solidificación direccional.

En la tabla 4-3 se ha calculado la pendiente de estas curvas como la diferencia de temperatura desde el inicio hasta el punto de solidificación del canfeno (43,5°C), dividido entre el tiempo que tarda en alcanzar dicha temperatura. No hay que olvidar que además de la refrigeración de la base, la temperatura de la incubadora fue disminuyendo 5°C cada media hora, hecho que también puede influir en las velocidades de solidificación.

Altura (mm)	Muestras				
	8	9	10	12	20
12	0,11	0,14	0,11	0,12	0,12
8	0,12	0,15	0,12	0,13	0,13
4	0,13	0,16	0,13	0,14	0,13
0	0,16	0,27	0,14	0,18	0,15

Tabla 4-3: Velocidad media de enfriamiento (°C/min) de las muestras en función de la altura de los termopares

respecto de la base (mm).

4.4. Micrografías

En las siguientes figuras (4-8 a 4-12) se han colocado las micrografías de las muestras fabricadas. En todas podemos observar la direccionalidad vertical de los poros. Se observa la estructura dendrítica equiaxial que obtenemos al imponer el gradiente térmico cercano a la temperatura de solidificación del canfeno ($43,5^{\circ}\text{C}$). Además notamos como los poros aumentan de tamaño conforme nos alejamos de la base de la pieza, es decir cuando el gradiente térmico disminuye y la solidificación se vuelve más lenta. También podemos apreciar una alta porosidad y paredes delgadas, debido a que hemos usado un 5% de polvo.

Las fotografías tomadas en el microscopio coinciden con las alturas a las que se colocaron los termopares de 0 a 12 mm desde la base de la muestra. De esta forma en las siguientes imágenes podemos ver como han crecido los poros y podemos relacionarlos con una altura y con una curva de solidificación. La escala que se incluyen en las fotografías es de $50\ \mu\text{m}$, siendo el aumento para la altura de 0 mm de 20x y para el resto de 10x.

Por otro lado, se puede ver que las piezas no se redujeron completamente. Esto puede deberse a el tamaño de poro fuera tan pequeño que el gas no consiguiera entrar hasta el centro de la pieza y por ello observamos solo la reducción en la parte más externa.

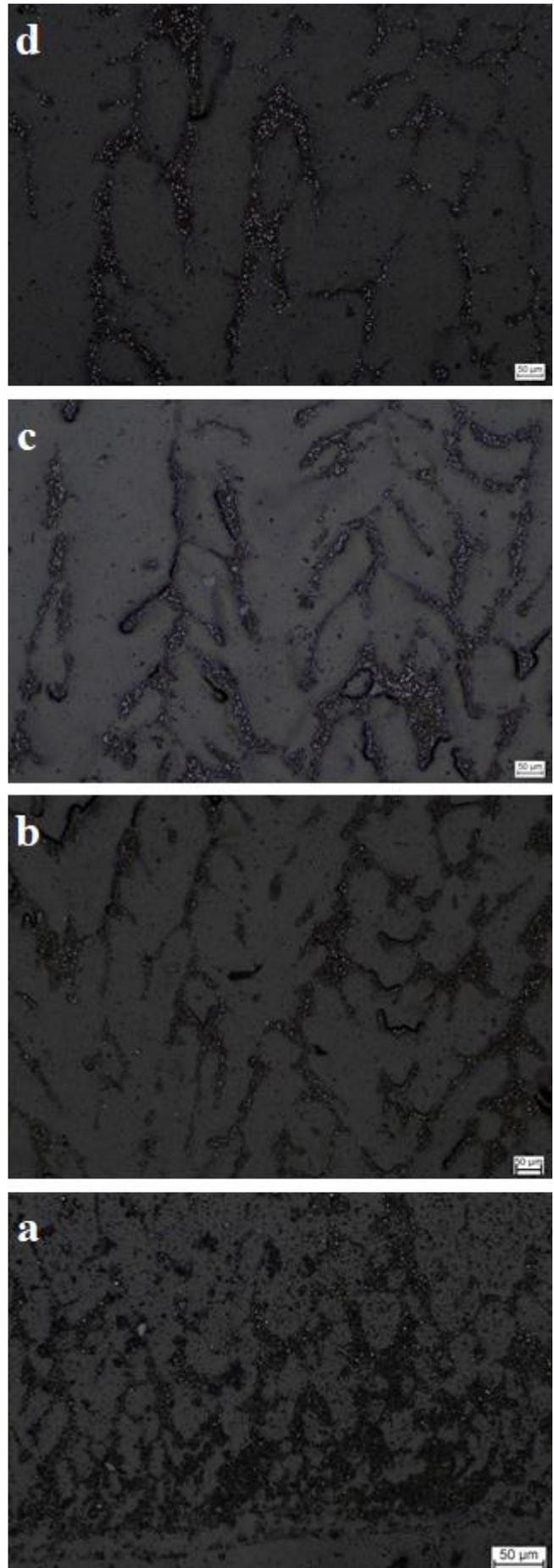


Figura 4-8: Micrografías de la muestra con un 8% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50 μ m.

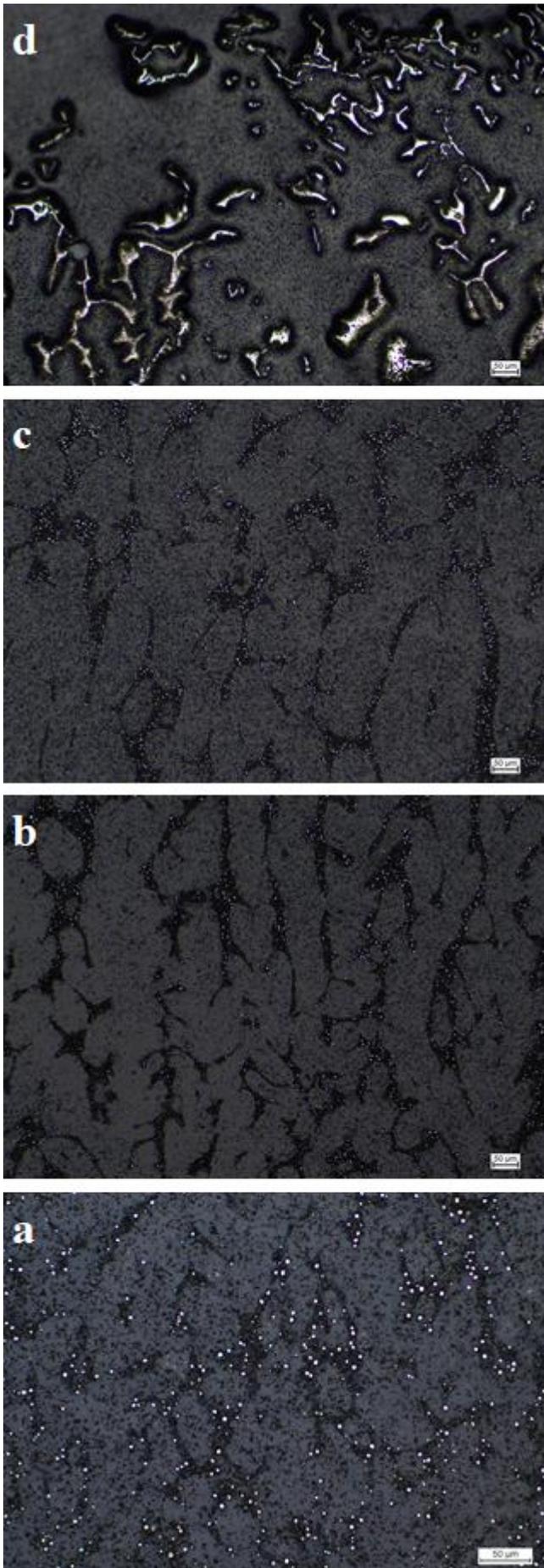


Figura 4-9: Micrografías de la muestra con un 9% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50 μ m.

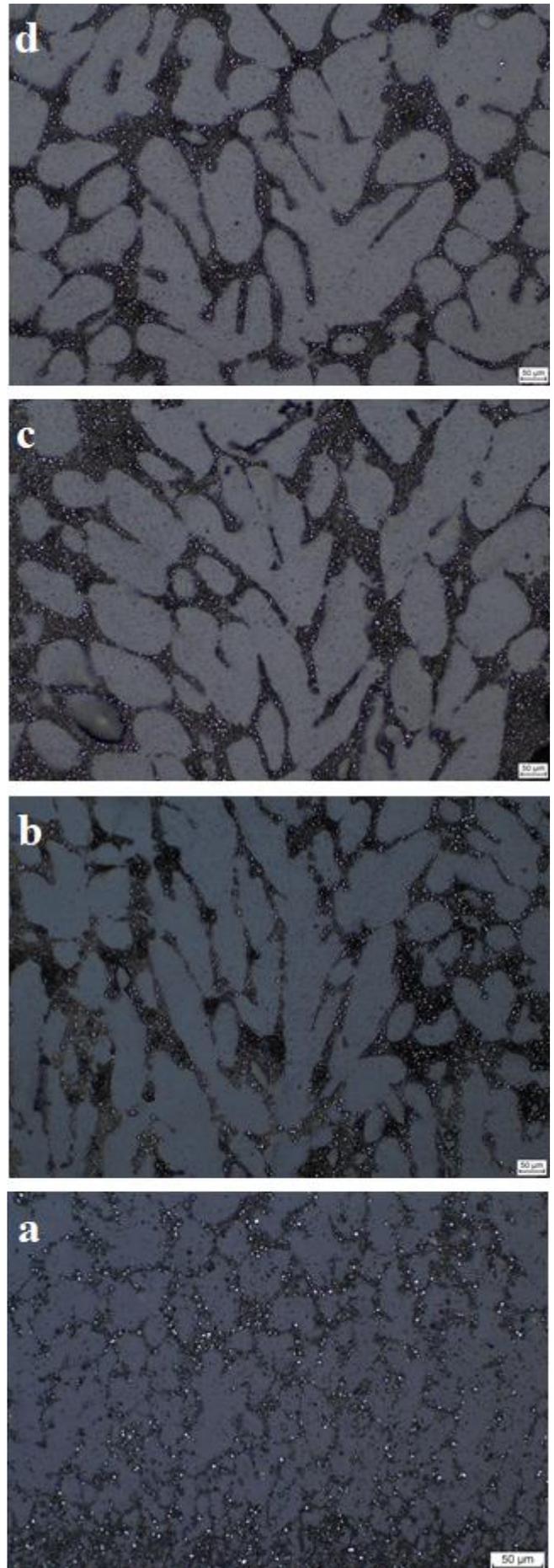


Figura 4-10: Micrografías de la muestra con un 10% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50 μ m.

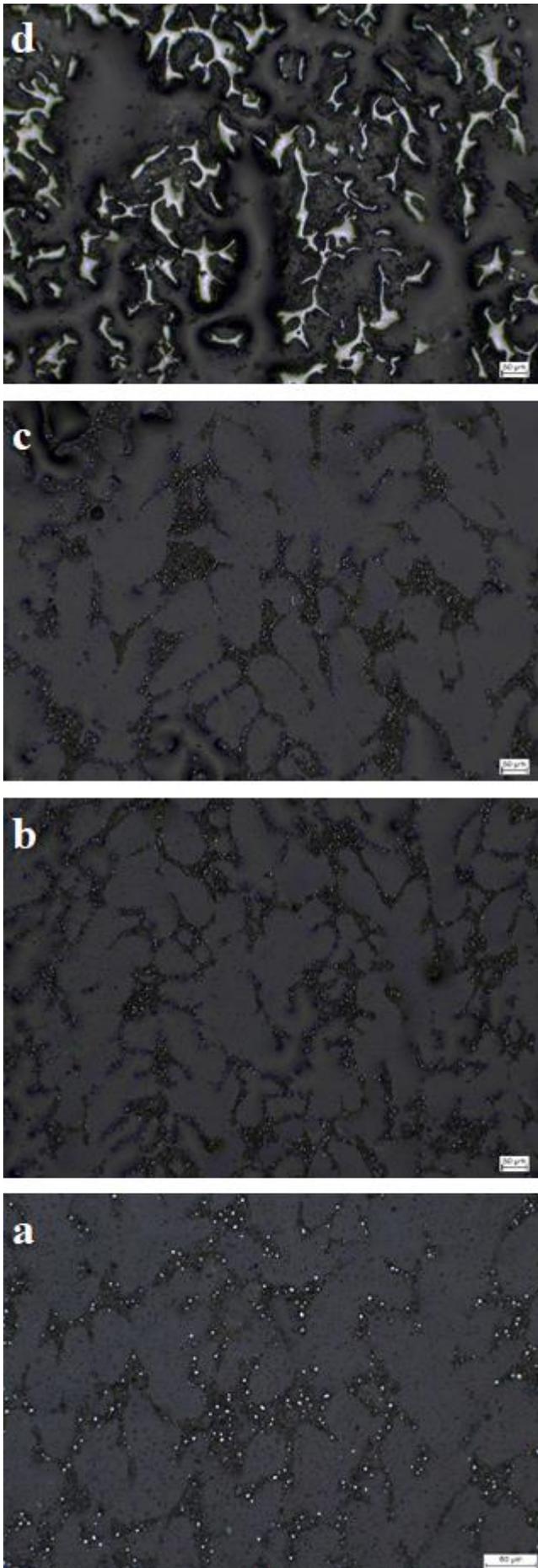


Figura 4-11: Micrografías de la muestra con un 12% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50 μ m.

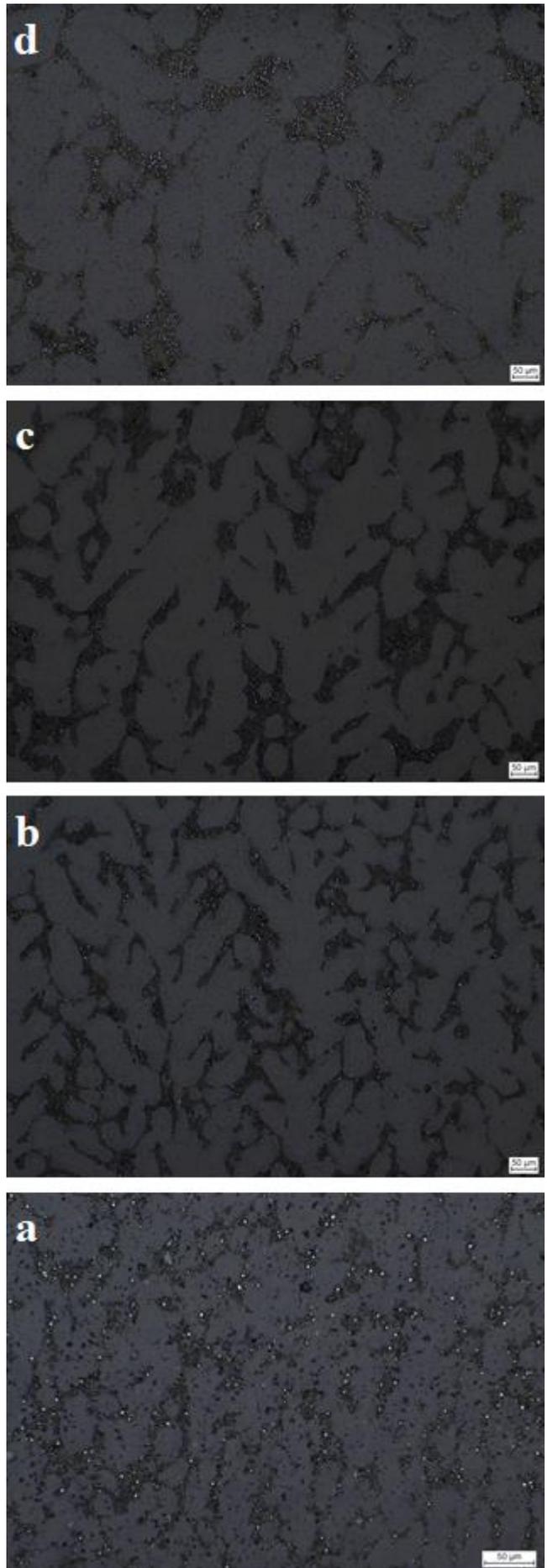


Figura 4-12: Micrografías de la muestra con un 20% de dispersante en función de la altura: a) 0 mm, b) 4 mm, c) 8 mm, y d) 12 mm. Las micromarcas corresponden a 50 μ m.

4.5. Tamaño de poro

Como se ha comentado se utilizó el software ImagePro para calcular el tamaño de poro de las muestras. Las microfografías anteriores fueron procesadas con dicho programa y se obtuvieron los valores de la siguiente tabla 4-4. En principio, al usar la misma cantidad de polvo y de café y la misma temperatura de solidificación para la fabricación de todas las muestras esperamos que todas tengan un tamaño de poro similar. Atendiendo en mayor parte a las alturas de 4 y 8 mm y, teniendo en cuenta la desviación típica y el error que podemos estar cometiendo con la aproximación por el método de las esferas que usa el programa utilizado, podemos afirmar que las muestras presentan los tamaños de poro similares.

Altura (mm)	Muestras				
	8	9	10	12	20
12	85 (45)	148 (53)	75 (32)	111 (63)	87 (32)
8	70 (40)	85 (31)	65 (28)	71 (34)	64 (20)
4	47 (29)	47 (21)	43 (23)	52 (25)	41 (20)
0	13 (8)	28 (12)	12 (6)	33 (16)	17 (9)

Tabla 4-4: Tamaño medio de poros (μm) de las muestras fabricadas en función de la altura inicial respecto a la base (mm).

En la figura 4-13 se puede observar como la disminución de la velocidad media de enfriamiento corresponde a un incremento en el tamaño medio de poro para cada muestra. Además, las curvas que corresponden a las menores viscosidades encontradas parecen presentar un menor tamaño de poros. Esto puede deberse a la variación del factor de empaquetamiento que presentan las partículas en función de la cantidad de dispersante.

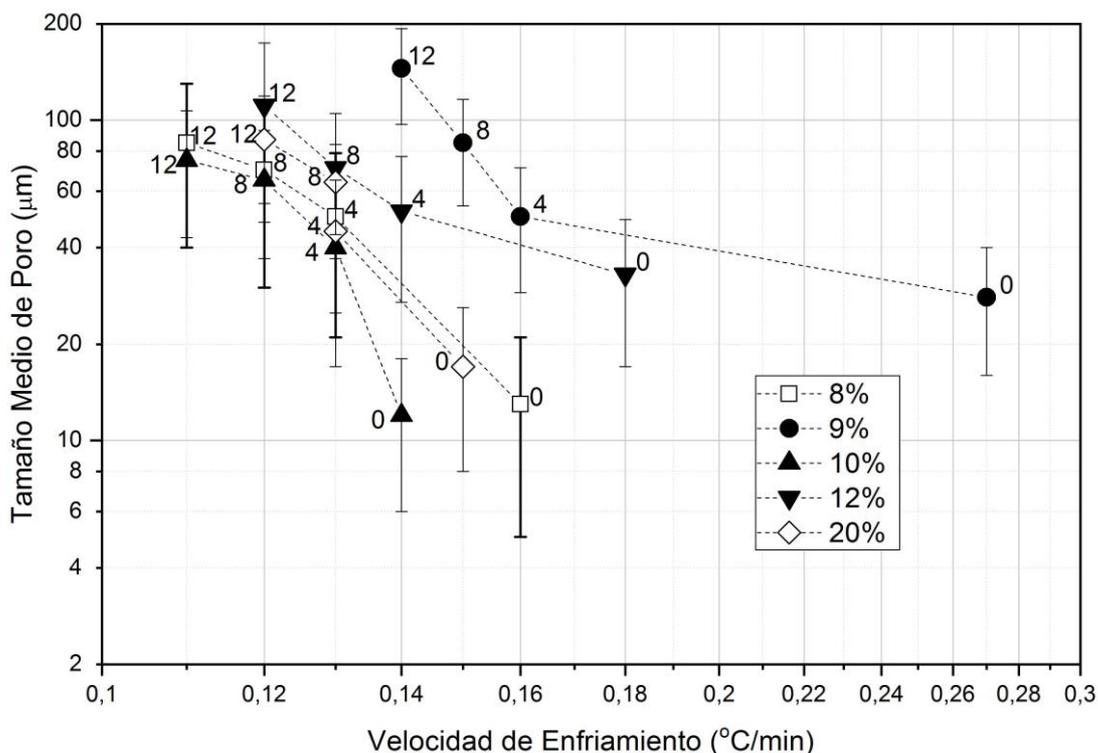


Figura 4-13: Tamaño medio de poro (μm) frente a velocidad media de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para cada muestra. Valor de la altura inicial de la muestra (mm) junto a la etiqueta.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos tras el proceso de fabricación y los ensayos queda demostrado, en primer lugar, que el método de solidificación direccional da lugar a estructuras con alta porosidad interconectada en una dirección preferente y con tamaños de poro que van desde las 10 a las 100 micras aproximadamente.

En cuanto a las proporciones de polvo nanométrico, canfeno, aglutinante y las distintas cantidades de dispersante usadas, podemos afirmar que son adecuadas para la fabricación de las muestras, pues no se observaron anomalías en las piezas resultantes. También podemos decir que obtuvimos suspensiones estables, pues no se encontró sedimentación en las muestras.

De los ensayos de viscosidad extraemos que necesitamos al menos 8 horas de agitación de la mezcla para que la viscosidad se estabilice. Pasadas esas 8 horas la viscosidad permanece constante a velocidades medias de giro del usillo.

Hemos caracterizado los fluidos en pseudoplásticos para el 8% de dispersante, por su tendencia a disminuir la viscosidad cuando aumenta la velocidad del usillo, y en casi newtoniano para el resto, pues la viscosidad permanece constante una vez que se estabiliza.

Gracias a la aplicación del modelo de Bingham hemos encontrado un mínimo para la viscosidad respecto al porcentaje de dispersante que correspondería con la cantidad óptima para obtener una suspensión estable de partículas sin exceso de orgánicos.

Se ha comprobado que el tamaño de poro aumenta conforme la velocidad de solidificación disminuye y hemos observado que el tamaño de poro parece ser menor para aquellas muestras que presentaron menores valores de viscosidad.

Por último, respecto al ciclo de sinterización y reducción, pese a que no se obtuvo una reducción completa de las muestras, resultó ser un porcentaje aceptable.

6. REFERENCIAS

- Abdullah, Muhammad, Shahid Raza Malik, Muhammad Haseeb Iqbal, Muhammad Munir Sajid, Naveed Akhtar Shad, Syed Zajif Hussain, Wasif Razzaq, and Yasir Javed. 2018. "Sedimentation and Stabilization of Nano-Fluids with Dispersant." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 554 (April): 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.030>.
- Deville. 2008. "Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues." *Advanced Engineering Materials* 10 (3): 155–69. <https://doi.org/10.1002/adem.200700270>.
- Deville, Sylvain, Eduardo Saiz, and Antoni P. Tomsia. 2007. "Ice-Templated Porous Alumina Structures." *Acta Materialia* 55 (6): 1965–74. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.003>.
- "File:FrontParticles2.Pdf - Wikipedia." n.d. Accessed July 6, 2019. <https://en.wikipedia.org/wiki/File:FrontParticles2.pdf>.
- "How to Disperse and Stabilize Pigments." n.d. Accessed July 6, 2019. <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>.
- Karimian, Hossain, and Ali Akbar Babaluo. 2006. "Effect of Polymeric Binder and Dispersant on the Stability of Colloidal Alumina Suspensions." *Iranian Polymer Journal* 15 (11): 879–89.
- Li, W L, K Lu, and J Y Walz. 2011. "Freeze Casting of Porous Materials: Review of Critical Factors in Microstructure Evolution." *International Materials Reviews* 57 (1): 37–60. <https://doi.org/10.1179/1743280411y.0000000011>.
- Scotti, Kristen L., and David C. Dunand. 2018. "Freeze Casting – A Review of Processing, Microstructure and Properties via the Open Data Repository, FreezeCasting.Net." *Progress in Materials Science* 94: 243–305. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001>.
- Sepúlveda, Ranier, Amelia A. Plunk, and David C. Dunand. 2015. "Microstructure of Fe₂O₃ Scaffolds Created by Freeze-Casting and Sintering." *Materials Letters* 142: 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.155>.
- Stefanescu, Doru Michael. 2009. *Science and Engineering of Casting Solidification*.
- Wegst, Ulrike G.K., Matthew Schechter, Amalie E. Donius, and Philipp M. Hunger. 2010. "Biomaterials by Freeze Casting." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368 (1917): 2099–2121. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0014>.