



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

FABRICACIÓN DE CERÁMICAS DE POROSIDAD ALINEADA UTILIZANDO EL PROCESO DE FREEZE-CASTING

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

NOR KIM RODOLFO KIMELEN PEDRAZA SOTO

PROFESOR GUÍA

ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

ISADORA BERLANGA MORA

AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

Trabajo financiado por los fondos pertenecientes al proyecto Fondecyt N°1200141

SANTIAGO DE CHILE

2022

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL MECÁNICO
POR: NOR KIM RODOLFO KIMELEN
PEDRAZA SOTO
FECHA: 2022
PROF. GUÍA: ALI AKBARIFAKHRABADI

FABRICACIÓN DE CERÁMICAS DE POROSIDAD ALINEADA UTILIZANDO EL PROCESO DE FREEZE-CASTING

Los materiales cerámicos de porosidad alineada tienen un nicho de aplicaciones de alto interés científico, en particular por su impacto en las tecnologías relacionadas a separación de gases (CO_2 , CO , H_2) y generación de energía con celdas de combustible, ambas utilizando sistemas de electrolito sólido (en inglés, *Solid Oxide Electrolysis/Fuel Cell* – SOEC / SOFC) en sistemas a alta temperatura (>600 °C). Este proceso tiene un alto impacto en el desarrollo tecnológico y en el mercado del llamado “Hidrógeno Verde”. El trabajo de investigación de laboratorio propuesto utiliza el *freeze-casting* junto a distintos procesos (liofilización, sinterizado) para obtener la microestructura deseada con equipos y recursos disponibles en *Advanced materials laboratory* (AMLAB) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Se propone una metodología para el proceso de manufactura del material con la esta microestructura y se estudian cuáles parámetros son los con mayor incidencia en la estructura final. Se obtienen materiales con estructuras porosas alineadas, con longitudes de onda característica (λ) entre 10-30 μm , al realizar el proceso de *freeze-casting* con una superficie fría a temperatura de -50°C y utilizando una formulación correspondiente a 37.5wt% de la perovskita LSCF (en inglés *Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite*) para la carga sólida; con una fase acuosa, formada por Agua destilada, PVA (alcohol polivinílico) como aglomerante (*binder*) y PAA (ácido poliacrílico) como dispersante (58.7 wt%, 2.8 wt% y 1.0 wt% respectivamente). Se identifica que la temperatura de sinterizado afecta en gran medida la porosidad global de las muestras, aumentando en torno al 100% la densidad real obtenida respecto a las muestras sin sinterizado. Se recomienda iterar el proceso de sinterizado con distintos tiempos para encontrar una temperatura óptima entre 950 - 1200°C a la cual se obtiene resistencia mecánica en el material final sin comprometer la microestructura obtenida.

Agradecimientos

Llegando al final de esta experiencia académica, quiero aprovechar esta oportunidad para explayarme. Más allá de los sueños de niño de querer ser astronauta o científico, ya mayor estudiar ingeniería mecánica siempre fue una de mis primeras opciones al pensar en lo que quería hacer con mi vida, y de eso la verdad no me arrepiento, en especial al acercarme al mundo laboral y darme cuenta de que puedo aportar grandes cosas desde mis conocimientos. Mi paso por la universidad fue una experiencia enriquecedora, es cierto, pero en retrospectiva al ver los altibajos, hubo muchos más bajos. Sinceramente por mucho tiempo la pasé mal, fue una experiencia difícil y no tanto desde lo académico, sino que desde lo humano: una serie de malas experiencias, situaciones una tras otra. A partir de cierto punto, mi vida con respecto a la universidad se basó más en soportar que otra cosa. ¿Estudiaría lo mismo? Mil veces sí, pero no de la misma forma. Pero ahora, con medio pie afuera, me es imposible no mirar con cierta nostalgia las buenas experiencias, recordar ese brillo en los ojos de un estudiante que llega por primera vez a vivir solo. Quiero quedarme con las personas increíbles con las que tuve el placer de interactuar, de aprender.

Agradecer a las personas que me han ayudado de alguna u otra forma a seguir adelante durante estos largos años. Quiero agradecer en primer lugar y merecidamente a la mujer más importante, mi madre Sara, quien a lo largo de toda mi vida ha dado todo de sí misma para que yo pueda ser quien soy hoy, con el esfuerzo que eso significa. Quiero agradecer por el gran sacrificio que has hecho para permitirme estar donde estoy, al criarme, cuidarme, protegerme y darme todo lo que he necesitado e incluso más, siempre desde el cariño, el amor y la comprensión. Madre, sé que lo has dado todo y tengo muy claro que realmente esto te lo debo a ti.

A Sofía, mi mejor amiga y la mejor compañera; la persona que más ha estado a mi lado tanto en tiempos buenos y felices como en los tiempos duros y complejos: tampoco sería la persona que soy hoy sin tu apoyo, sin tus consejos y sin el cariño que me has entregado todos estos años.

Cómo no, agradezco también a las amistades que he formado en este tiempo y que se han quedado a mi lado. A mis amigos de la u, que terminamos estudiando lo mismo: Benja y Awao, por estar conmigo y por soportarme en todas mis quejas. A la Alimac, que en cierto sentido me devolvió el cariño y la motivación por la carrera con su forma de ver las cosas. A la Andreita, por apoyarme(nos) junto a su familia aquí en Santiago. Ustedes también han hecho posible que hoy esté aquí.

Siento una felicidad sincera al saber que más temprano que tarde empezaré una nueva etapa en mi vida. Y con mucho optimismo.

Tabla de contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.2	ALCANCES.....	2
2	ANTECEDENTES.....	3
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	13
3.1	METODOLOGÍA.....	13
3.2	RECURSOS.....	14
3.2.1	Recursos pecuniarios.....	15
3.3	PROCESO DE LABORATORIO.....	15
3.3.1	Etapa pre-experimental.....	15
3.3.1.1	Acondicionamiento y puesta en marcha de equipos.....	15
3.3.1.2	Diseño del proceso.....	24
4	RESULTADOS.....	35
4.1	TABLA RESUMEN DE DATOS.....	35
4.2	ESTRUCTURAS OBTENIDAS.....	36
4.3	PROCESO DE MANUFACTURA.....	47
4.3.1	Formulación.....	47
4.3.2	Freeze Casting.....	49
4.3.3	Freeze Drying.....	51
4.3.4	Sinterizado.....	53
5	CONCLUSIONES.....	58
	BIBLIOGRAFÍA.....	60
	ANEXOS.....	64
	ANEXO A.....	64
	ANEXO B.....	69
	ANEXO C.....	72

Índice de tablas

Tabla 1: Ejemplo de aditivos comunes y sus efectos en la solidificación del solvente. [16]	11
Tabla 2: Valores de temperatura mínima y parámetros PID de equipo final	23
Tabla 3: Características del equipo de freeze casting desarrollado	23
Tabla 4: Valores de propiedades térmicas de los materiales para el molde	25
Tabla 5: Principales valores utilizados en las muestras.	35
Tabla 6: Valores calculados para densidad de muestras y Porosidad global (Bulk porosity)	57

Índice de ilustraciones

Figura 1: Principio de celda de electrólisis para producción de hidrógeno. [9]	4
Figura 2: Corte de sección de capas para una celda tipo CSC. [2]	4
Figura 3: Costos de producción para SOFC. [11]	5
Figura 4: Microestructura obtenida para celda tipo BSC desarrollada por NASA. [12]	6
Figura 5: Proceso general de Freeze Casting. [6]	6
Figura 6: Diagrama del comportamiento del crecimiento de cristal para distintas velocidades de propagación en una suspensión en proceso de freeze casting. [13]	7
Figura 7: Modelo de partícula única en proceso de freeze casting. [13]	8
Figura 8: Longitud de onda promedio (λ) como función de la velocidad de solidificación. Se utiliza un dispersante correspondiente a 2.0 wt% y carga sólida del 23 vol%. $R > 0.99$ [17]	10
Figura 9: Diagrama de sinterizado, se indican en inglés los principales mecanismos que permiten el proceso. (Extraído de Sintering of Ceramics, Rahaman, M. CRC Press) [20]	12
Figura 10: Equipo de liofilización (Freeze-Drying) Labconco FreeZone de 2.5 litros de sobremesa	16
Figura 11: Bomba de vacío VP2100 de 1HP con conexiones compradas.	17
Figura 12: Bomba de vacío con conexión manufacturada en taller mecánico.	17
Figura 13: Panel capacitivo de liofilizador FreeZone.	18
Figura 14: Diagrama de fase del agua, con datos obtenidos de la empresa ChemicaLogic.	19
Figura 15: Gráfico de presión en función del tiempo en cámara de vacío durante primeras pruebas del liofilizador FreeZone.	20
Figura 16: Diagrama de fase del agua en torno a su punto triple, con línea indicando los puntos P/T para las primeras pruebas del equipo.	20
Figura 17: Equipo de freeze casting en funcionamiento, incluyendo componentes mecánicos y sistema de control eléctrico.	21
Figura 18: Izq. Sistema mecánico con sensor y actuador eléctrico. Der. Sistema controlador eléctrico.	21
Figura 19: Diagrama del circuito para el control de la temperatura en superficie fría.	22

Figura 20: Primer testeo de equipo de freeze casting con carga.....	24
Figura 21: Molde plástico PVC de diámetro interno 5.2 mm y largo 12 mm.	26
Figura 22: Molde plástico armado con placa base metálica de cobre 0.5 mm.	27
Figura 23: Vial de 1.5 mL utilizado para llevar la mezcla antes de pasar al molde.	28
Figura 24: Vial de 1.5 mL en baño ultrasónico para eliminar aire de la mezcla.	28
Figura 25: Distribución de tamaño de partículas de un lote estándar de LSCF entregado por la empresa FuelCell Materials	30
Figura 26: Liofilizador FreeZone 2.5L cargado con viales.	31
Figura 27: Gráfico de sinterizado preliminar.....	32
Figura 28: Cortador de precisión de baja velocidad con disco diamantado.	33
Figura 29: Microscopio óptico compuesto modelo IM-3MET, Optika.....	34
Figura 30: Primera muestra blanco a -80°C. Corte axial sin estructura y presencia de granos. Se requiere dispersante.	37
Figura 31: Corte axial de primera muestra blanco a -80°C se aprecian porosidades propias de la irregularidad de polvos, sin estructura definida.	37
Figura 32: Segunda blanco muestra a -70°C, corte axial. Se aprecian porosidades.	38
Figura 33: Corte longitudinal de estructuras anteriores, se aprecia anisotropía longitudinal.	39
Figura 34: Corte axial muestra 8, se aprecia estructura con porosidades ordenadas laminarmente y crecimiento de cristales en estructura hexagonal.	40
Figura 35: Acercamiento a porosidades obtenidas en misma cara.	41
Figura 36: Corte longitudinal de estructura en la misma muestra, posible ver el crecimiento ramificado.....	41
Figura 37: Corte axial en la misma muestra, indica zonas con estructura porosa ordenada y zonas con crecimiento de grano.	42
Figura 38: Corte axial muestra 7 sinterizada a 1200°C. Reducción de 5.2 mm a 3.8 mm post sinterizado, se aprecia material homogéneo y vacío al centro del cilindro.	43
Figura 39: Estructuras ordenadas en pieza 16b (corte axial) con sinterizado a 900°C. Microscopio óptico con aumento de 50x. Muestra no tiene resistencia estructural.	44
Figura 40: Estructura porosa alineada corte axial en muestra 16 a	45
Figura 41: Estructura corte longitudinal muestra 16 a.....	45
Figura 42: Muestra 17b sin sinterizado, corte axial. Se aprecia movimiento de material por la herramienta de corte, posiblemente destruye estructura.	46
Figura 43: Detalle de los efectos en el material por corte y pulido.	46
Figura 44: Viales puestos en baño ultrasónico para desaireación.	49
Figura 45: Molde plástico recubierto con polvo lubricante.....	49
Figura 46: Primeras muestras en prueba de freeze casting.....	50
Figura 47: Muestras post freeze casting mantenidas en congelación.	50
Figura 48: Molde desmontado para extracción de muestra congelada.	51
Figura 49: Muestras en viales puestos en cámara de vacío a baja temperatura.....	51
Figura 50: Muestra sublimada siendo manipulada gracias al efecto del binder PVA.	52
Figura 51: Muestras en viales posterior al sublimado, a temperatura ambiente.....	52

Figura 52: Muestra sin resistencia estructural por mal efecto del binder PEG.	52
Figura 53: Diagrama de sinterizado para piezas con temperatura máxima de 900°C.	53
Figura 54: Diagrama sinterizado a 950°C para muestra incrustada en parafina.....	54
Figura 55: Muestras ordenadas antes de entrar al horno de alta temperatura.	54
Figura 56: Muestras dentro de la cámara refractaria de alta temperatura Nabertherm GmbH 30-3000 °C.....	55
Figura 57: Material sinterizado a 1200°C en horno de alta temperatura.	55
Figura 58: Muestra sinterizada dentro de vial original.	56
Figura 59: Izq. Muestra sublimada antes de ingresar a horno. Der. Muestra sinterizada a 1200°C. Se aprecia reducción de dimensiones.	56

1 Introducción

Los materiales cerámicos de alta porosidad han sido objeto de estudio en el ámbito científico por muchos años, dado que sirven como base en una gran variedad de componentes y se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. En un inicio, el desarrollo de estos materiales y los procesos de manufactura relacionados estaban enfocados en usos principalmente biomédicos [1] o bien en difusión y filtrado de gases. Sin embargo, en los últimos años ha existido avance en las tecnologías relacionadas a la generación y utilización de energías renovables, en particular con respecto al llamado “hidrógeno verde”. [2]

Un ejemplo de lo anterior es la electrólisis de alta temperatura HTE (por las siglas en inglés de *High-Temperature electrolysis*), el cual es un proceso de producción de hidrógeno a partir de agua, utilizando la tecnología de celdas de combustible de electrolito sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) pero en sentido inverso, formando una celda de electrólisis a alta temperatura (*Solid Oxide Electrolysis Cell*, SOEC). Estas celdas tienen el potencial de ser utilizadas para la generación de distintos gases dependiendo del flujo de entrada y el electrolito utilizado, siendo también posible extraer monóxido y dióxido de carbono [3]. Además, esta tecnología permite aumentar la eficiencia global del proceso de producción y consumo de hidrógeno, al aprovechar distintos subproductos de energía inherentes a una central térmica de generación eléctrica. En ciertos estudios, se ofrece una eficiencia de conversión eléctrica en torno al 85% del LHV (*low heat value*), obteniendo eficiencias un 25% mayores a los sistemas tradicionales. [4]

En estos componentes se requiere una alta difusión gaseosa, razón por la que se buscan microestructuras con altas porosidades. A la vez, los materiales se someten a un ambiente de alta corrosión, por lo que cierta estabilidad electroquímica también es necesaria. La forma de obtención de las porosidades por métodos convencionales (como por ejemplo utilizando suspensiones pirolizables) suele ser aleatoria, lo que trae como consecuencia ciertas ineficiencias como pueden ser poros no conectados o alta resistencia al flujo por la estructura final.

La optimización de los materiales existentes y componentes utilizados en una celda electrolítica y la innovación relacionada a estos es un punto crítico en el desarrollo de esta tecnología. En particular, cuando se habla de producción de hidrógeno o separación de gases, los materiales son clave para alcanzar los rendimientos y tiempos de vida necesarios que sean compatibles con las necesidades de las áreas de aplicación: producción de gas a gran escala para la industria (almacenamiento y distribución) o sistemas de almacenamiento y producción paralela de energía principalmente en sistemas de energías renovables [2].

Los materiales cerámicos de porosidad alineada tienen un gran impacto en la eficiencia de los procesos de generación, es por lo anterior que se estudia con gran interés el *Freeze-Casting*, debido a que este proceso genera una microestructura anisotrópica

conveniente, con porosidades alineadas a la dirección del crecimiento dendrítico. Además, tiene la particularidad de ofrecer control sobre el tamaño de poros, densidad y morfología general del material final [5].

Este proceso de manufactura de materiales cerámicos posee una gran variedad de nombres en la literatura tanto en inglés (*Freeze-Casting, Ice-Casting, Ice-Templating, Freeze gelation, cristal-templating, frozen solvent templating, etc.*) [6] como en sus múltiples traducciones al español (templado por hielo, fundición por congelación rápida, colado por congelación, templado por congelación, entre otros.) [1]. Se utiliza el nombre más comúnmente utilizado en inglés debido a la poca consistencia en la literatura encontrada respecto a este proceso en español.

1.1 Objetivos

- Objetivo General:

Obtener y estudiar microestructuras porosas anisotrópicas a partir de polvos cerámicos comerciales utilizando el método de *Freeze-Casting*.

- Objetivos Específicos:

1. Síntesis de una microestructura porosa alineada a partir de polvos cerámicos.
2. Analizar los cambios producidos en la microestructura empleando distintos parámetros importantes del proceso, como lo son: temperatura del proceso de congelación y composición de mezcla (*Slurry*).
3. Obtener un procedimiento replicable para la generación de una microestructura consistente.

1.2 Alcances

Teniendo en consideración que el *Freeze-Casting* es un proceso cuyos parámetros afectan de forma dependiente entre sí (velocidad de congelación, gradiente de temperatura, ancho de muestra, entre otros), para efectos del análisis experimental se aíslan ciertos parámetros que son determinados al inicio de la etapa de laboratorio, dado el funcionamiento, características y capacidades de los equipos disponibles. Se controla entonces la temperatura de la fuente fría y formulación de la mezcla (proporciones y componentes).

Dado el amplio margen para el análisis, se determinarán los parámetros con mayor efecto en la microestructura y se hará el análisis con ellos. Por lo anterior, es necesario hacer un proceso experimental (primera síntesis de muestras) que servirá para determinar los parámetros del resto del estudio al repetir e iterar el proceso. A pesar de esto, es posible de definir a priori la metodología de la investigación y el proceso de manufactura en general.

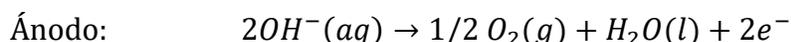
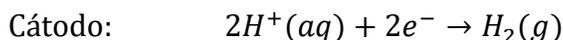
2 Antecedentes

El hidrógeno verde es un combustible con cero emisiones de carbono cuando se consume. Además, cuando la fuente energética para la producción del hidrógeno es una fuente con baja emisiones de carbono, como cualquier fuente de energía renovable, el combustible se denomina “hidrógeno verde”. En el 2018, cerca del 95 por ciento de la producción de hidrógeno mundial venía a partir de fuentes fósiles [7], en un proceso denominado “Reformado por vapor” o *Steam Methane Reforming* (SMR), en el cual hidrocarburos son descompuestos a altas temperaturas. Este es un proceso de alta potencia que, además, requiere del consumo de combustible para alcanzar las temperaturas requeridas. El hidrógeno obtenido posteriormente debe ser almacenado, comprimido y distribuido, por lo que la energía consumida excede de sobremanera la energía que es posible de extraer.

Este proceso (SMR) se describe por la siguiente ecuación global:



Una alternativa al reformado de hidrocarburos es la electrólisis del agua. La forma usual de llevar a cabo este proceso es utilizando un electrolito conductor de iones dispuesto en una celda de combustible. Existen distintas variantes de este proceso, como lo es un voltámetro de Hoffmann (que usa un electrodo de platino) o una celda con membrana de intercambio de protones (PEM). Para usar cualquiera de estas tecnologías en una aplicación industrial, se requiere una alta potencia eléctrica. Las ecuaciones que gobiernan el proceso en una celda son las siguientes:



Una celda de electrólisis tiene un grosor típico de 200-300 μm y está constituido por un electrodo para la formación de oxígeno (ánodo) y un electrodo para la formación de hidrógeno (cátodo), separados por una capa densa conductora de iones, pero impermeable al gas. En el caso de una celda de electrólisis *SOEC* (por las siglas en inglés de *Solid Oxide Electrolysis Cell*), vapor de agua es suministrado al cátodo, el cual es reducido en hidrógeno e iones O_2^- . Este último es conducido por el electrolito y eventualmente oxidado en el ánodo, formando oxígeno molecular [8]. El siguiente diagrama (Figura 1) muestra una celda de electrólisis utilizada para la producción de hidrógeno.

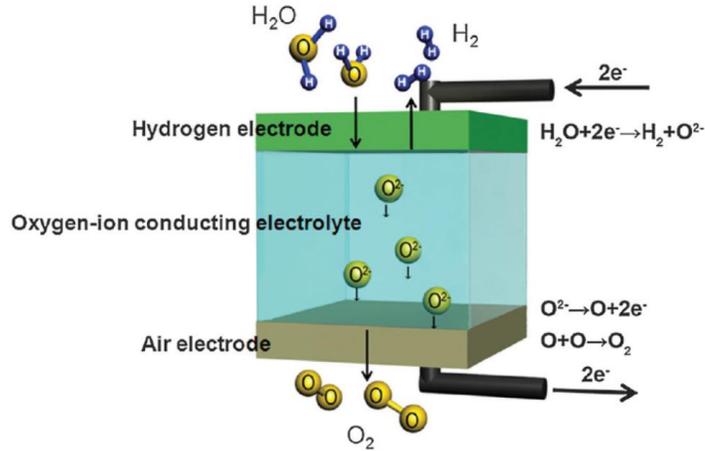


Figura 1: Principio de celda de electrólisis para producción de hidrógeno. [9]

Con respecto a las configuraciones, existen principalmente dos: celdas soportadas por electrolito (en inglés, *electrolyte supported cells*, ESC) y soportadas por cátodo (en inglés, *cathode supported cells*, CSC), los cuales se definen por el componente principal más grueso que le entrega estabilidad mecánica a la celda. Se han desarrollado también más configuraciones a medida que se innova en los procesos de manufactura, como lo es la celda soportada por ambos electrodos (en inglés, *bi-electrode supported cell*, BSC). En la Figura 2 es posible ver una imagen entregada por un microscopio electrónico para una celda arbitraria de configuración tipo CSC.

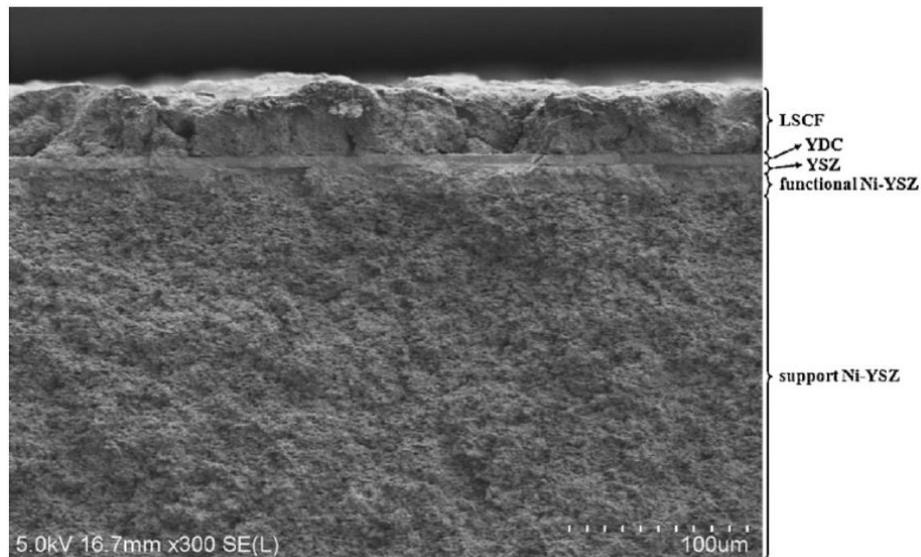


Figura 2: Corte de sección de capas para una celda tipo CSC. [2]

Las capas para ambos electrodos deben ser altamente porosas para permitir el flujo de gases hasta la interfase electrodo-electrolito (una zona de $\sim 5-10 \mu m$), denominado *triple*

phase boundary (TPB), donde principalmente ocurren las reacciones electroquímicas entre la corriente eléctrica, la fase iónica y la fase gaseosa [2].

Los materiales comúnmente utilizados para el electrodo son las perovskitas denominadas YSZs (*Yttria-Stabilized Zirconias*) y ScSZ (*Scandia-Stabilized Zirconias*), las cuales se pueden entender como soluciones sólidas cerámicas que permiten la conducción iónica. Con respecto a los electrolitos (de particular interés en este caso) se utilizan materiales compuestos de metales para la conducción eléctrica (como Ni o Sr) y cerámicas (como perovskitas o YSZs) [10].

Para obtener las microestructuras requeridas en los componentes existen diversos procesos de manufactura. Tomando el caso del proceso para electrodos de perovskitas con óxido de níquel (*Niquel oxide YSZ*, NiO-YSZ), el proceso estandarizado incluye una serie de procesos entre los cuales están el estampado, la extrusión, recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) y otros procesos sin una traducción definida al español, como *slip-casting*. En general, para una celda completa se requieren al menos tres procesos diferentes de sinterizado (proceso para la formación de un material sólido) para los electrodos y la unión con el electrolito. La capa estructural (tipo CSC o ESC) es la primera en ser manufacturada y, posteriormente, las capas siguientes son agregadas ya sea por nebulización de una mezcla (*cold/hot spraying*) o por inmersión (*dip-coating*). Considerando lo anterior, la reducción u optimización de los procesos de sinterizado disminuyen el costo total de manufactura [11]. En el siguiente gráfico se explicitan los costos totales relacionados a la manufactura de una celda de combustible.

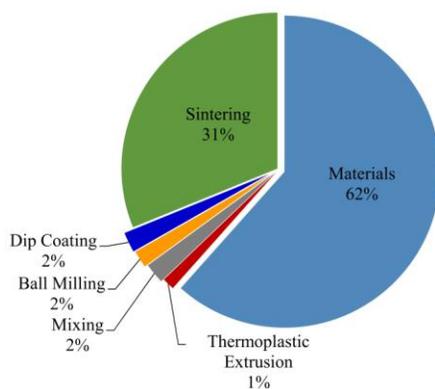


Figura 3: Costos de producción para SOFC. [11]

El estudio de costos de manufactura realizado por Soydan et al (2019) [11], se realizan optimizaciones al proceso tradicional de manufactura, en donde se obtiene finalmente que, a pesar de reducir los costos en un 9%, el rendimiento del producto final se redujo en un 24.3%, con lo cual se concluye que los procesos tradicionales no son de fácil optimización sin sacrificar el rendimiento global, en especial ante grandes volúmenes de producción.

En este contexto entra el proceso de *Freeze-Casting* o, como se puede encontrar en la literatura: *Freeze-tape casting*, *Ice templating*, *Directional freeze-drying*, *Frozen solvent templating*, entre otros. Este proceso de manufactura se ha utilizado para desarrollar conjuntos de celdas planares con densidades de potencias superiores debido al aumento en el rendimiento al tener una microestructura mejor controlada. Es el caso de una celda de combustible desarrollada por la NASA [12], la cual tiene el potencial de alcanzar densidades de potencia 5 veces superiores a la tecnología alternativa, gracias a lo que se alcanzó el umbral de 1 kW kg^{-1} . La microestructura obtenida se presenta en la Figura 4.

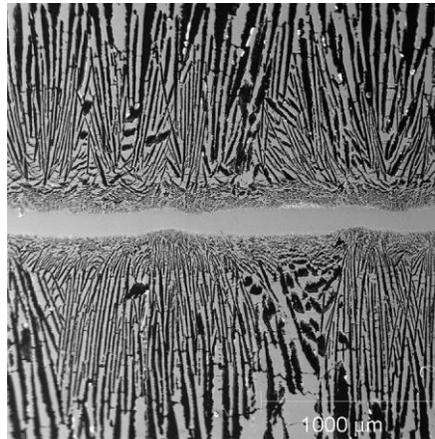


Figura 4: Microestructura obtenida para celda tipo BSC desarrollada por NASA. [12]

El proceso de *Freeze-Casting* como tal se basa en la segregación del material particulado (soluto) al existir un crecimiento de cristales por la solidificación de un solvente en una suspensión. Posterior a la solidificación completa del solvente, se realiza un proceso de sublimación, dejando una estructura porosa la cual es casi una réplica de los cristales generados. En la Figura 5 se presenta esquemáticamente el proceso para obtener el material final. A grandes rasgos, el *freeze casting* es un proceso complejo en donde diversos parámetros afectan en conjunto los resultados del material obtenido, por ejemplo: fórmula de la suspensión (naturaleza del solvente, tamaño de partículas, viscosidad), condiciones del proceso de congelación (velocidad, temperatura, gradiente) y características del material (dimensiones, configuración de muestra) [6].

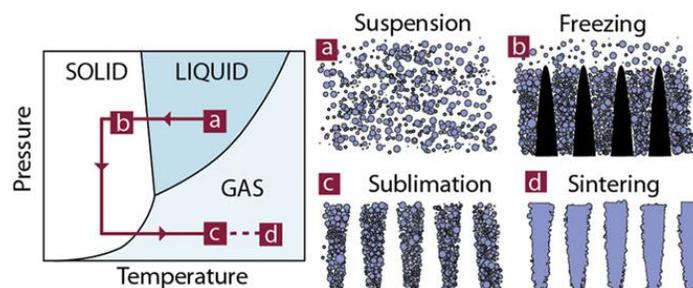


Figura 5: Proceso general de Freeze Casting. [6]

Una ventaja clave del *freeze casting* es su versatilidad con respecto tanto a su aplicación como a los resultados posibles. En primer lugar, es posible utilizarlo en una amplia variedad de materiales y con extensa gama de combinaciones de soluto-solvente, lo que lo hace una herramienta útil para trabajar en nanopartículas, nanofibras, cadenas de polímeros, cerámicas, estructuras metálicas y cualquier material o componente que pueda ser dispersado uniformemente. Por otro lado, cualquier alteración en las condiciones del proceso puede producir cambios drásticos en la estructura final obtenida, en términos de porosidad y morfología general o macroestructura. Incluso es posible direccionar las estructuras hacia configuraciones complejas (como celulares, radiales, hexagonales, etc.) al incluir procesos físicos o químicos anexos [13].

Para obtener el efecto deseado por el crecimiento del cristal de solvente, es necesario que las partículas sólidas sean expulsadas a causa de la separación de fases. Considerando esto, el control de la velocidad de crecimiento de grano toma importancia, pues con una velocidad alta (superior a una velocidad crítica v_{cr}) se obtiene un material con las partículas sólidas uniformemente distribuidas en el sistema congelado, como se puede ver en el siguiente diagrama (Figura 6) donde se comparan distintas velocidades de propagación del cristal sólido.

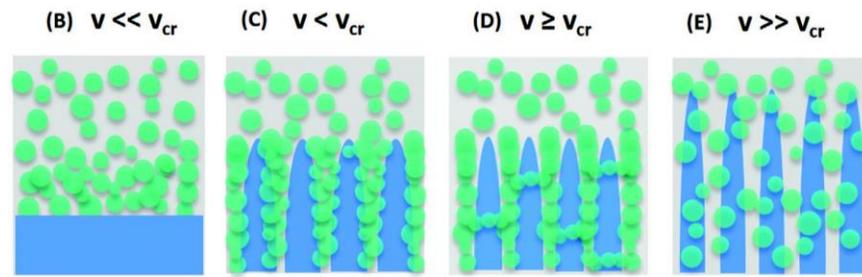


Figura 6: Diagrama del comportamiento del crecimiento de cristal para distintas velocidades de propagación en una suspensión en proceso de freeze casting. [13]

Para el estudio de las fuerzas involucradas en el proceso, es posible hacer un modelo para una única partícula, presentado en la Figura 7. En este caso, la condición para que una partícula suspendida en el solvente sea expulsada de la fase sólida durante la solidificación se relaciona con el concepto de energía libre superficial (o energía superficial) del sistema.

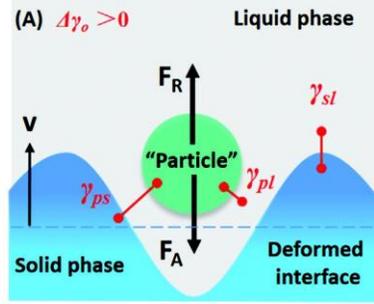


Figura 7: Modelo de partícula única en proceso de freeze casting. [13]

Utilizando la nomenclatura para cada parte de la energía superficial, se tiene que γ_{ps} , γ_{pl} y γ_{sl} corresponden a las interfaces partícula-sólido, partícula-líquido y sólido-líquido respectivamente. Así, el criterio para la expulsión de la partícula del sólido es cuando:

$$\Delta\gamma_0 = \gamma_{ps} - (\gamma_{pl} + \gamma_{sl}) > 0$$

Esto se entiende al calcular las fuerzas de repulsión (debido a las interacciones de van der Waals) y las fuerzas de atracción (causadas por el roce viscoso). Ambas fuerzas pueden escribirse como:

$$F_R = 2\pi r \Delta\gamma_0 \left(\frac{\alpha_0}{d}\right)^n$$

$$F_A = \frac{6\pi\eta v r^2}{d}$$

donde:

r : radio de partícula

v : velocidad del frente sólido

α_0 : distancia media entre moléculas en fase líquida

d : distancia entre frente sólido y partícula

η : viscosidad dinámica del solvente

n : corrección empírica para fuerzas de repulsión

Con estas mismas ecuaciones, es posible calcular la velocidad crítica del frente sólido (velocidad de crecimiento del cristal) al igualar las fuerzas en la partícula, obteniendo:

$$v_{cr} = \frac{\Delta\gamma_0 d}{3\eta r} \left(\frac{\alpha_0}{d}\right)^n$$

Sin embargo, se indica que estas ecuaciones en escenarios reales, con incertidumbre acerca del comportamiento e interacciones en las interfaces, sólo permiten calcular de forma

muy aproximada este coeficiente de proporcionalidad (velocidad crítica), debido a que no es posible hacer un buen cálculo de las distancias d y la poca certeza de los valores experimentales que se obtienen para $\Delta\gamma_0$ y n . [14]

o bien, es posible estimar la velocidad crítica con la siguiente ecuación [15]:

$$v_{cr} = \frac{\rho_l}{9\eta\rho_s} \left[-\frac{A}{2\pi D d_0} - g D d_0 (\rho_p - \rho_l) \right]$$

donde D es el diámetro de partícula, d_0 es distancia mínima entre partícula – frente de solidificación, $\rho_{p,s,l}$ es la densidad de partícula, sólido y suspensión, respectivamente. A es la constante de Hamaker y g la constante gravitacional.

Con respecto a la formulación de las suspensiones, se deben considerar tanto las características de las partículas sólidas como las características del solvente y los distintos aditivos. Con respecto a las partículas, su tamaño y morfología afecta la forma en que se ordenan las partículas entre sí al formar las acumulaciones. Por otro lado, la viscosidad, temperatura de fusión e incluso calor latente afecta la forma y velocidad de nucleación. Además, los aditivos pueden tener efectos en la tensión superficial y en el comportamiento de la generación de cristales, afectando el balance de fuerzas en el proceso. En ese sentido, las porosidades finales se ven en gran medida afectadas por las interacciones mecánicas y químicas de la solución/suspensión en general y entre sus componentes.

Por ejemplo, los cuatro principales solventes utilizados en las formulaciones son: agua, canfeno, canfor-naftaleno y el terbutamol (*tert-butyl alcohol*, TBA), los cuales tienen distintas morfologías al formar cristales por solidificación (laminar, celular, dendrítico y prismático respectivamente). La estructura final puede ser controlada aún más al usar aditivos en forma de alcoholes o sales los cuales afectan la cristalización del solvente utilizado.

Varios parámetros son utilizados para estudiar la estructura final obtenida. Una forma directa de obtener un parámetro para el estudio de la porosidad final del material es calcular la diferencia entre la densidad teórica (ρ_{th}) y la densidad del componente obtenido (ρ_x), de acuerdo a:

$$P = (\rho_{th} - \rho_x) / \rho_{th} \times 100\%$$

donde P se denomina *bulk porosity* y sirve como un indicador general de la porosidad sin considerar la estructura del material [16].

Una de las mediciones más útiles es la longitud de onda característica (λ) de las porosidades finales del material. Este parámetro corresponde al grosor promedio de una pared cerámica sumado al promedio de los diámetros de los macroporos adyacentes [17]. Como ya se ha explicado, la cinética del proceso de solidificación afecta directamente en la microestructura. En particular, se ha demostrado que la longitud λ tiene una relación

potencial con la velocidad de solidificación (v), de la forma $\lambda \propto v^{-n}$ al menos para suspensiones con un único tipo de partícula sólida.

En el estudio de laboratorio realizado por Lichtner et al (2013) se obtiene el comportamiento anteriormente descrito para una mezcla de LSM-YSZ (*Lanthanum strontium manganite and yttria-stabilized zirconia*) en agua desmineralizada y *ammonium polymethacrylate* como dispersante. En este caso, para la ecuación $\lambda = Av^{-n}$ se obtienen los parámetros $A = 4034$ y $n = 1,5$, tal como se muestra en la Figura 8.

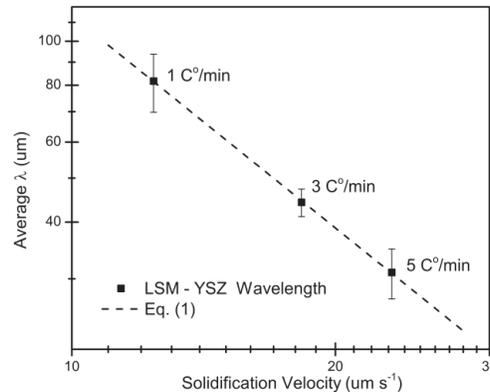


Figura 8: Longitud de onda promedio (λ) como función de la velocidad de solidificación. Se utiliza un dispersante correspondiente a 2.0 wt% y carga sólida del 23 vol%. $R > 0.99$ [17]

Para la formulación de la mezcla, es importante considerar la estabilidad química. En ese sentido, se tiene que altos pH conducen a una desestabilización coloidal, por lo que en general se sugiere mantener el pH neutro en las distintas etapas del proceso. Por otra parte, es necesario comprender el objetivo del material final dado que existen proporciones óptimas para, por ejemplo, obtener un alto rendimiento eléctrico en una celda de combustible. En el caso de mezclas y estructuras de LSM-YSZ, se tiene que el ratio de 40:60 vol% es una proporción efectiva para un alto rendimiento electro-químico [17].

El proceso de preparación incluye la mezcla de los polvos cerámicos en la proporción definida, con la molienda para alcanzar las dimensiones requeridas y posteriormente la formación de la suspensión cerámica (*slurry*) al incluir el solvente y los aditivos. En el caso de BNT-6BT, el proceso para llegar hasta la mezcla final antes del *freeze casting* corresponde a [18]:

- Mezcla de los polvos principales por molino de bolas (*ball-milling*) a 350 rpm por 4 horas con etanol
- Calcinación por 3 horas a 900°C
- Rompimiento de aglomeraciones en molino por 4 horas
- Compresión de polvos a 50 MPa
- Sinterizado a 1100°C para obtener el material de alta densidad

- Mezcla por molino de bolas entre BNT-6BT y TBA al 35:65 vol% respectivamente, con adición de agua desmineralizada (4.0 wt%) y PVB (1.2 wt%), a 150 rpm por 2 horas

En el mismo estudio, se indica el procedimiento para el *freeze-casting*, indicando que se realiza la solidificación a -78°C utilizando hielo seco con una base de cobre. El proceso de sublimación se realiza en un equipo de liofilización a -50°C . El sinterizado final se realiza a 1290°C por 2 horas [19].

Cuando se utiliza agua como solvente, se indica que el rango de temperaturas para obtener una microestructura porosa alineada al realizar el *freeze-casting* oscila entre los -18 a los -196°C [15] dependiendo de las características del *slurry*. La diferencia de temperaturas establece el gradiente de temperaturas y, por consiguiente, la velocidad de crecimiento de los cristales. Sin embargo, es necesario considerar la formulación de la mezcla ya que efectos como la viscosidad, saturación (o carga sólida), afecta directamente a las temperaturas de fusión y sublimación del solvente, además de la estructura final.

Con respecto a los aditivos, su inclusión se realiza con el fin de actuar como aglomerante o pegamento (*binder*) de los polvos, crucial para mantener una estructura estable tras el *freeze-drying*. Los *binder* más comúnmente utilizados son el PVA y PVB (usualmente en una proporción de 0.1-1 vol%). Otro objetivo es el de modificar la morfología final del material. Los aditivos comúnmente utilizados y los efectos obtenidos al ser utilizados con ciertos solventes se indican en la siguiente tabla (Tabla 1):

Tabla 1: Ejemplo de aditivos comunes y sus efectos en la solidificación del solvente. [16]

Aditivo	Solvente	Efecto
Etanol	Agua	Cambio en dimensiones y espaciado del cristal
Gelatina	Agua	Suprime crecimiento dendrítico, reduce tamaño de cristal
Glicerol	Agua	Reducción en tamaño de cristal
PVA	Agua	Reducción en tamaño de cristal
Cloruro de Sodio	Agua	Cambio en morfología del cristal
Sacarosa	Agua	Suprime crecimiento dendrítico
Acetato de circonio	Agua	Genera un facetado en los cristales

El tratamiento térmico en el que un polvo o material poroso, el cual ya posee la forma o estructura deseada, es convertido en un material sólido útil se denomina *sinterizado*. El sinterizado se obtiene al calentar la masa de partículas a una temperatura en el rango de entre el 50% y 80% de la temperatura de fusión. Los polvos (o el material) no se funde, sino que las partículas se unen en un proceso de densificación que ocurre por la difusión atómica en estado sólido. Este tipo de sinterizado se denomina sinterizado de estado sólido (*solid-state sintering*). [20]

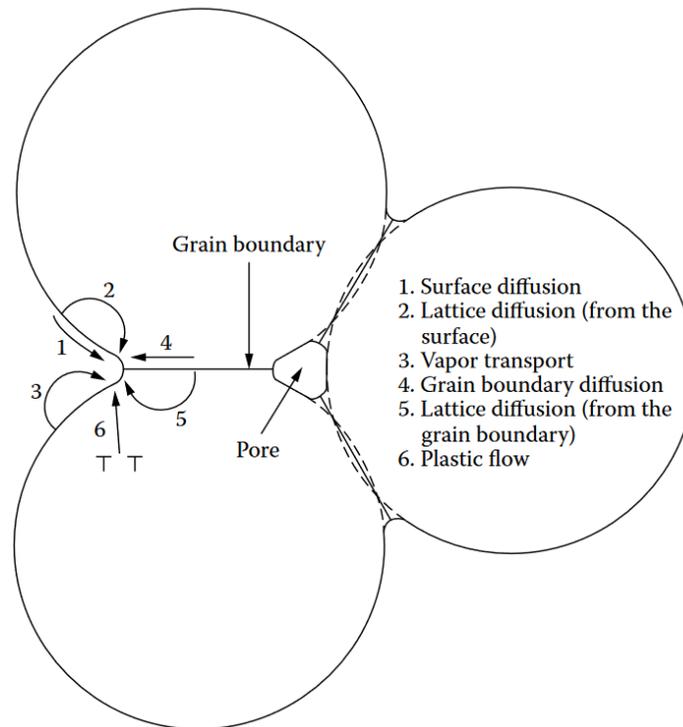


FIGURE 2.1 Six distinct mechanisms can contribute to the sintering of a consolidated mass of crystalline particles: (1) surface diffusion, (2) lattice diffusion from the surface, (3) vapor transport, (4) grain boundary diffusion, (5) lattice diffusion from the grain boundary, and (6) plastic flow. Only mechanisms 4–6 lead to densification, but all cause the necks to grow and so influence the rate of densification.

Figura 9: Diagrama de sinterizado, se indican en inglés los principales mecanismos que permiten el proceso. (Extraído de Sintering of Ceramics, Rahaman, M. CRC Press) [20]

Para este trabajo se tienen a disposición los equipos y recursos tanto del laboratorio de materiales avanzados de la Universidad de Chile (Amlab), como del laboratorio de Ingeniería Química y Biotecnología, para realizar las calibraciones pertinentes de los equipos, ensayos con mezclas y procesos anteriormente detallados, con el objetivo de determinar el proceso de manufactura con el cual se obtiene el material cerámico deseado.

3 Materiales y métodos

3.1 Metodología

Antes del proceso de laboratorio se determinarán parámetros del proceso relacionados a los alcances: variación en las formulaciones de *slurry*, rangos de temperatura, velocidades de congelación deseados, entre otros. Para la obtención de estos parámetros y la definición de aquellos dependientes a éstos, es necesario hacer cálculos que dependen de las características de los equipos disponibles. Por lo anterior, se realizan testeos de potencias y niveles de control (ejemplo: control temperatura y presión) en los equipos a utilizar, en particular con respecto a los equipos de *freeze casting* y de liofilización (en inglés, *freeze drying*).

El proceso de laboratorio inicia con la formulación de las mezclas a estudiar. La parte crucial de la formulación consiste en obtener una receta replicable, con los materiales, solventes y aditivos no sólo identificados, sino precisamente medidos en proporción volumétrica o másica, según corresponda. Además, es necesario estandarizar los procesos de molienda y mezcla de acuerdo con los equipos disponibles, entiéndase: tiempos, potencias, velocidades. Todo lo anterior con el fin de obtener un material inicial (*slurry*) de características físicas y químicas consistentes, vale decir: tamaño de grano, densidad, proporción entre componentes, viscosidad, etc. Esto se realizará por medio de análisis rápidos sobre estas propiedades utilizando balanzas, aforos y granulometría de los polvos obtenidos.

Posteriormente se realizará la preparación de muestras de acuerdo con ciertas características (como dimensión, peso, etc.) las cuales serán determinadas de forma arbitraria considerando las capacidades y características de los equipos disponibles: equipo de *freeze casting*, liofilización, sinterizado, entre otros.

Con las muestras debidamente catalogadas, comienza el proceso de manufactura utilizando los parámetros anteriormente definidos, es decir:

- Solidificación de la muestra en el equipo de *freeze casting*
- Sublimación del solvente en el equipo de liofilización
- Sinterizado de la cerámica obtenida en el horno de alta temperatura

Las muestras finales obtenidas pasarán por un proceso preparación (corte perpendicular o transversal, en caso de ser necesario) para hacer un análisis de microestructura en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) disponible en el laboratorio de materiales del departamento de ingeniería química y biotecnología (DIQBM). De la misma forma, es posible hacer estudios de la porosidad global obtenida en las muestras.

El proceso se repite con las distintas muestras con el fin de obtener la microestructura deseada. Posteriormente, se busca caracterizar la microestructura obtenida, asociándola a un proceso bien definido.

Finalmente, se realizan ajustes y cambios en distintas etapas o parámetros del proceso (formulación de *slurry*, características/potencias de los equipos) para alterar la estructura de las muestras. Con ello se vuelven a obtener muestras finales, las cuales serán estudiadas y caracterizadas por su microestructura final. Estos cambios se estudian con la ayuda de microscopio óptico y microscopio electrónico, esperando analizar las estructuras obtenidas.

3.2 Recursos

Equipos del proceso de manufactura principal:

- Equipo de *freeze casting*
- Equipo de sublimación (liofilizador), Labconco FreeZone 2.5 L
- Horno de alta temperatura (Sinterizado), Nabertherm HT 16/17

Equipos para la formulación y mezcla del *slurry*:

- Molino de bolas (*ball-milling*)
- Mezcladores

Implementos y equipos de laboratorio generales:

- Probetas, vasos, etc.
- Balanza digital, Shimadzu AUX 220
- Baño ultrasónico, Elmasonic S10

Equipos utilizados para análisis de parámetros y microestructura, junto a expertos en el uso de estos mismos:

- Microscopio electrónico de barrido (SEM), Phenom ProX
- Microscopio óptico, Optika IM-3MET

Relacionados a la formulación de la mezcla y compra de insumos:

- Polvos cerámicos a utilizar: perovskita LSCF-HP, Fuelcellmaterials.
- Solventes: agua destilada desmineralizada.
- Aditivos: alcohol polivinílico PVA Sigma Aldrich, acetato de polivinilo PVA, polietilenglicol PEG-2000 Sigma Aldrich, ácido cítrico Sigma Aldrich, ácido poliacrílico PAA Sigma Aldrich.

Recursos computacionales:

- Softwares como Excel, Python y AutoCAD *para estudiantes*, para tratamiento de datos e imágenes, estudio de parámetros y obtención de resultados.
- Softwares como Word, Latex y Power Point para generación de informes y presentación de gráficos o tablas.

3.2.1 Recursos pecuniarios

Financiamiento general de la investigación:

- Fondecyt N°1200141

3.3 Proceso de laboratorio

3.3.1 Etapa pre-experimental

3.3.1.1 Acondicionamiento y puesta en marcha de equipos

Las etapas pre-experimentales corresponden principalmente a trabajo de investigación y preparación del espacio y equipos a utilizar.

Con respecto a los equipos, se busca realizar la puesta en marcha de los equipos relacionados al proceso principal, en particular la instalación, capacitación de uso y pruebas en el nuevo equipo de liofilización (*freeze-drying*) y al equipo previamente diseñado para la realización del *freeze-casting*.

1 Equipo de liofilización

El proceso de instalación el equipo de *freeze-drying* (Figura 10) requiere en primer lugar las compras e instalaciones de los componentes (conexiones eléctricas/neumáticas) y los equipos anexos (bomba de vacío) para el funcionamiento esperado del equipo.



Figura 10: Equipo de liofilización (Freeze-Drying) Labconco FreeZone de 2.5 litros de sobremesa

Se coordina la capacitación ofrecida por la empresa representante de la marca del equipo de *freeze-drying*, Cromtek, en donde se indican las condiciones necesarias para operar el equipo dentro de los valores esperados. En el Anexo A es posible encontrar las características generales y específicas del equipo, incluyendo dimensiones, componentes, requerimientos y capacidades, directamente desde el manual oficial [21]. Por otro lado, en el Anexo B se encuentra la información disponible en la placa de la bomba de vacío y algunas de las características disponibles en el manual.



Figura 11: Bomba de vacío VP2100 de 1HP con conexiones compradas.

La conexión se deriva a una tienda de piezas neumáticas e hidráulicas (Figura 11). Sin embargo, debido a problemas de fuga y caídas de presión, se gestiona la manufactura de la pieza que sirve de conexión entre la bomba de vacío y la cámara del equipo de liofilización al taller mecánico del departamento de ingeniería mecánica (Figura 12).



Figura 12: Bomba de vacío con conexión manufacturada en taller mecánico.

Se realiza una primera prueba con el fin de ver los valores de presión y temperatura posibles de obtener con el equipo. Se enciende sin carga y se indican como *set point* de funcionamiento los valores mínimos, siendo $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.050 mbar . Los valores mínimos reales obtenidos son $-50,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.241 mbar tras una operación superior a los 40 minutos (Figura 13). El valor mínimo de la presión depende fuertemente del mantenimiento y revisión de las conexiones entre la bomba, filtro y cámara de vacío.

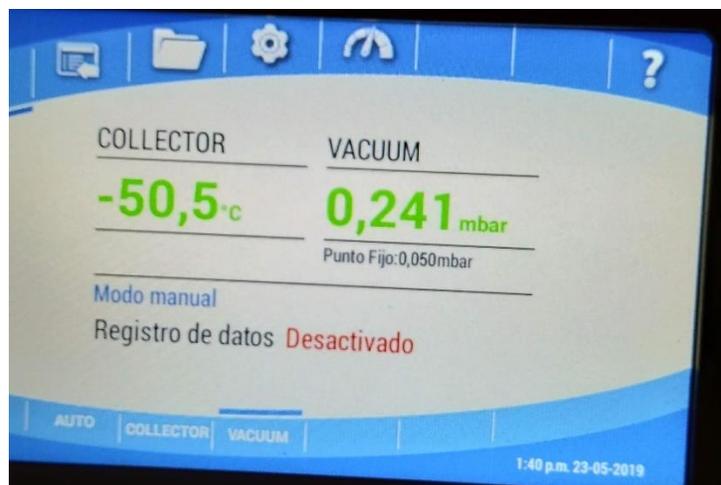


Figura 13: Panel capacitivo de liofilizador FreeZone

Se realiza un ensayo realizando mediciones, primero encendiendo el sistema de refrigeración para alcanzar la temperatura mínima del colector (-50°C), para posteriormente encender el sistema de vacío del equipo hasta un valor bajo. El objetivo principal del ensayo es determinar si el equipo se mantiene en un rango de presiones y temperaturas inferiores al punto triple del agua, por lo que se utilizan los datos del diagrama de fases. Los datos utilizados fueron obtenidos desde los servicios digitales de libre acceso de ChemicaLogic [22] y entregan el diagrama de la Figura 14. De lo anterior se desprende que el punto triple del agua se encuentra a una temperatura de 273.16 K (0.01°C) y una presión de 6.12 mbar.

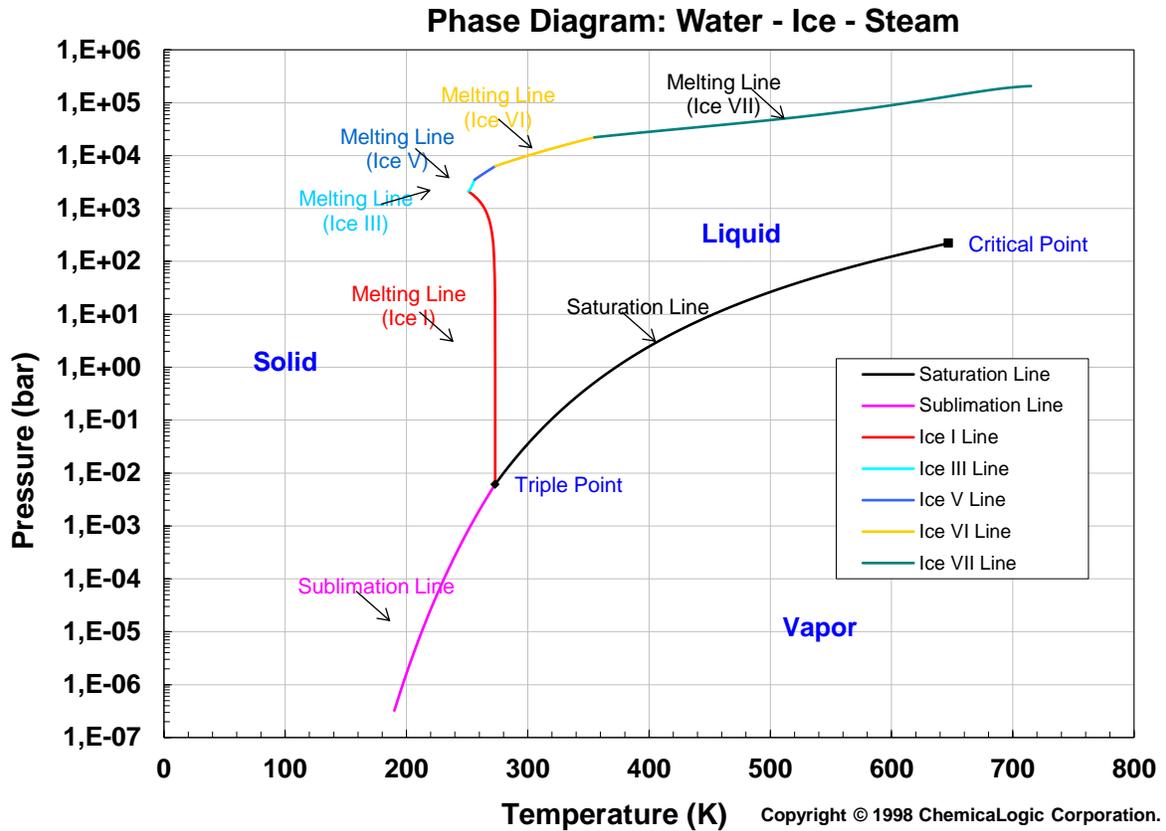


Figura 14: Diagrama de fase del agua, con datos obtenidos de la empresa ChemicalLogic.

Durante el ensayo, se obtiene el comportamiento de la presión a lo largo del tiempo, lo cual se muestra en la Figura 15. Se observa que la primera lectura del equipo es en torno a los nueve minutos, que es cuando se alcanza una presión inferior a 5 mbar. Además, se observa un estado relativamente estacionario en torno a los 0.490 mbar, alcanzando a los 30 minutos una variación en la presión en torno al 1.6% (0.008 mbar) por minuto.

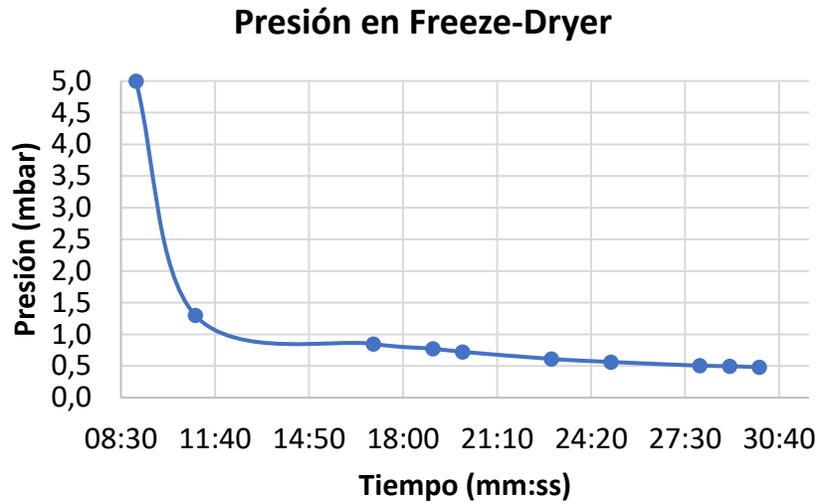


Figura 15: Gráfico de presión en función del tiempo en cámara de vacío durante primeras pruebas del liofilizador FreeZone.

En este punto se apaga el sistema de refrigeración y se deja alcanzar temperatura ambiente, el comportamiento del equipo de liofilización durante la prueba se presenta en el diagrama siguiente, comparándolo directamente con el diagrama de fase del agua (Figura 16).

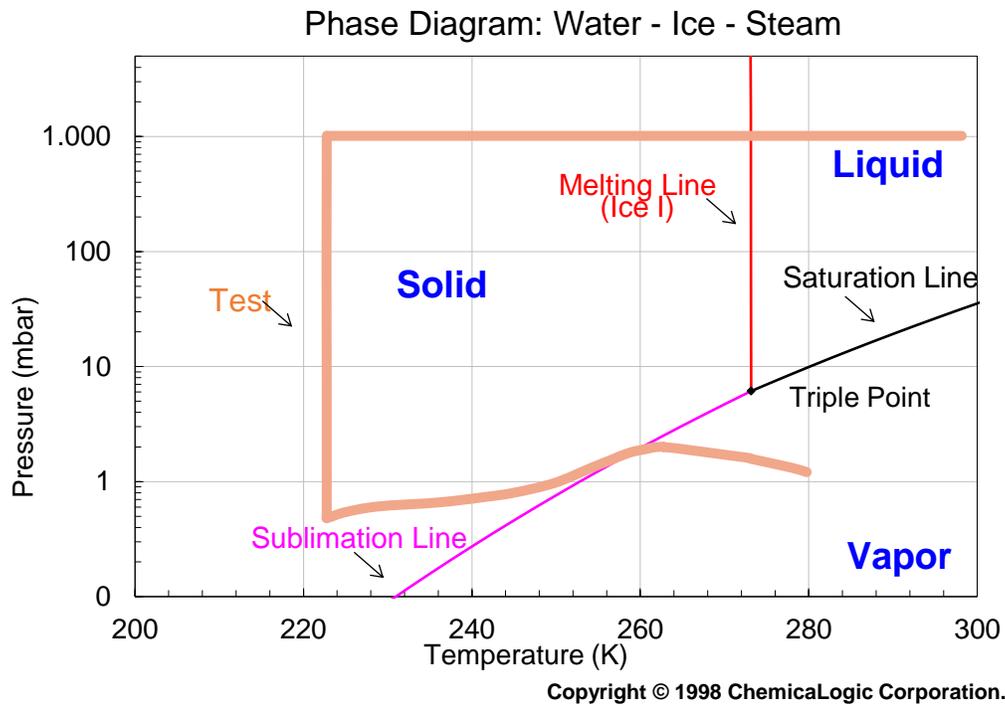


Figura 16: Diagrama de fase del agua en torno a su punto triple, con línea indicando los puntos P/T para las primeras pruebas del equipo.

Se observa que con los valores de presión y temperatura obtenidos nunca se cruza a la zona de fase líquida del agua, ni por la línea de fusión ni de saturación, debido a que se mantiene una baja presión en la cámara de vacío. Así, se entiende que el equipo asegura la sublimación de la fase sólida sin riesgo de la destrucción de las muestras por la presencia de agua en fase líquida.

2 Equipo de freeze-casting



Figura 17: Equipo de freeze casting en funcionamiento, incluyendo componentes mecánicos y sistema de control eléctrico.

El equipo diseñado para el proceso de freeze casting (Figura 17) [23] consiste en elementos mecánicos y eléctricos, diferenciados en las imágenes de la Figura 18.



Figura 18: Izq. Sistema mecánico con sensor y actuador eléctrico. Der. Sistema controlador eléctrico.

Respecto a los componentes mecánicos se tienen:

- Contenedor: Compuesto por un recipiente y su tapa respectiva, cuya función es almacenar distintos tipos de líquidos refrigerantes. Se diseña con el objetivo de utilizar nitrógeno líquido.
- Barra interna de cobre: Componente principal utilizado como intercambiador de calor entre el líquido refrigerante y la superficie fría. Además, se utiliza como elemento estructural del sistema.
- Estructura de superficie fría: Sirve como la superficie fría del dispositivo. Se conecta a la barra interna y se utiliza para controlar la temperatura sin afectar directamente a la barra de cobre en contacto con el nitrógeno. Al ser de aluminio, su menor conductividad térmica relativa al cobre la hace menos reactiva a los cambios bruscos de temperatura que se puedan producir por el agotamiento del refrigerante.

Sobre los componentes del sistema eléctrico, se tienen los componentes que forman el sistema controlador de temperatura y cuyo funcionamiento se muestra con el diagrama de la Figura 19:

- Controlador PID: Compatible con relés de estado sólido (SSR) e idealmente de pequeñas dimensiones para minimizar el espacio requerido por el sistema controlador.
- Sensor de temperatura: Debe operar óptimamente en el rango de funcionamiento esperado, es decir, entre $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Relé de estado sólido (SSR): Debe ser monofásico y cumplir con las exigencias eléctricas del sistema general.
- Calefactor eléctrico: Cuyo requerimiento es operar a temperaturas bajo 0°C y que no exista riesgo de cortocircuito o daños por exposición a la condensación y solidificación del agua en el aire.

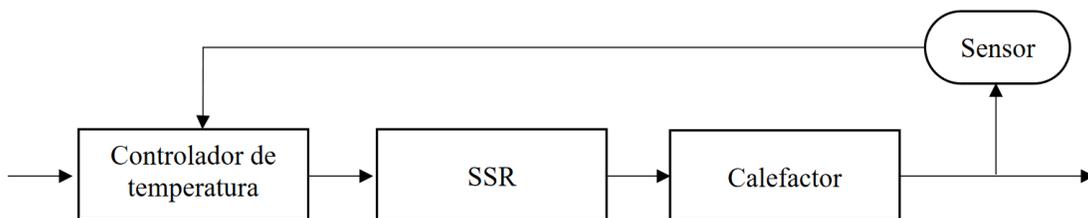


Figura 19: Diagrama del circuito para el control de la temperatura en superficie fría.

Los valores para el controlador PID relacionadas a la temperatura objetivo se presentan en la siguiente Tabla 2, además de la temperatura mínima alcanzada en las pruebas del equipo.

Tabla 2: Valores de temperatura mínima y parámetros PID de equipo final

Prueba	Resultados				
Temperatura mínima (sin control)	-135°C				
Control de temperatura objetivo	T° Objetivo	Parámetros P I D			
		P	I	D	Rest Windup
	-25 °C	39,1	250	50	-11
	-50 °C	38,7	304	60	-12
	-75 °C	68,4	457	91	-22
	-100 °C	31,9	257	51	-9
-120 °C	28,8	288	57	-9	

Para el ajuste preciso de las variables del controlador, para cualquier temperatura dentro del rango de operación del equipo, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$P = 0.136 \cdot T_{obj} + 45.5$$

$$I = 0.94 \cdot T_{obj} + 351$$

$$D = 0.18 \cdot T_{obj} + 69$$

$$srt = -0.06 \cdot T_{obj} - 15$$

El resumen de las características del equipo para el freeze casting se presenta en la Tabla 3:

Tabla 3: Características del equipo de freeze casting desarrollado

Capacidad máxima de refrigerante	1L
Temperatura mínima de funcionamiento	-139°C
Rango de control de temperatura testado	-15°C a -120°C
Estandarización de parámetros de control	Sí
Error de control de temperatura	±1°C
Superficie de enfriamiento	~ 1800 [mm ²]

Las pruebas tienen que ver con el funcionamiento del equipo con carga, viendo el control de la temperatura al querer extraer la energía desde la superficie fría. Como ha sido indicado en los resultados de las pruebas para el equipo, realizado por Rivas [23], se espera ver el comportamiento del control PID para el ascenso de la temperatura. Para ello, se enfría el equipo, posteriormente se ubica una gran carga de agua (30 mL) en la superficie fría y se fija el punto de temperatura dentro del rango de control, con los parámetros del PID anteriormente descritos (Figura 20).



Figura 20: Primer testeo de equipo de freeze casting con carga.

La temperatura obtenida se mantiene estable durante el ensayo con un error de ± 1 °C y hasta la finalización del proceso de congelación de la carga.

3.3.1.2 Diseño del proceso

1 Moldes para congelación de muestras

Para el diseño del molde se tiene especial cuidado con los materiales, asegurándose de cumplir ciertas características mínimas, que incluyen estabilidad estructural hasta propiedades térmicas. Los puntos principales son:

1. Estructura:

Los materiales deben ser capaces de manipularse y contener el volumen de la muestra sin deformarse. Además, deben ser impermeables dado que las muestras pasan entre fase líquida y sólida.

2. Estabilidad térmica:

Dado que se espera trabajar a bajas temperaturas, se espera que los materiales mantengan su forma al menos entre 0°C y -100°C.

3. Conducción:

Para promover la cristalización direccionada por gradiente térmico, es importante tener al menos dos materiales de distinta conductividad térmica. El material

directamente en contacto con la superficie fría del equipo de freeze-casting debe permitir un alto flujo de calor entre el equipo y el material de la muestra. Por otro lado, las paredes del molde deben reducir el intercambio de calor con el ambiente para así disminuir la componente radial del flujo de calor.

4. Compatibilidad:

Los materiales deben ser compatibles entre sí tanto químicamente, evitando reacciones no deseadas, como con los pegamentos a utilizar para el cierre impermeable que se debe utilizar. Este pegamento debe resistir las muestras en estado líquido, por lo que debe ser resistente al agua al menos durante el tiempo del freeze-casting. Además, se espera que sea de fácil remoción para el desarme y reutilización de los componentes del molde.

En primer lugar, se elige como material de conducción (base del molde) una placa de cobre debido a ser uno de los metales con mayor coeficiente de conducción térmica. Esta placa se elige de bajo espesor para minimizar la inercia térmica generada por el propio calor específico del material, siendo finalmente de 0.5 mm.

Para las paredes del molde se decide un termoplástico por su relativa baja conductividad térmica, fácil acceso, fácil mecanizado y por su baja reactividad química en general con ácidos y bases. Las opciones comunes son teflón (en inglés *Polytetrafluoroethylene* PTFE), policloruro de vinilo (en inglés *Polyvinyl chloride* PVC) y poliuretano de alta densidad (en inglés *High Density Polyethylene* HDPE). Entre estas opciones, se decide utilizar HDPE por la simple disponibilidad de este material.

Las propiedades de los materiales elegidos se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4: Valores de propiedades térmicas de los materiales para el molde

Material	Coef. conducción térmica	Calor específico
Cobre	388 [W/m K]	385 [J/Kg K]
HDPE	0.48 [W/m K]	1850 [J/Kg K]

Los valores de los coeficientes son extraídos del libro de materiales de ingeniería Callister, apéndice B [24].

Las dimensiones del molde de prueba se eligen con el fin de utilizar toda el área de la superficie fría, por lo tanto se toma un molde de PVC cilíndrico de diámetro externo de 50 mm y una altura de 30 mm. Con un diámetro interno de 46 mm, se tiene un volumen interno máximo de 49,9 ml, más que suficiente para generar la prueba con 30 ml de agua destilada. La base metálica del molde tiene un área de 2500 mm² y un peso de 11 gramos, siendo el área de intercambio efectiva los ~1660 mm² que permite el molde. Con el valor del calor específico, se tiene que el intercambiador de calor afecta al flujo de calor al consumir

aproximadamente 4.2 J/K, lo cual es despreciable al compararlo con la potencia térmica del equipo en torno a 60 W [23].

El pegamento elegido para el ensamble del molde se decide en primera instancia el acetato de polivinilo (*Polyvinyl acetate* PVA) comercial (mejor conocida como cola, cola vinílica, cola fría, entre otros), por considerarse de fácil acceso, sin interacción química con los materiales y por requerir de una unión temporal entre los componentes. Al secarse, se genera una unión hermética e impermeable, a la vez que permite un desarme simple una vez que la mezcla se encuentra solidificada.

Las muestras posteriores se deciden de un diámetro pequeño para generar muestras finales con masa menor a un gramo. Así, se utilizan moldes con diámetro interno de 5.2 mm y alturas no superiores a 15 mm (Figura 21). El área de intercambio de calor efectiva por la base metálica de cobre corresponde entonces a 21.24 mm², con un volumen de mezcla para hacer el proceso de freeze casting entre 0.15 y 0.25 ml, generando barras de material de entre 8 y 12 mm de altura. En la Figura 22 es posible ver el molde plástico unido con pegamento PVA a la base metálica de cobre, antes de ser cargada con la mezcla.

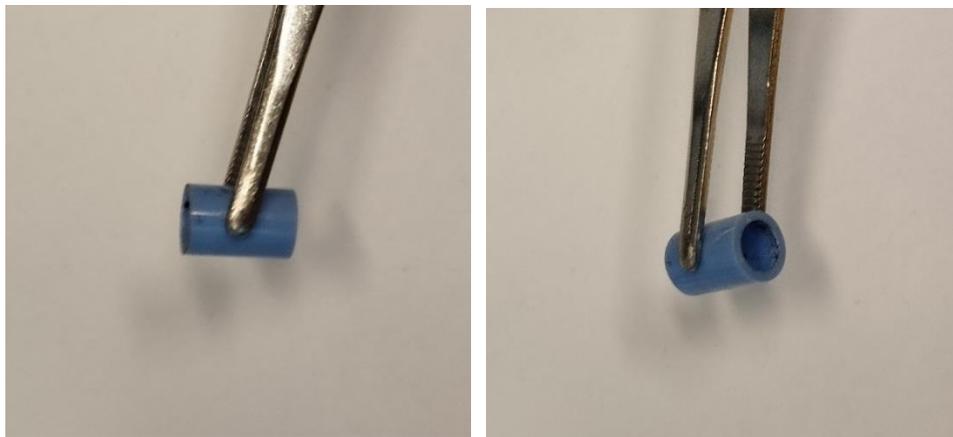


Figura 21: Molde plástico PVC de diámetro interno 5.2 mm y largo 12 mm.



Figura 22: Molde plástico armado con placa base metálica de cobre 0.5 mm.

2 Formulación de mezcla

La primera formulación se basa en un estudio de freeze casting en perovskitas (YSZ) realizado en el laboratorio de síntesis cerámica de la empresa francesa Saint-Gobain (*Ceramics Synthesis and Functionnalization Lab, UMR 3080 CNRS/Saint-Gobain*) [25], consistente de agua destilada mezclada con 0.75 wt% de dispersante (Prox B03, Synthron), 3 wt% de binder orgánico PVA y 3 mol% de YSZ (TZ-3YS, Tosoh), con los porcentajes referidos a la carga sólida de la mezcla.

En dicho estudio se indica que el proceso se realiza con variaciones en la carga sólida (50 wt%, 55 wt% y 65 wt%) y con variaciones en la temperatura del refrigerante (variable entre -30 °C y -80 °C).

Debido a la dificultad para encontrar el dispersante indicado, se consultan alternativas de dispersante tanto a los profesores como en la literatura, incluyendo diversos estudios. Se opta por realizar las primeras muestras sin dispersante a modo de ensayo del proceso para posteriormente comparar los efectos del dispersante en la mezcla.

Así, la primera formulación de prueba para el análisis del proceso corresponde a:

- LSCF 60 wt%
- Binder (PVA *polyvinyl-alcohol*) 6 w% referido a la carga sólida (LSCF) o bien 1.8 wt%
- Agua destilada restante (38.2 wt%)

En caso de incluir dispersante se considera entonces:

- LSCF 60 wt%
- Binder 1.8 wt%
- Dispersante 0.6 wt%
- Agua destilada 37.6 wt%

Una de las opciones para utilizar como dispersante es poliacrilato de amonio (*Ammonium polyacrylate*), al ser utilizado en la formulación de suspensiones acuosas de alúminas [26]. De la misma forma, con suspensiones acuosas de alúminas se ha utilizado ácido cítrico como dispersante, al generar distintas cargas entre el solvente y las partículas cuando los aniones citrato se mantienen en la solución [27]. Otro de los dispersantes estudiados y al que se tiene fácil acceso es el ácido poliacrílico (PAA), el cual se ha utilizado como dispersante para la estabilización de coloides cerámicos [28]. También existe la posibilidad de utilizar PEG2000 (polietilenglicol) como binder, por lo que se comparan las muestras obtenidas con distintas formulaciones.

La mezcla o *slurry* se introduce en viales de 1.5 mL (Figura 23) con el fin de realizar el proceso de vibración ultrasónica (Figura 24) y así eliminar el aire atrapado en forma de burbujas durante el proceso de mezcla. Los tiempos del proceso de desaireación están en el orden de media hora, por lo que se deja cada tanda de muestras por este tiempo.



Figura 23: Vial de 1.5 mL utilizado para llevar la mezcla antes de pasar al molde.



Figura 24: Vial de 1.5 mL en baño ultrasónico para eliminar aire de la mezcla.

Gran parte de las recetas para *freeze casting* en la literatura utilizan la proporción en volumen para la carga sólida. Sin embargo, para realizar la conversión es necesario hacer una serie de aproximaciones, considerando a la vez valores calculados en otros estudios para la densidad teórica para el LSCF [29], sumado al valor que se tiene de área superficial para los polvos que se poseen:

- Considerar partículas esféricas idénticas
- Densidad teórica LSCF $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-x} = 6.37 \text{ g/cm}^3$
- Área superficial = $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$
- Diámetro partículas: $D_{50} = 0.4 - 0.8 \mu\text{m}$ según proveedor [30]

Si se considera un gramo de polvos cerámicos, se tiene el valor $A=11.5 \text{ m}^2$ de superficie, correspondiente a un número n de partículas esféricas, es decir:

$$A = n \cdot (4\pi R^2)$$

$$A = n \cdot (\pi D^2)$$

Luego

$$n = \frac{A}{\pi D^2}$$

El volumen que efectivamente ocupan estas partículas corresponde entonces a:

$$V = n \cdot \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

$$V = n \cdot \left(\frac{\pi D^3}{6}\right)$$

$$V = \left(\frac{A}{\pi D^2}\right) \cdot \left(\frac{\pi D^3}{6}\right)$$

$$V = \frac{AD}{6}$$

con $D = [0.4, 0.8]\mu\text{m}$, se tiene un valor de V entre $0.767-1.533 \text{ cm}^3$, por lo que es posible considerar un volumen total medio de $V = 1.15 \text{ cm}^3$, entregando una densidad global para los polvos de 0.870 g/cm^3 . Este último valor sirve para calcular la fracción volumétrica en las recetas. En particular, una fracción en peso del 60 wt% de LSCF con los componentes antes indicados implica una carga sólida del 63.4 vol%. Si se considera un gramo de *slurry*, es posible calcular el peso de los componentes como se indica en la formulación:

$$\begin{array}{lll} 1g \text{ Mezcla} \Rightarrow & - 0.6g \text{ LSCF} & \Rightarrow 0.690 \text{ cm}^3 \\ & - 0.382g \text{ Agua} & \Rightarrow 0.383 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$- 0.018g \text{ Binder (PVA)} \Rightarrow 0.015 \text{ cm}^3$$

$$\text{Total: } 1.088 \text{ cm}^3$$

$$\text{Así, } 0.690/1.088 = 0.634 = 63.4\% \text{ vol LSCF}$$

3 Proceso de freeze casting

Se requiere encontrar la temperatura de la superficie fría que genera la microestructura para la formulación diseñada. Así, se utilizan como punto de partida los valores de temperatura utilizado en otros estudios con configuraciones similares. En particular, se encuentra que gran parte de los estudios utilizan temperaturas dentro del rango de -50 y -80 °C. Es por lo anterior que con las dos primeras muestras de prueba el proceso de freeze casting se realiza con la temperatura de la fuente fría a -80 y -70 °C respectivamente.

Se busca hacer una comparación de los primeros ensayos con el modelo teórico para la velocidad crítica, utilizando las ecuaciones y estimaciones aproximadas basadas en datos de la literatura. En la siguiente ecuación: [15]

$$v_{cr} = \frac{\rho_l}{9\eta\rho_s} \left[-\frac{A}{2\pi D d_0} - g D d_0 (\rho_p - \rho_l) \right]$$

se asume el valor de la constante de Hamaker A como dentro de los valores promedio en soluciones acuosas [31], siendo $A = 0.7 \times 10^{-13} \text{ erg} = 7 \times 10^{-20} \text{ J}$. Los demás valores igualmente se obtienen bien desde la literatura o desde las especificaciones de los polvos cerámicos. [30]

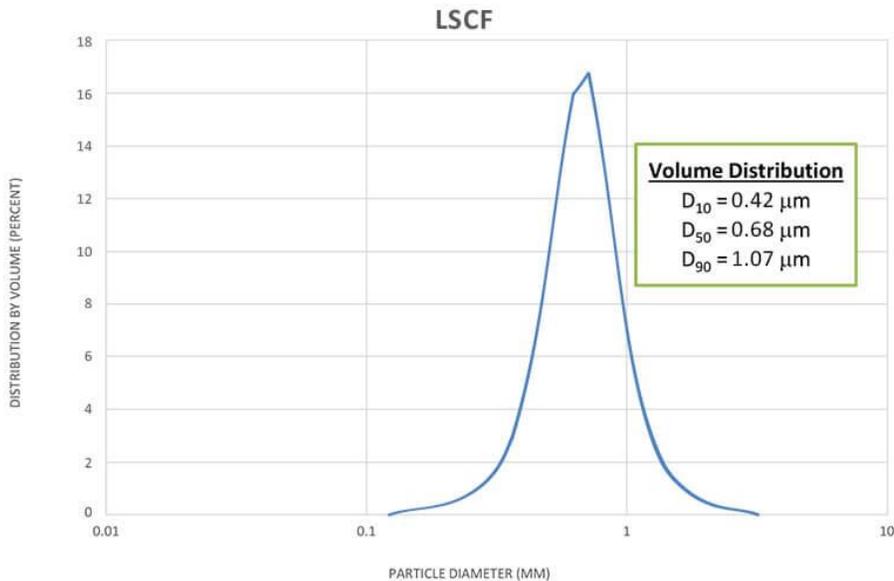


Figura 25: Distribución de tamaño de partículas de un lote estándar de LSCF entregado por la empresa FuelCell Materials

Teniendo entonces las densidades para cada fase (sólido, líquido y partícula), los valores para las constantes (viscosidad del agua, Hamaker, gravedad), asumiendo las dimensiones de partículas promedio de acuerdo con el rango $D_{50} = 0.4 - 0.8 \mu m$ entregado por la misma empresa (Figura 25) y la distancia mínima d_0 como un radio de partícula, la velocidad crítica del frente de solidificación obtenida de esta forma corresponde a:

$$v_{cr} = 8.59 \times 10^{-6} \text{ m/s} = 0.515 \text{ mm/min}$$

4 Proceso de liofilización

Respecto al proceso de sublimación del solvente de las muestras, es necesario asegurar que nunca pase por fase líquida para no correr el riesgo de destruir la microestructura en caso de que exista. Siendo así, se procura mantener la cámara de liofilización a una baja temperatura mucho antes de introducir las muestras en el equipo, asegurando que el agua de éstas se mantiene en fase sólida y las superficies no intercambian calor suficiente para causar un cambio de fase. Por la misma razón y en general, posterior a la congelación de las muestras no debe existir contacto con materiales a temperatura ambiente.



Figura 26: Liofilizador FreeZone 2.5L cargado con viales.

El equipo de liofilización indica que en condiciones óptimas es posible consumir 2 L de agua en 24 horas, lo que implica una tasa de sublimación de 1.389 ml/min. Sin embargo, es importante destacar que con los ensayos se obtiene que el equipo no opera en sus valores normales, por lo que esta tasa de sublimación en principio se debe calcular. Además, no se toma en cuenta ni la geometría ni la microestructura de los cristales de hielo, por lo que estos

factores pueden afectar los tiempos de sublimación al cambiar el área superficial expuesta de la fase sólida.

5 Sinterizado

El proceso de sinterizado se realiza en primera instancia de forma estándar para el material, utilizando los procesos anteriormente diseñados en el laboratorio. Los puntos principales del proceso son los siguientes:

1. Aumento de temperatura progresivo ($<100\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) para evitar fracturas del material por deformación/expansión térmica que puedan generar esfuerzos internos.
2. Al utilizarse compuestos orgánicos como *binder* para mantener la estructura, se debe aumentar la temperatura de forma progresiva ($\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) para evitar la combustión violenta, con la destrucción del material que la liberación de gases pueda implicar. Se debe agregar un paso de combustión a los 600°C para calcinar y eliminar los compuestos orgánicos. [32]
3. El proceso de sinterizado depende tanto de la temperatura como del tiempo, por lo que la determinación de la meseta de alta temperatura define el material final en términos de tamaño de grano y microestructura. [33]
4. El descenso de la temperatura igualmente debe ser gradual para evitar daños en el material por deformación/expansión térmica.

A priori se diseña el proceso de sinterizado como se muestra en el gráfico de la Figura 27.

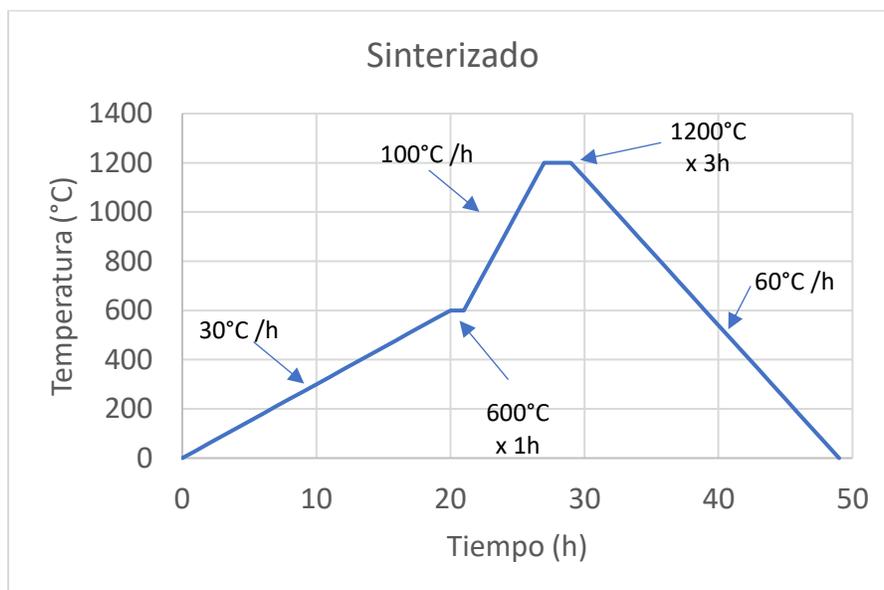


Figura 27: Gráfico de sinterizado preliminar.

Parte del proceso es encontrar la temperatura óptima de sinterizado para obtener la microestructura esperada: temperaturas muy altas inducen un movimiento excesivo de los granos, afectando la microestructura; mientras que temperaturas muy bajas no permiten el correcto sinterizado de las partículas cerámicas, afectando la resistencia del material e incluso la integridad general. Los rangos de temperatura generalmente utilizados en otros estudios se encuentran desde los 900 °C hasta los 1200 °C, en particular en la literatura se ha encontrado empíricamente un óptimo a los 900°C para obtener una alta porosidad al sinterizar directamente los polvos [33].

6 Análisis de microestructura

Las muestras post-sinterizado deben pasar por un proceso de corte para analizar la microestructura. Los planos de corte axial y longitudinal de las muestras deben mostrar las porosidades alineadas en los distintos ejes. Estos cortes se realizan con un disco de corte de baja velocidad (entre 20~40 rpm) y punta de diamante, con el objetivo de evitar la fractura del material. La compresión realizada por la pinza de la máquina puede generar esfuerzos internos los que, sumados a las vibraciones de la herramienta de corte, pueden fracturar las muestras, por lo que es importante encontrar una manera de realizar el proceso con una mayor confiabilidad y menor riesgo.



Figura 28: Cortador de precisión de baja velocidad con disco diamantado.

Las muestras cortadas son revisadas en un microscopio óptico (Figura 29) para ver el estado de las caras, el efecto de los cortes, morfología general y posteriormente son analizadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para el estudio de su morfología.



Figura 29: Microscopio óptico compuesto modelo IM-3MET, Optika.

4 Resultados

Recapitulando, incluyendo las distintas iteraciones del proceso de laboratorio se realizaron 22 muestras en tandas variando formulaciones (aglomerante, dispersante, carga sólida, etc), parámetros (temperatura de fuente fría) y distintos métodos (armado de molde, técnica de vaciado, inclusión de desaireación, etc.). No se consideran las dos primeras muestras con la mezcla de prueba sin dispersante añadido, dado que son utilizadas como muestras blanco para identificar el rango de temperaturas del equipo de *freeze casting*.

4.1 Tabla resumen de datos

A modo de resumen, se presenta la Tabla 5 con los valores característicos de las muestras fabricadas. Las modificaciones y observaciones de los procesos se encuentran detalladas en las secciones siguientes. La tabla completa puede encontrarse en el Anexo C.

Tabla 5: Principales valores utilizados en las muestras.

Viales	m_lscf (g)	m_A (g)	carga s (wt%)	err (%)	T° fria (°C)	Binder	Disp.	T° Sint. (°C)
1	0,5910	0,4678	55,82%	0,007%	-80	PVA	-	1200
2	0,5933	0,5669	51,14%	0,078%	-70	PVA	-	1200
3	0,6065	0,4189	59,15%	0,084%	-60	PVA	-	1200
4	0,5839	0,4743	55,18%	0,021%	-70	PVA	Ácido cítrico	1200
5	0,5907	0,5161	53,37%	0,013%	-60	PVA	Ácido cítrico	1200
6	0,6030	0,6156	49,48%	0,031%	-60	PVA	Ácido cítrico	1200
7	0,5405	0,5323	50,38%	0,110%	-70	PVA	Ácido cítrico	1200
8	0,5932	0,4635	56,14%	0,000%	-50	PVA	PAA	1200
9	0,5856	0,5304	52,47%	0,020%	-55	PVA	PAA	1200
10	0,6084	0,5263	53,62%	0,105%	-50	PVA	PAA	1200
11	0,5437	0,6122	47,04%	0,013%	-45	PVA	PAA	1200
12	0,6553	0,5902	52,61%	0,043%	-55	PEG	PAA	1200
13	0,5771	0,5388	51,72%	0,080%	-50	PEG	PAA	1200

Tabla 5: Principales valores utilizados en las muestras. (continuación)

Viales	m_lscf (g)	m_A (g)	carga s (wt%)	err (%)	T° fría (°C)	Binder	Disp.	T° Sint. (°C)
14	0,6174	0,5053	54,99%	0,007%	-45	PEG	PAA	1200
15	0,6391	0,8511	42,89%	0,040%	-55	PVA	PAA	-
16	0,5627	0,9375	37,51%	0,004%	-50	PVA	PAA	900
17	0,6057	0,8741	40,93%	0,000%	-40	PVA	PAA	900
15b	-	-	42,89%	-	-60	PVA	PAA	900
16b	-	-	37,51%	-	-50	PVA	PAA	900
17b	-	-	40,93%	-	-40	PVA	PAA	-
		σ_1 (55%)	3,10%	err_p (%)	0,0004			
		σ_2 (40%)	2,72%					

El valor de la distribución estándar σ_1 considera las muestras en que el valor de carga sólida esperado era 50wt% (muestras 1-14). Para σ_2 se consideran las muestras 15, 16, 17. El error de las mediciones considera la variación entre las mediciones de peso con la balanza digital para cada uno de los componentes de la mezcla y el valor final de la mezcla en el vial.

4.2 Estructuras obtenidas

En las siguientes figuras se indican las imágenes obtenidas tanto por microscopía electrónica (SEM) como por microscopio óptico con cámara digital. Se incluyen imágenes para mostrar las distintas estructuras obtenidas y a la vez generar indicaciones para el proceso, formulación y técnicas utilizadas.

En primer lugar, se tienen las dos primeras muestras utilizadas como blancos, generadas con una formulación de agua destilada, binder (PVA) y sin dispersante. La primera muestra se congela en el equipo de *freeze casting* configurando la temperatura de la superficie fría en -80 °C.

Como se puede ver en la Figura 30, la cara axial de la muestra tiene una estructura heterogénea sin una dirección preferente clara. Se identifican granos de material cerámico de alta densidad y baja o nula porosidad, además de zonas de alta porosidad sin un orden definido (con poros del orden de 5-10 μm), las cuales se pueden ver en detalle en las imágenes de la Figura 31. La causa de esta estructura general se presume como la no utilización de dispersante en la mezcla inicial, generando una suspensión con una distribución inicial no homogénea de las partículas cerámicas. Lo anterior se ve potenciado por el proceso de sinterizado, que aumenta la compactación de las zonas con un gran número de partículas cerámicas y forma granos de alta densidad, con un diámetro aproximado de 200 μm .



Figura 30: Primera muestra blanco a -80°C. Corte axial sin estructura y presencia de granos. Se requiere dispersante.

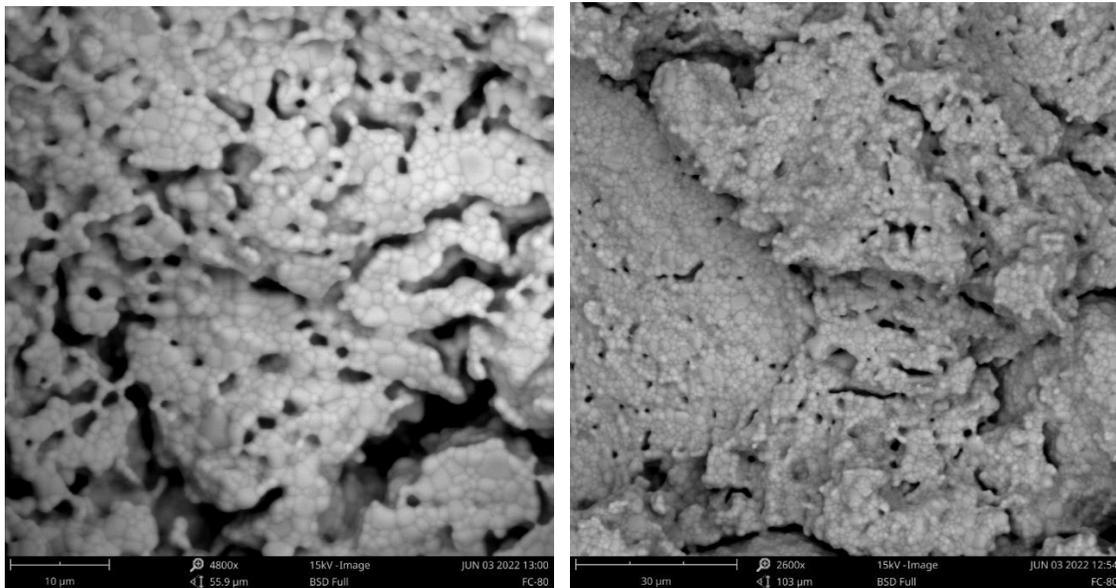


Figura 31: Corte axial de primera muestra blanco a -80°C se aprecian porosidades propias de la irregularidad de polvos, sin estructura definida.

La segunda muestra con la primera formulación de prueba tiene un error durante el traspaso desde el vial al molde, por lo que su carga sólida no se encuentra bien identificada. Esta muestra se pone en el equipo de freeze casting determinando la temperatura de la fuente

fría en -70°C . Como se puede ver en las imágenes de la Figura 32, en la cara del corte axial se aprecia una estructura con porosidades grandes (de entre $100\text{-}200\ \mu\text{m}$) relativo a las porosidades propias de las paredes (porosidades del orden de $10\ \mu\text{m}$). Si bien se aprecian granos de alta densidad, estos tienen una dimensión menor al caso de la muestra anterior, siendo de diámetros no superiores a $100\ \mu\text{m}$.

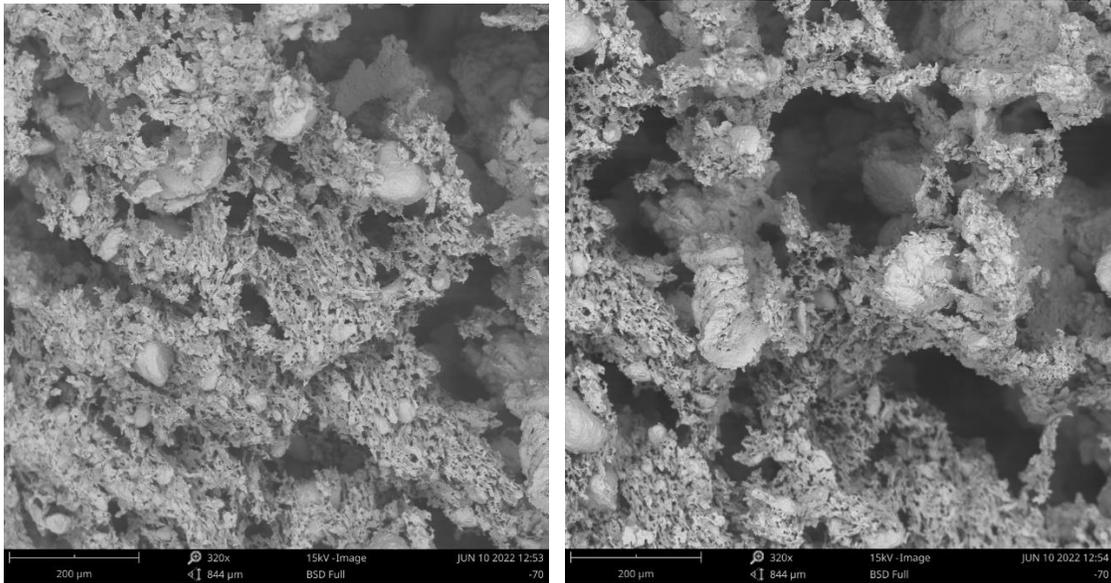


Figura 32: Segunda blanco muestra a -70°C , corte axial. Se aprecian porosidades.

En la Figura 33 se observan las porosidades obtenidas alineadas axialmente a la muestra, es decir, alineadas con la dirección de congelación. En el caso particular de la imagen, la superficie fría se encontraría en la dirección inferior izquierda, perpendicular a la dirección de las porosidades. El frente de congelación avanza desde la zona inferior izquierda hacia la zona superior derecha. Las paredes de la estructura tienen un grosor de entre $150\text{-}200\ \mu\text{m}$ y poseen microporosidades del orden de los $5\ \mu\text{m}$, mientras que las porosidades alineadas tienen una dimensión característica de entre 100 y $150\ \mu\text{m}$.

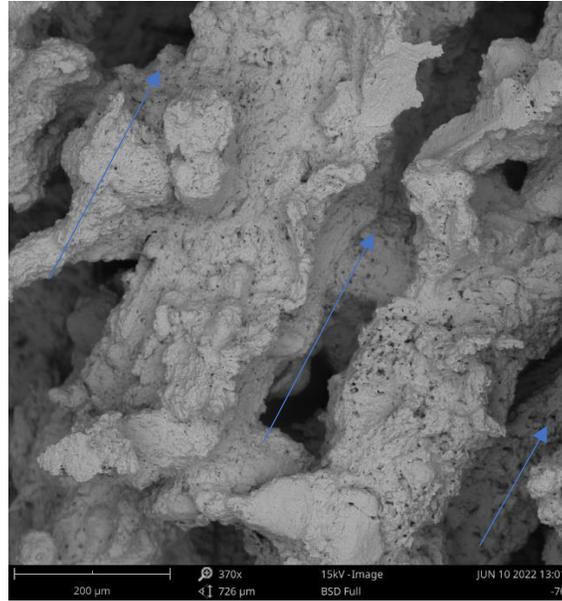


Figura 33: Corte longitudinal de estructuras anteriores, se aprecia anisotropía longitudinal.

Desde esta imagen es posible calcular una longitud de onda característica (λ) perpendicular a la dirección de los poros. Los valores utilizados para las distancias se obtienen por simple medición de las imágenes escaladas en AutoCAD.

$$\lambda = \overline{D_{pared}} + \overline{D_{poros}}$$

$$\lambda = 175 \mu m + 125 \mu m = 300 \mu m$$

Posteriormente, se decide modificar la formulación de la mezcla, probando distintos *binder* y la aplicación o no de dispersante. Tras una serie de muestras fallidas (por problemas de estructura, manipulación, compatibilidad, entre otros) se obtiene la estructura deseada en la muestra número 8, utilizando la formulación de mezcla con PVA como binder y ácido cítrico como dispersante en una carga másica del 1.8 wt% y 0.6 wt% respectivamente. La muestra se congela en el equipo de *freeze casting* con una temperatura de la superficie de $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de congelación de 8:30 minutos para los 8mm de longitud. Se obtiene la estructura mostrada en la Figura 34.

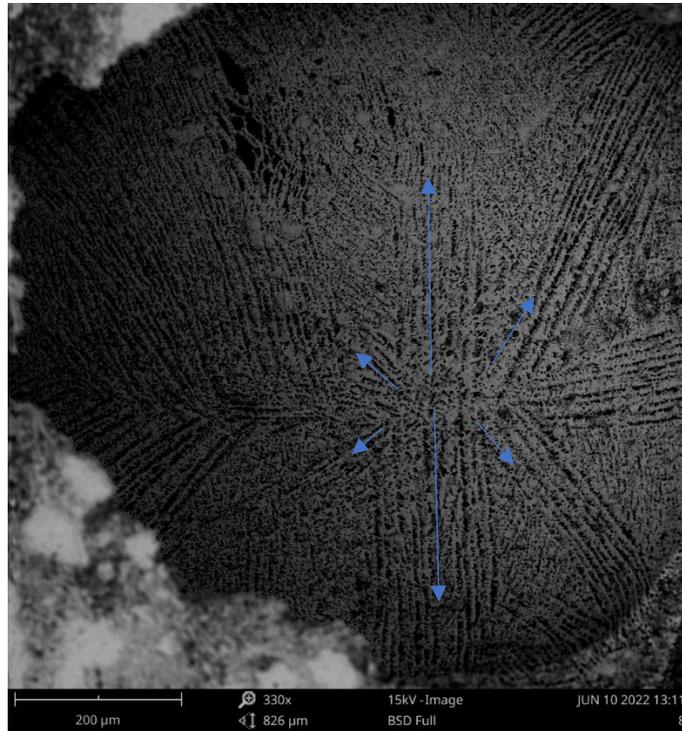


Figura 34: Corte axial muestra 8, se aprecia estructura con porosidades ordenadas laminarmente y crecimiento de cristales en estructura hexagonal.

Además, es posible identificar el crecimiento laminar de los cristales y la estructura hexagonal del crecimiento dendrítico, lo cual se relaciona a la estructura cristalina hexagonal del agua (con un ángulo molecular de 104.52°).

En la Figura 35 es posible identificar las porosidades ordenadas y las paredes cerámicas de alta densidad. En este caso, ambos elementos estructurales se encuentran dentro del orden de $5-10 \mu\text{m}$, por lo que el cálculo de la longitud de onda característica de la microestructura se encuentra en el orden de $\lambda=10 \mu\text{m}$. Además, es posible ver la estructura de la misma muestra desde el corte longitudinal, pudiéndose observar una estructura ordenada alineada con la dirección del flujo de calor (Figura 36).

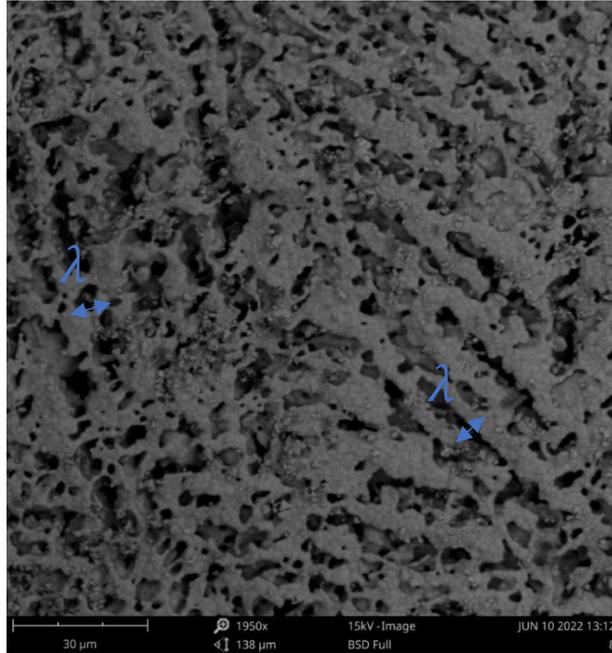


Figura 35: Acercamiento a porosidades obtenidas en misma cara.

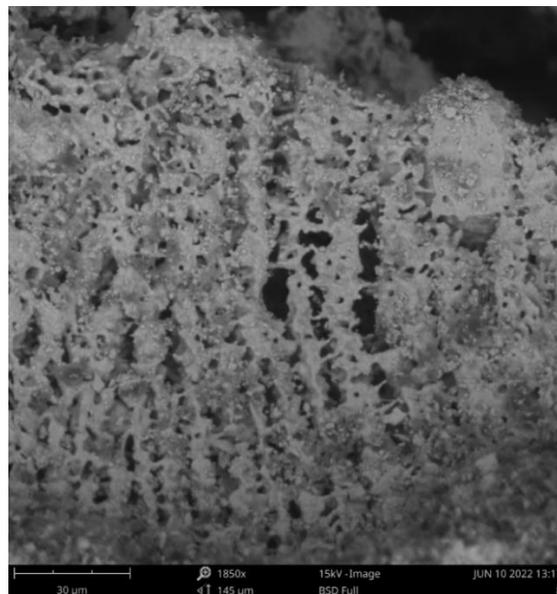


Figura 36: Corte longitudinal de estructura en la misma muestra, posible ver el crecimiento ramificado.

Sin embargo, la estructura general de la muestra corresponde a una estructura heterogénea, con zonas donde se aprecia claramente (Figura 37) una estructura ordenada y otras zonas donde no es posible observar un patrón estructural más allá de la porosidad causada por los polvos cerámicos. Es importante destacar que posterior al proceso de sinterizado, la muestra macroscópicamente disminuye su diámetro desde los 5.2 mm pre sinterizado hasta los 3.5 mm, es decir, una disminución del 32.7% en el diámetro. Lo anterior implica de forma directa una disminución del volumen de la muestra en un 54.7% y, por consiguiente, la densidad global de la muestra en un 120.7%.

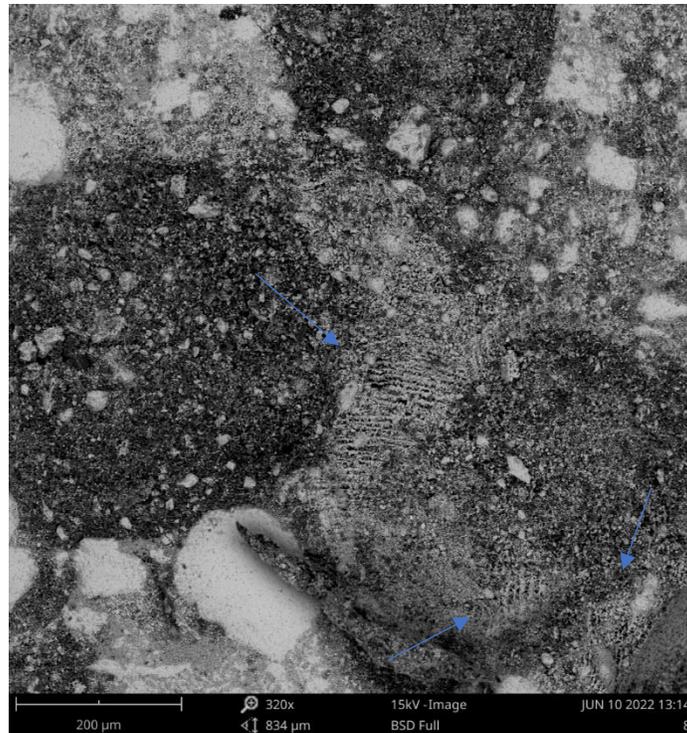


Figura 37: Corte axial en la misma muestra, indica zonas con estructura porosa ordenada y zonas con crecimiento de grano.

Un comportamiento más extremo relacionado se observa en algunas de las muestras, donde el material cerámico obtiene una estructura densa y homogénea, con un vacío interno del orden de 1-1.5 mm, lo que se podría explicar con la migración del material luego de la combustión del *binder* orgánico. La estructura se evidencia en las imágenes generadas bajo microscopio óptico de la muestra 7 (Figura 38), con un aumento de 10x.

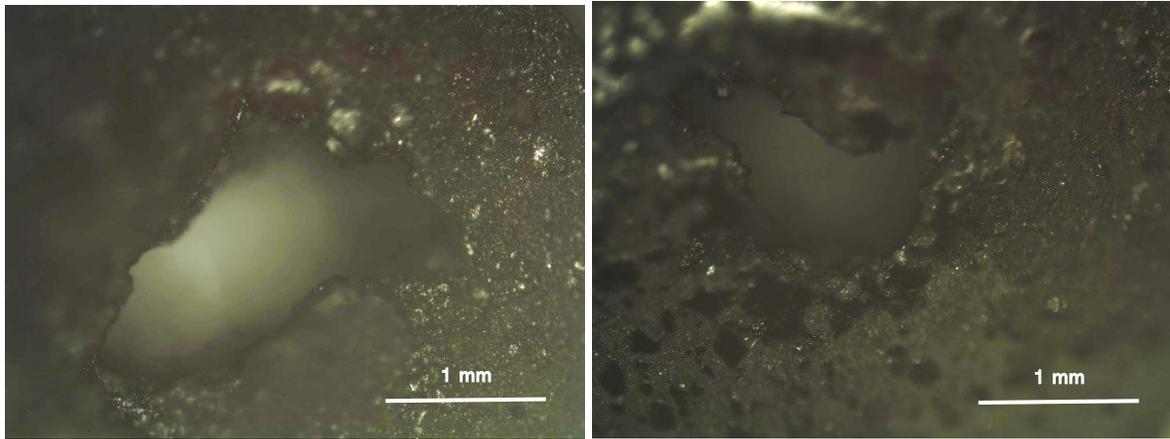


Figura 38: Corte axial muestra 7 sinterizada a 1200°C. Reducción de 5.2 mm a 3.8 mm post sinterizado, se aprecia material homogéneo y vacío al centro del cilindro.

Es por lo anterior que se busca disminuir la temperatura de sinterizado con el fin de evitar un posible colapso de la estructura por la migración del material, debido a que, según la literatura, el material a 1200°C se estaba llevando al rango de temperaturas más altas para el sinterizado. En ese sentido, se utiliza la temperatura más baja recomendada para el sinterizado de los polvos LSCF [33] para así iterar el proceso y encontrar una temperatura óptima.

Las muestras 16a y 16b utilizan una formulación del slurry, cuyos valores reales finales son: una carga sólida (LSCF) de 37.5 wt% y una mezcla de agua destilada, binder (PVA) y dispersante (PAA) en una proporción de 58.7 wt%, 2.8 wt% y 1.0 wt% respectivamente. Ambas muestras se someten a congelación en el equipo de *freeze casting* a una temperatura de -50 °C y tienen el proceso de sinterizado a una temperatura máxima de 900 °C por tres horas. Se obtiene una estructura porosa alineada axialmente como se puede ver en las imágenes ópticas de la Figura 39 para la muestra 16b. Con poros del orden de 10-15 μm en toda la cara expuesta, esta microestructura se encuentra presente en la muestra de forma relativamente homogénea al compararla con los resultados anteriores (Figura 37). Sin embargo, el material posee la estabilidad estructural mínima para mantenerse a sí misma, pero con muy baja resistencia a esfuerzos externos. Por lo anterior, no es posible realizar cortes ni se permite la manipulación suficiente para introducir al microscopio electrónico (se rompe fácilmente con la manipulación). De esto se deduce que la temperatura de sinterizado mínima encontrada en la literatura (900 °C) es muy baja para generar un material útil con resistencia estructural, pero no destruye la microestructura existente en la pieza.

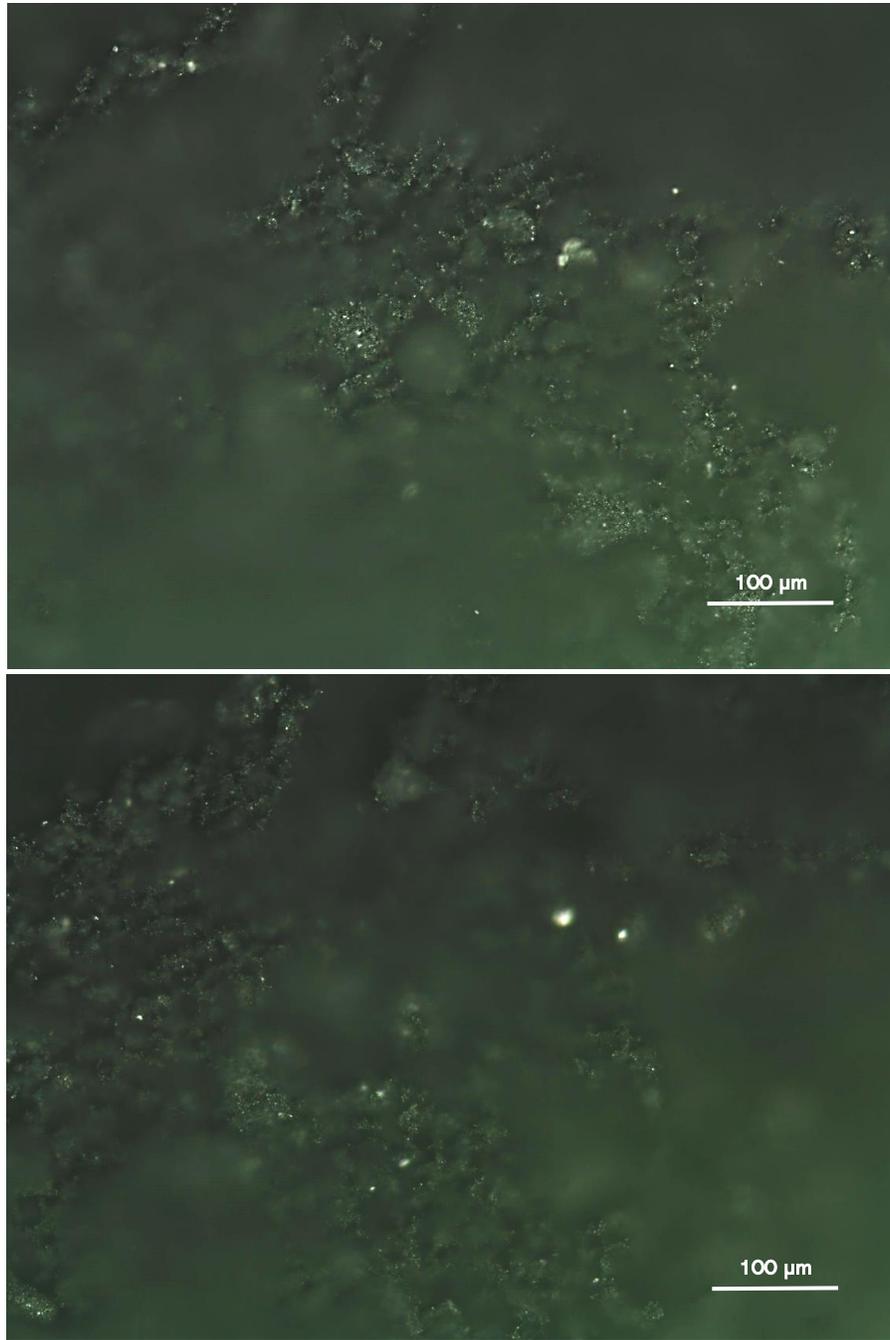


Figura 39: Estructuras ordenadas en pieza 16b (corte axial) con sinterizado a 900°C. Microscopio óptico con aumento de 50x. Muestra no tiene resistencia estructural.

De la misma forma, se estudia la microestructura de la pieza 16a bajo microscopio óptico. En el corte axial se obtiene una microestructura alineada distribuida por toda la cara expuesta, como se puede ver en las imágenes de la Figura 40. Nuevamente, las porosidades tienen una distancia promedio en torno a los $15 \mu\text{m}$, obteniendo un parámetro λ de $30 \mu\text{m}$. En la Figura 41 se observa la estructura desde el corte longitudinal de la misma muestra, con la fuente fría desde la esquina superior izquierda.

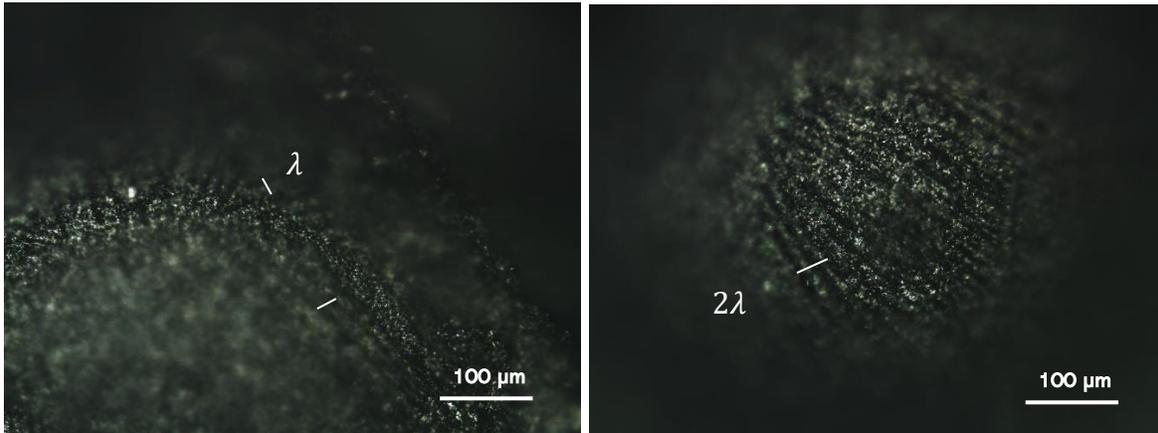


Figura 40: Estructura porosa alineada corte axial en muestra 16 a

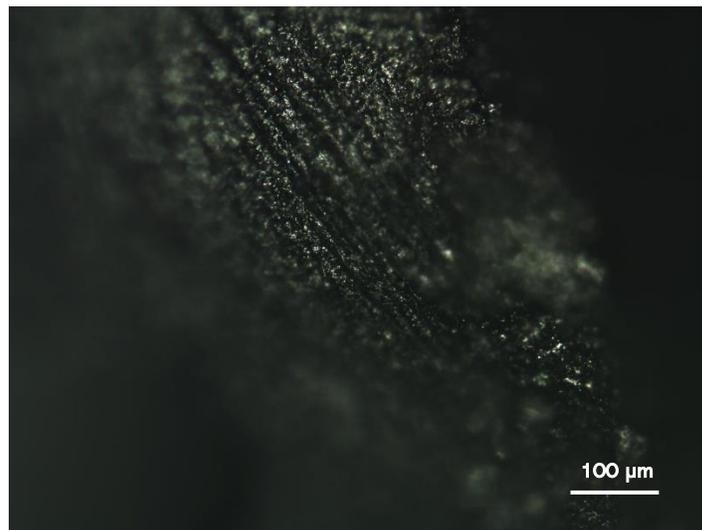


Figura 41: Estructura corte longitudinal muestra 16 a

A pesar de obtener imágenes de la microestructura, parte compleja del proceso es la manipulación de las muestras para observar las caras. El mismo acto de cortar la pieza destruye la cara expuesta que posteriormente se llevará al microscopio, por ello es necesario identificar un proceso de corte o análisis de microestructura que impacte de menor forma al material.

En la Figura 42 es posible ver los efectos en la cara de una muestra sin sinterizar luego de un corte con una cuchilla tipo bisturí. Se identifica claramente el desplazamiento del material en contacto con la herramienta de corte, por lo que la estructura obtenida no es significativa y tiene poco valor de análisis.

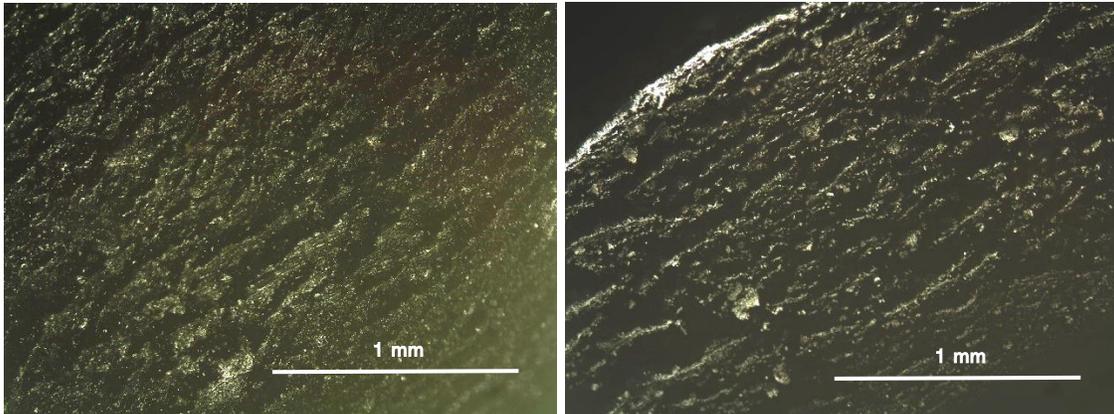


Figura 42: Muestra 17b sin sinterizado, corte axial. Se aprecia movimiento de material por la herramienta de corte, posiblemente destruye estructura.

De la misma forma, con muestras sinterizadas a 1200 °C el disco de corte afecta negativamente a la cara expuesta. Las siguientes imágenes muestran (Figura 43) la estructura final luego de corte con disco diamantado y pulido con hoja de grano 4000. Las zonas en que se identifican estructuras con mayor facilidad son zonas de fractura del material, pero ello tiene la desventaja de dificultar el enfoque con microscopio óptico al no generar una cara de profundidad uniforme.

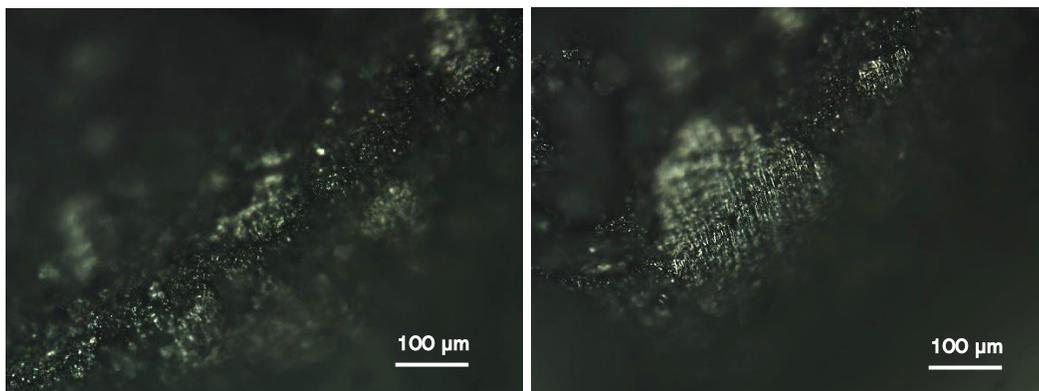


Figura 43: Detalle de los efectos en el material por corte y pulido.

4.3 Proceso de manufactura

El proceso de manufactura utilizado finalmente consiste en:

1. Formulación de la mezcla o suspensión cerámica.
2. Mezcla de solvente, binder y aditivos.
3. Formación del *slurry* en viales.
4. Desaireación de la mezcla en baño ultrasónico.
5. Traspaso de mezcla a moldes para freeze casting.
6. Ajuste del punto de temperatura en equipo de freeze casting, con los parámetros PID adecuados.
7. Realización del proceso de freeze casting, poniendo los moldes en la superficie fría.
8. Extracción de muestras congeladas de los moldes a viales previamente enfriados.
9. Introducción de muestras congeladas a cámara de liofilización (*freeze drying*) para la sublimación del solvente. El proceso de sublimación se inicia al introducir el punto de vacío mínimo en el equipo de *freeze drying*.
10. Traspaso de las muestras desde los viales a las placas adecuadas para el horno de alta temperatura.
11. Introducir en horno los pasos indicados para el sinterizado de las muestras.
12. Posterior al sinterizado, realizar corte axial y longitudinal de las muestras para análisis en microscopio óptico y electrónico (SEM) según la necesidad.

Aun considerando lo anterior, es necesario realizar algunas precisiones del proceso, indicando problemáticas, puntos de interés o para dar información pertinente.

4.3.1 Formulación

El proceso de formulación implica medir volúmenes y pesos de forma precisa, por lo cual se hace uso de la balanza digital de 4 decimales presente en el laboratorio de materiales avanzados. Se determina anteriormente que un porcentaje en peso de LSCF es posible de convertir aproximadamente en un porcentaje en volumen al considerar el resto de los componentes, de acuerdo con los cálculos realizados en la sección 3.3.1.22: Formulación de mezcla. Así, se llega a que el porcentaje en volumen es siempre ligeramente superior al porcentaje en masa, por lo que se busca disminuir la carga sólida hasta un 50 wt% LSCF, obteniendo una carga sólida volumétrica en torno a 53.6 vol%, lo que se encuentra más cercano a lo encontrado en la literatura. En las muestras 15 y posteriores, donde se utiliza una formulación con PVA como aglomerante al 1.5% en peso y PAA como dispersante al 0.6% en peso, se reduce la carga sólida a un 40 wt% LSCF.

Primero se realiza la mezcla acuosa en la proporción indicada por la receta. De forma práctica se utiliza la relación másica para el agua, binder y dispersante con valores de 94.0w%,

4.5w% y 1.5w% respectivamente, teniendo cuidado de disolver correctamente los componentes. Para ello se utilizan los mezcladores con temperatura y las indicaciones para el uso de PVA disponible en el laboratorio. Paralelamente, se agrega el peso correspondiente a la carga sólida en los viales y luego se agrega la fase acuosa, cuidando de aforar correctamente. Usando la balanza digital es posible calcular tanto la carga sólida como el líquido agregado, valores que se utilizan para calcular la carga sólida real de la mezcla obtenida. Este método genera valores de cargas sólidas con una desviación estándar en torno al 3%.

Importante destacar ciertas características y efectos de los aditivos utilizados, a modo de observación:

1. Al agregar PVA como aditivo aglomerante en la mezcla se observa además un aparente efecto espesante.
2. No es posible utilizar de forma exitosa el aditivo PEG debido a la formación de regiones coaguladas en la mezcla que se aprecian a simple vista. Puede que exista un problema en la disolución de este componente en el agua (por compatibilidad con dispersante) o que sólo sea necesario un mayor tiempo de mezcla.
3. Ambos dispersantes utilizados (Ácido cítrico y PAA) tienen un aparente efecto dispersante que se aprecia al momento de incluir la carga sólida, facilitando la mezcla del *slurry* en contraste con la formulación de agua sin dispersante. Sin embargo, se identifica que el PAA tiene además un efecto espesante al ser utilizado en conjunto con PVA en agua.

Es por estos puntos que se decide utilizar la combinación de PVA y PAA como aditivos, pues es la formulación que genera una fase acuosa conveniente para la manipulación y preparación de la mezcla.

Luego del proceso de mezcla y agitación, es necesario extraer el aire y las burbujas creadas antes de traspasar el contenido a los moldes. Los viales simplemente se introducen en el baño ultrasónico por el tiempo correspondiente (Figura 44) y se realiza la inspección visual de la mezcla.



Figura 44: Viales puestos en baño ultrasónico para desaireación.

Antes de montar los moldes, es necesario incluir lubricante sólido (Estearato de Zinc, Sigma Aldrich) en las paredes plásticas interiores (Figura 45) para facilitar la extracción de las muestras luego del proceso de congelación.

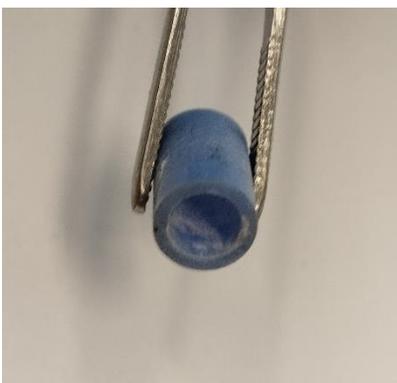


Figura 45: Molde plástico recubierto con polvo lubricante.

4.3.2 Freeze Casting

El proceso de *freeze casting* utiliza la superficie fría como vía de escape del calor desde la muestra, por lo que se requiere un buen contacto entre la superficie fría y la base metálica del molde. Antes de montar los moldes cargados en el equipo de *freeze casting*, es necesario limpiar la superficie del hielo formado por la condensación de la humedad ambiental, como se puede ver en la imagen de la Figura 46.



Figura 46: Primeras muestras en prueba de freeze casting.

Luego del proceso de freeze casting, las muestras se pueden mantener congeladas durante el tiempo que se estime conveniente, como en un congelador (Figura 47), siempre y cuando se mantenga la cadena de frío para evitar la fusión de la mezcla con la pérdida de estructura que ello significa.



Figura 47: Muestras post freeze casting mantenidas en congelación.

Posteriormente se realiza la extracción del material desde el molde (Figura 48). Para ello es de suma importancia enfriar las superficies y las herramientas a utilizar para empujar la muestra (ej. Cilindro plástico PTFE), pues el contacto con un material a temperatura ambiente puede fundir rápidamente la mezcla. De la misma forma, el material debe pasar a una superficie o recipiente previamente enfriado para mantener la cadena de frío. Se decide este punto del proceso para la extracción debido a la resistencia estructural de la muestra congelada.



Figura 48: Molde desmontado para extracción de muestra congelada.

4.3.3 Freeze Drying

El proceso de *freeze drying*, sublimación o liofilización toma las muestras congeladas, por lo que se requiere especial cuidado para mantener la cadena de frío. Por lo anterior, la cámara de sublimación (Figura 49) debe estar en proceso de refrigeración varias horas antes de introducir las muestras con el fin de evitar que éstas entren en contacto con superficies a temperaturas por sobre la temperatura de fusión, de igual forma en caso de requerirse algún accesorio (placas, viales u otro elemento).



Figura 49: Muestras en viales puestos en cámara de vacío a baja temperatura.

El material a la salida del proceso de sublimación debería mantener su estructura por sí mismo gracias al efecto del binder, por lo que es posible la manipulación cuidadosa de las muestras a temperatura ambiente (Figura 50). Así, es posible mover las muestras desde los viales (Figura 51) hacia las placas de sinterizado. Por otro lado, al existir problemas en la formulación o en otros aspectos que afecten el efecto del binder (ej. Correcta disolución), es posible que el material no posea la resistencia estructural mínima para ser manipulado, como ocurre al utilizar PEG como binder (Figura 52).

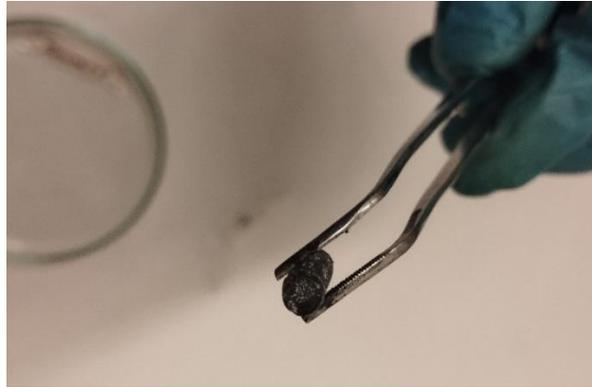


Figura 50: Muestra sublimada siendo manipulada gracias al efecto del binder PVA.

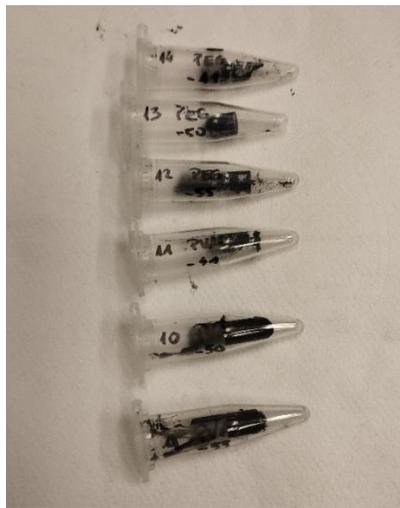


Figura 51: Muestras en viales posterior al sublimado, a temperatura ambiente.

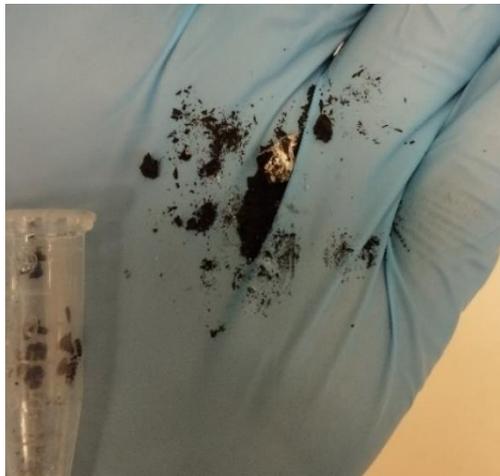


Figura 52: Muestra sin resistencia estructural por mal efecto del binder PEG.

4.3.4 Sinterizado

El proceso de sinterizado requiere las muestras sublimadas. Como se indicó anteriormente, la temperatura óptima de sinterizado se pretende encontrar realizando iteraciones del proceso. Sin embargo, cada proceso de sinterizado requiere el uso continuo del horno durante un tiempo del orden de 40 horas, por lo que realizar iteraciones a este proceso no es conveniente considerando el uso intensivo que posee el horno de alta temperatura en el laboratorio. En general este proceso es posible considerarlo como un cuello de botella para los distintos procesos y estudios que se realizan paralelamente en el laboratorio de materiales avanzados, debiéndose coordinar el uso con los demás investigadores.

El programa inicial para el sinterizado de las muestras consiste en el diagrama mostrado anteriormente en la sección 3.3.1.25 Sinterizado (Figura 27) y es el que se utiliza para la gran mayoría de las muestras hasta decidir cambiar la temperatura máxima. En dicho caso, se utiliza el programa cuyo diseño se muestra en el diagrama de la Figura 53.

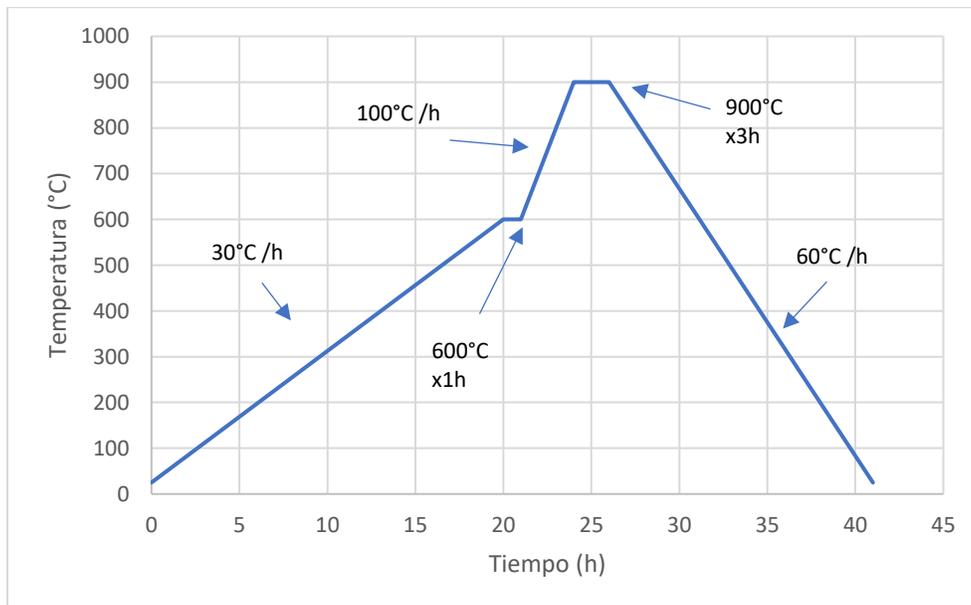


Figura 53: Diagrama de sinterizado para piezas con temperatura máxima de 900°C.

Existe un caso particular en el que una de las muestras sublimadas sin sinterizar se introduce en un baño de parafina en un intento de mantener la estructura con la herramienta de corte, para posteriormente realizar el sinterizado. En este caso, además de requerir la combustión de los compuestos orgánicos, se debe derretir y auto combustionar la parafina. La temperatura de auto combustión se extrae del informe de libre acceso del sitio web de Numaligarh Refinery Limited (NRL) [34], generando entonces el diagrama de sinterizado presentado en la Figura 54.

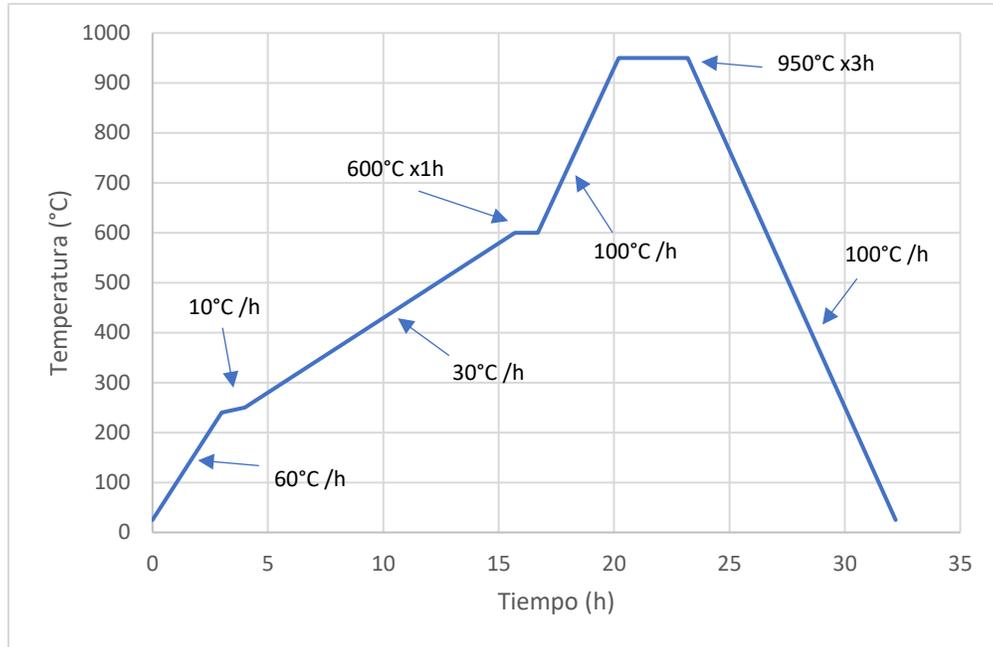


Figura 54: Diagrama sinterizado a 950°C para muestra incrustada en parafina.

Las muestras son cuidadosamente acomodadas en una de las placas refractarias para alta temperatura (Figura 55), asegurándose de mantener el orden con los viales correspondientes para mantener el correcto etiquetado de las muestras y también evitando la destrucción de estas por la manipulación.



Figura 55: Muestras ordenadas antes de entrar al horno de alta temperatura.

Luego, simplemente se introduce la placa con las muestras dentro del horno (Figura 56) y se introduce en el equipo el programa de sinterizado deseado con los controles del mismo.

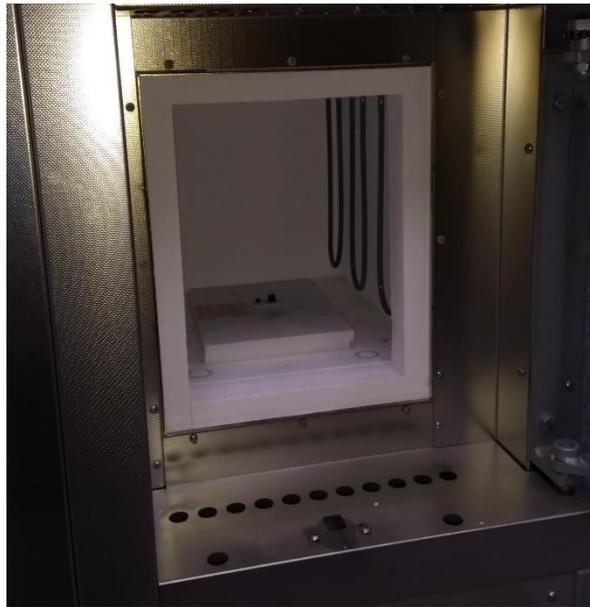


Figura 56: Muestras dentro de la cámara refractaria de alta temperatura Nabertherm GmbH 30-3000 °C.

En la Figura 57 se observa el material sinterizado, el cual posee propiedades mecánicas suficientes para manipularlo sin mayores riesgos, incluyendo procesos de corte y pulido.

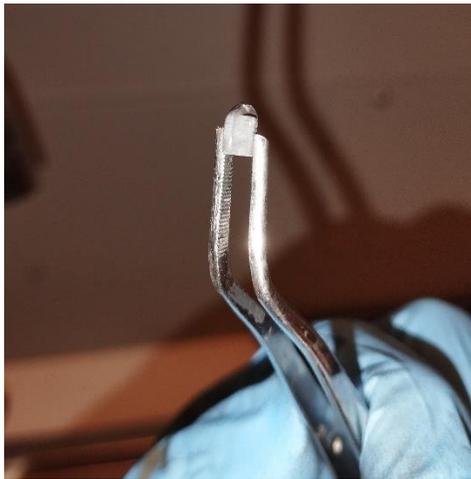


Figura 57: Material sinterizado a 1200°C en horno de alta temperatura.

Posterior al sinterizado se obtiene el material final, por lo que los siguientes pasos corresponden a procesos para el análisis de propiedades y estructura. Las muestras pueden etiquetarse y almacenarse por un tiempo indefinido (Figura 58).

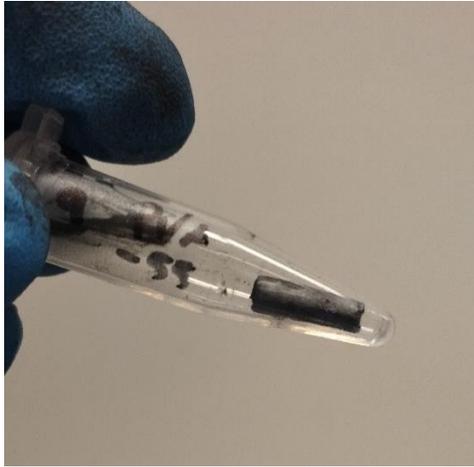


Figura 58: Muestra sinterizada dentro de vial original.

En la Figura 59 se incluye el fenómeno de reducción volumétrica de las piezas tras el sinterizado a 1200°C , donde se evidencia el cambio en las dimensiones macroscópicas del material. Es por lo anterior que se busca iterar la temperatura de sinterizado y así minimizar la pérdida de porosidad global.



Figura 59: Izq. Muestra sublimada antes de ingresar a horno. Der. Muestra sinterizada a 1200°C . Se aprecia reducción de dimensiones.

Como se puede observar en la Tabla 6, la densidad global obtenida en las muestras se encuentra en torno a 0.6 g/cm^3 y la porosidad *Bulk* en torno al 90%. Sin embargo, la muestra 9, que posee una reducción del diámetro del 31.1%, posee finalmente una densidad casi 110% superior, es decir de 1.269 g/cm^3 tal como lo esperado. Esta densidad conlleva a una disminución de la *bulk porosity* de 10 puntos porcentuales, bajando al 80%.

Tabla 6: Valores calculados para densidad de muestras y Porosidad global (Bulk porosity)

Viales	m(g)	V (cm ³)	rho_g (g/cm ³)	bulk_por
15	0,0257	0,0449	0,572	91,0%
16	0,1682	0,3106	0,541	91,5%
17	0,1343	0,2241	0,599	90,6%
15b	0,1836	0,2857	0,643	89,9%
16b	0,2160	0,3161	0,683	89,3%
17b	0,2038	0,3149	0,647	89,8%
9	0,1321	0,1041	1,269	80,1%

5 Conclusiones

En el desarrollo de este trabajo se hace uso de los instrumentos, equipos e insumos disponibles en el laboratorio de materiales avanzados (*Amlab*) del departamento de ingeniería mecánica de la Universidad de Chile y del laboratorio de materiales del departamento de ingeniería química y biotecnología (IQBT), generando múltiples piezas de material cerámico con una microestructura porosa alineada de distintas características, utilizando polvos cerámicos comerciales de LSCF. Con el objetivo de obtener este material, se realiza la puesta en marcha de los equipos principales del proceso, además de pruebas en las capacidades y parámetros. También se diseña el proceso de manufactura en general, para posteriormente realizar iteraciones del proceso. En este sentido, se concluye que el equipo disponible es suficiente para realizar el proceso de *freeze casting*.

Se analizan cambios en las estructuras obtenidas al modificar parámetros del proceso: se estudian distintas mezclas cerámicas, utilizando formulaciones que incluyen el uso de dos *binder* distintos (PVA y PEG) y dos dispersantes (Ácido cítrico y PAA) para identificar sus efectos tanto el proceso de manufactura mismo como en las estructuras obtenidas. Se concluye que la combinación de PVA y PAA como aditivos genera una fase acuosa conveniente para la manipulación y preparación de la mezcla. Además, en distintas muestras se modifican dos parámetros importantes del proceso: Temperatura de la superficie fría y carga sólida en la mezcla (wt% LSCF), con el fin de analizar el efecto en la formación de la estructura. Sin embargo, se identifica un parámetro que afecta en mayor medida no sólo a la microestructura esperada, sino también los parámetros del material final (densidad real ρ y porosidad global), que es la temperatura de sinterizado. Se concluye que altas temperaturas de sinterizado ($\sim 1200^\circ\text{C}$) generan un aumento superior al 100% en la densidad real de la muestra con respecto a la misma post-sublimación del solvente, disminuyendo la porosidad global y potencialmente eliminando la microestructura porosa obtenida.

Las muestras fueron analizadas con microscopio electrónico (SEM) para observar la microestructura. Se obtuvieron estructuras porosas alineadas en las primeras muestras al utilizar una combinación de PVA como aglomerante (1.8wt%) y PAA como dispersante (0.6wt%), con una carga sólida en torno al 55wt%, con una longitud de onda característica (λ) en torno a los 10-15 μm . Sin embargo, esta estructura no se encontró en la totalidad del material, sino más bien en zonas dispersas. Posteriormente, se realiza el proceso con una carga sólida menor (40wt%) y, sin realizar el proceso de sinterizado, se obtiene una microestructura porosa alineada con porosidades en el orden de los 10 μm de forma consistente y distribuidas ordenadamente en las caras expuestas de las muestras. Como no se realiza el sinterizado, las muestras no poseen estabilidad estructural suficiente, por lo que las imágenes se obtienen utilizando un microscopio óptico. De esta experiencia se concluye que la estructura deseada se ve afectada negativamente por el proceso de sinterizado diseñado.

Se obtiene un proceso de manufactura general para la generación de la microestructura deseada. Sin embargo, bastantes parámetros deben ser ajustados para obtener una microestructura de forma consistente. Utilizando la formulación, temperaturas de congelación y proceso de liofilización anteriormente descritos, generan una estructura porosa alineada, pero para generar un material con utilidad estructural es necesario ajustar adecuadamente la temperatura y tiempo de sinterizado. Existe una temperatura óptima entre 950-1200 °C en la que se obtiene un material con suficiente resistencia mecánica sin que ello implique el colapso de las porosidades obtenidas. En ese sentido, se recomienda iterar el proceso de sinterizado a distintas temperaturas y tiempos hasta obtener las características deseadas.

Bibliografía

- [1] C. Gaudeillere y J. M. Serra, «Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications,» *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, nº 55 doi:10.1016/j.bsecv.2016.02.002, pp. 45-54, 2016.
- [2] A. Nechache y S. Hody, «Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 111322, p. 149 doi:10.1016/j.rser.2021.111322, 2021.
- [3] L. Ye y K. Xie, «High-temperature electrocatalysis and key materials in solid oxide electrolysis cells,» *Journal of Energy Chemistry*, p. doi:10.1016/j.jechem.2020.06.050, 2020.
- [4] O. Posdziech, K. Schwarze y J. Brabandt, «Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 30, pp. 1-13 doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.169, 2018.
- [5] Y. Du, N. Hedayat, D. Panthi, H. Ilkhani y B. Emley, «Freeze-casting for the fabrication of solid oxide fuel cells: A review,» *Materialia*, nº 1 doi:10.1016/j.mtla.2018.07.005, pp. 198-210, 2018.
- [6] S. Deville, S. Meille y J. Seuba, «A meta-analysis of the mechanical properties of ice-templated ceramics and metals,» *Science and Technology of Advanced Materials*, nº 15 doi:10.1088/1468-6996/16/4/043501, 2015.
- [7] D. Roberts, «Vox,» 16 February 2018. [En línea]. Available: <https://www.vox.com/energy-and-environment/2018/2/16/16926950/hydrogen-fuel-technology-economy-hytech-storage>. [Último acceso: 3 November 2021].
- [8] Y. F. Song, X. M. Zhang, G. X. Wang y X. H. Bao, «High-Temperature CO₂ Electrolysis in Solid Oxide Electrolysis Cells: Developments, Challenges, and Prospects,» *Solid-Oxide Electrolysis Cells, Advanced Materials*, nº 1902033, p. doi:10.1002/adma.201902033, 2019.

- [9] L. Bi, S. Boulfrad y E. Traversa, «Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides,» *Royal Society of Chemistry*, n° 24 doi:10.1039/c4cs00194, pp. 8255-8270, 2014.
- [10] R. Küngas, «Review—Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies,» *Journal of The Electrochemical Society*, n° 167, pp. doi:10.1149/1945-7111/ab7099, 2020.
- [11] A. M. Soydan, O. Yıldız, A. Durgun, O. Y. Akduman y A. Ata, «Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 44, pp. 30339-30347 doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.156, 2019.
- [12] T. L. Cable y S. W. Sofie, «A symmetrical, planar SOFC design for NASA's high specific power density requirements,» *Journal of Power Sources*, n° 174 doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.110, pp. 221-227, 2007.
- [13] G. Shao, D. A. H. Hanaor, X. Shen y A. Gurlo, «Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures—A Review of Novel Materials, Methods, and Applications,» *Advanced Science News - Advanced Materials*, n° 32 doi:10.1002/adma.201907176, 2020.
- [14] C. Körber, G. Rau, M. Cosman y E. Cravalho, «INTERACTION OF PARTICLES AND A MOVING ICE-LIQUID INTERFACE,» *Journal of Crystal Growth*, n° 72 doi:10.1016/0022-0248(85)90217-9, pp. 649-662, 1985.
- [15] T. Wu, W. Zhang, B. Yu y J. Chen, «A novel electrolyte-electrode interface structure with directional micro-channel fabricated by freeze casting: A minireview,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 30 doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.224, pp. 1-11, 2017.
- [16] S. Deville, *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*, Manchester, UK: Springer, 2017.
- [17] A. Lichtner, D. Jauffres, C. Martin y R. Bordia, «Processing of Hierarchical and Anisotropic Porosity LSM-YSZ Composites,» *Journal of The American Ceramic Society*, n° doi:10.1111/jace.12478, pp. 1-9, 2013.
- [18] S. Zhua, L. Caoa, Z. Xiongca, C. Lub y Z. Gao, «Enhanced piezoelectric properties of 3-1 type porous 0.94Bi0.5Na0.5TiO3-0.06BaTiO3 ferroelectric ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, n° 38 doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.033, pp. 2251-2255, 2018.

- [19] X. Tingting, W. Chang-An y G. Rui, «Microstructure and Electrical Properties of Porous PZT Ceramics with Unidirectional Pore Channel Structure Fabricated by Freeze-casting,» *Key Engineering Materials*, Vols. %1 de %2512-515, n° doi:10.4028/www.scientific.net/kem.512-515.1347 , pp. 1347-1350, 2012.
- [20] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, Missouri: CRC Press, 2008.
- [21] Labconco Corporation, «User's Manual,» de *FreeZone (R) Benchtop Freeze Dryers*, Kansas City, 2018.
- [22] C. Corporation, «ChemaLogic,» 1995-2018. [En línea]. Available: <http://www.chemicallogic.com/Pages/DownloadPhaseDiagrams.html>. [Último acceso: 15 Noviembre 2021].
- [23] S. Rivas, «Diseño y construcción de un aparato de freeze-casting para la fabricación de probetas cerámicas con porosidad alineada,» Departamento de ingeniería mecánica, Universidad de Chile, Santiago, 2022.
- [24] W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Utah: Wiley, 2001.
- [25] J. Seuba, J. Leloup, S. Richaud, S. Deville, C. Guizard y A. J. Stevenson, «Fabrication of ice-templated tubes by rotational freezing: Microstructure, strength, and permeability,» *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, vol. 37, n° 6, pp. 2423-2429, 2017.
- [26] J. Davies y J. Binner, «The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions,» *Journal of the European Ceramic Society*, n° [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00012-1), pp. 1539-1553, 2000.
- [27] P. C. Hidber, T. J. Graule y L. J. Gauckler, «Citric Acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 10 doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08006.x, pp. 1857-1867, 1996.
- [28] W. Y. Maeng, K. H. Kim, H. C. Kwon, K. B. Seong y H. Y. Yang, «DISPERSION CHARACTERISTICS OF PAA (POLYACRYLIC ACID) FOR TUBE FOULING CONTROL IN NUCLEAR POWER PLANT,» *proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing*, n° https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9_11, pp. 79-83, 2013.

- [29] S. P. Jiang, «Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells - A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212>, pp. 7448-7493, 2019.
- [30] NexCeris, «FuelCell Materials,» 2022. [En línea]. Available: <https://fuelcellmaterials.com/products/powders/cathode-powders/cathode-lanthanum-based/lanthanum-strontium-cobalt-ferrite-premium-powder/>. [Último acceso: 16 Mayo 2022].
- [31] H. C. Hamaker, «The London - Van Der Waals attraction between spherical particles,» *Physica*, vol. 4, n° 10 doi:10.1016/s0031-8914(37)80203-7, pp. 1058-1072, 1937.
- [32] Z. Peng y L. Xue Kong, «A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, n° doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012, pp. 1061-1071, 2007.
- [33] M. ANDANASTUTI, A. H. NOORASHRINA, M. NORHAMIDI y W. D. WAN RAMLI, «Sintering Effects on LSCF Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs),» *Advanced Materials Research*, Vols. %1 de %2139-141, n° doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.139-141.141, pp. 141-144, 2010.
- [34] Numaligarh Refinery Limited (NRL), «Official Website of Numaligarh Refinery Limited,» 2020. [En línea]. Available: https://www.nrl.co.in/images/left_menu/PARAFFIN_MSDS.PDF. [Último acceso: 18 Agosto 2022].

Anexos

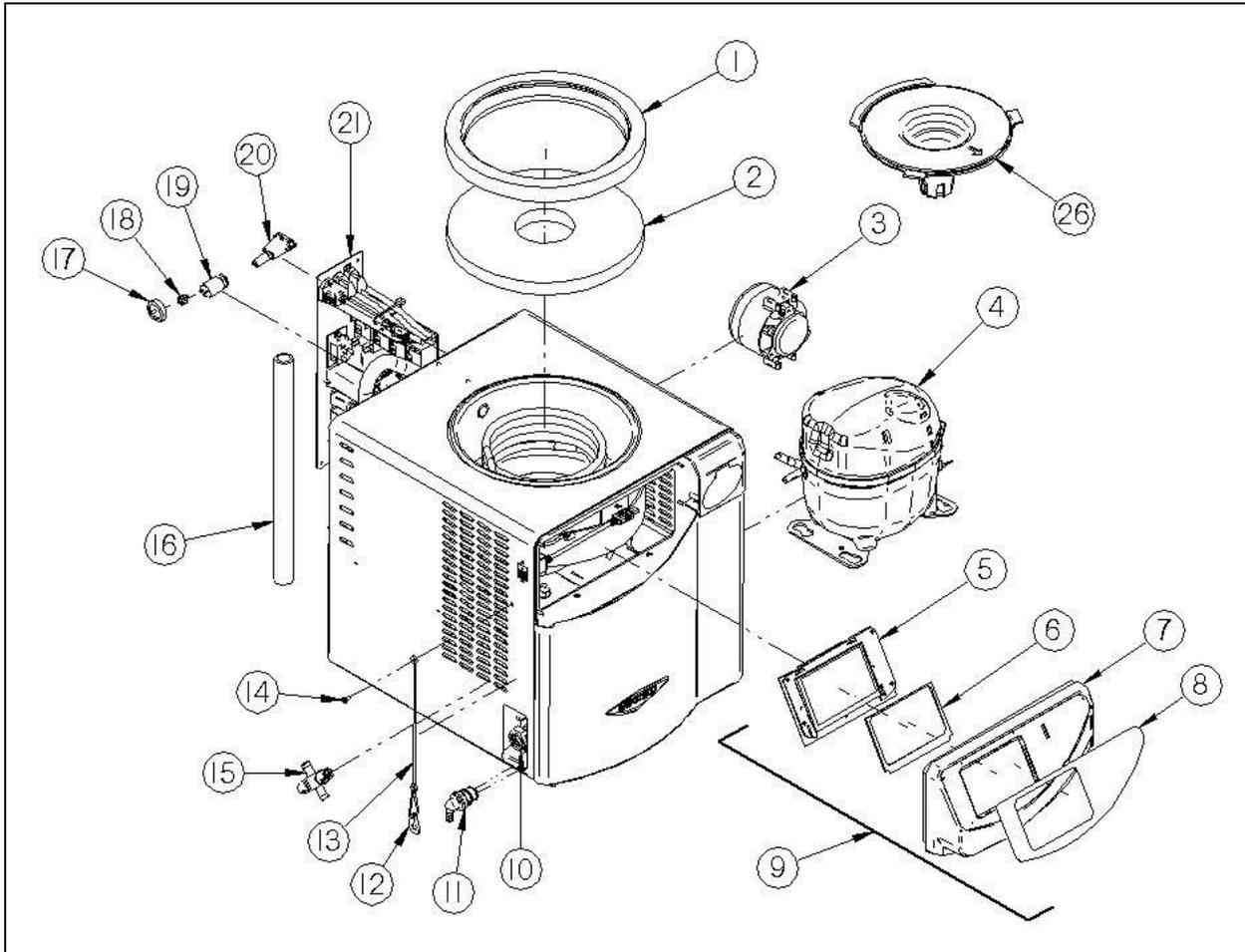
Anexo A

Características liofilizador *FreeZone 2.5L*

Appendix A: Freeze Dryer Components

2.5L -50C Models (70020xxxx)

2.5L -84C Models (71020xxxx)

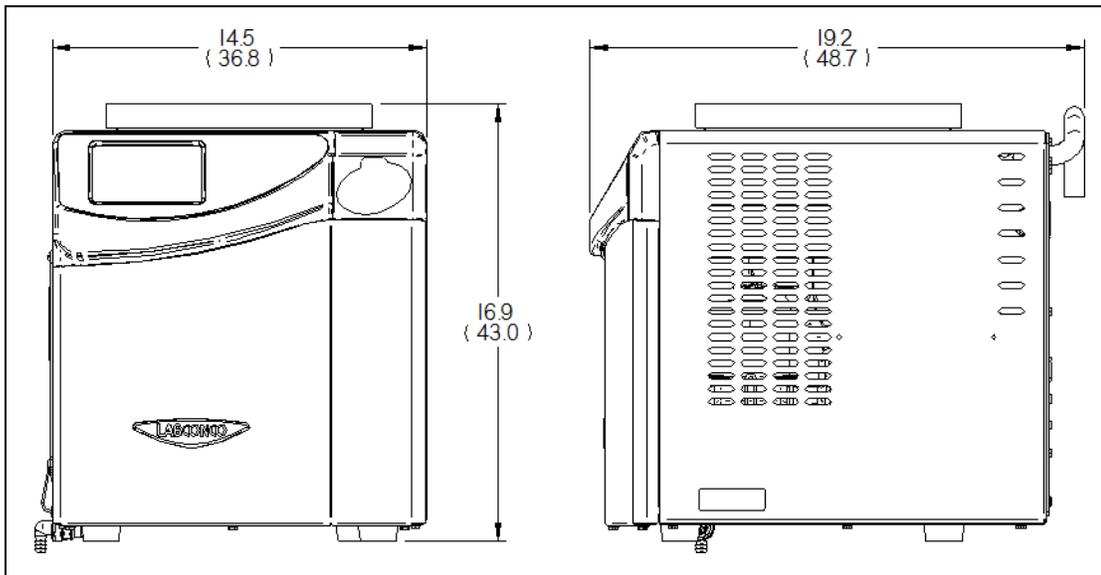


*2.5L -50C Model Shown

APPENDIX B

FREEZE DRYER DIMENSIONS

2.5L -50C Models (70020****)



APPENDIX C

FREEZE DRYER

SPECIFICATIONS

This Appendix contains technical information about the Freeze Dryer including electrical specifications and operating conditions.

Electrical Specifications

Catalog #	Description	Voltage		Frequency (Hz)	Amps Max. with Vacuum Pump
		Nominal	Operating Range		
70020xxxx	2.5L -50C	115V	103-127	60	14
		230V	187-253	60	7
		230V	198-253	50	7
71020xxxx	2.5L -84C	115V	103-127	60	16
		230V	187-253	60	10
		230V	198-253	50	10
70040xxxx	4.5L -50C	115V	103-127	60	14
		230V	187-253	60	7
		230V	198-253	50	7
71040xxxx	4.5L -84C	115V	103-127	60	16
		230V	187-253	60	10
		230V	198-253	50	10
72040xxxx	4.5L -105C	115V	103-127	60	16
		230V	187-253	60	10
		230V	198-253	50	10
70080xxxx	8L -50C	115V	103-127	60	14
		230V	187-253	60	7
		230V	198-253	50	7

Environmental Conditions

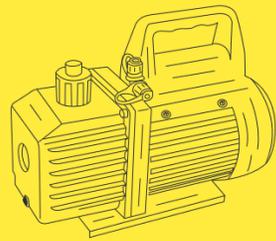
- Indoor use only.
- Ambient temperature range: 41° to 104°F (5° to 40°C).
- Maximum relative humidity: 80% for temperatures up to 88°F (31°C), decreasing linearly to 50% relative humidity at 104°F (40°C).
- Main supply voltage fluctuations not to exceed $\pm 10\%$ of the nominal voltage.
- Transient overvoltages according to Installation Categories II (Overvoltage Categories per IEC 1010). Temporary voltage spikes on the AC input line that may be as high as 1500V for 115V models and 2500V for 230V models are allowed.
- Used in an environment of Pollution degrees 2 (i.e., where normally only non-conductive atmospheres are present). Occasionally, however, a temporary conductivity caused by condensation must be expected, in accordance with IEC 664.

Anexo B

Información de placa bomba de vacío rotatoria VP2100 de doble etapa y manual del equipo.

Model	VP 2100
Free Air Displacement	12 CFM
Ultimate Vacuum	3×10^{-1} Pa
Voltage	220V~50/60Hz
Power	1 HP

VACUUM PUMP

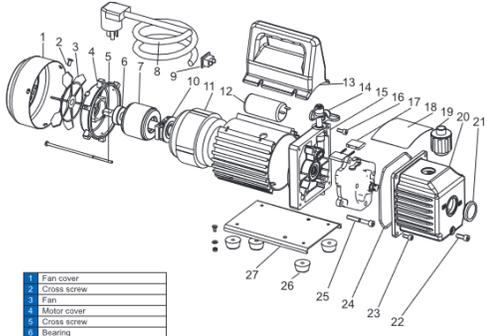


VACUUM PUMP

VACUUM PUMP

VI.Exploded Drawing

Please read the operating manual carefully before using and reserve it properly



- | | |
|----|---------------------------|
| 1 | Fan cover |
| 2 | Cross screw |
| 3 | Fan |
| 4 | Motor cover |
| 5 | Cross screw |
| 6 | Bearing |
| 7 | Motor rotor |
| 8 | Power supply cords |
| 9 | Power switch |
| 10 | Centrifugal switch |
| 11 | Motor stator |
| 12 | Capacitor |
| 13 | Handle |
| 14 | Inlet fitting |
| 15 | Treads |
| 16 | Screw |
| 17 | Rotary-vane |
| 18 | Cap board |
| 19 | Exhaust fitting |
| 20 | Die cast aluminum housing |
| 21 | Sight glass |
| 22 | Oil drain cap |
| 23 | Screw |
| 24 | Seal |
| 25 | Screw |
| 26 | Rubber foot |
| 27 | Base |

VACUUM PUMP

will improve briefly while the oil is sealing the leak.

(2) Be sure the pump oil is clean. A badly contaminated pump may require several oil flushes.

(3) Be sure the oil is at the proper level. For maximum pump operation, the oil must be even with OIL LEVEL line on the sight glass when the pump is running. Do not overfill---- operating temperatures will cause the oil expand, so it will appear at a higher level than when the pump is not running. To check the oil level, start the pump with the inlet capped, Check the oil level in the sight glass. Add oil if necessary.

V. Technical Parameter

Single Stage Vacuum Pump														
Model	VP115		VP125		VP125+		VP135		VP145		VP160		VP180	
Voltage	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz												
Free Air Displacement	CFM	1.5	1.8	2.5	3	3	3.5	3.5	4	4.5	5	6	7	8
	L/min	42	50	70	84	84	100	100	114	128	142	170	198	226
Ultimate Vacuum	Pa	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	mbar	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Motor		1/4	1/4	1/4	1/4	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Inlet Fitting	1/4" Flare													
Oil Capacity		320	300	320	320	320	350	350	350	450	450	450	450	800
Dimensions(mm)		270x119x216												
Net Weight(kg)		5.3	5.5	5.5	5.5	5.5	6.5	6.8	6.8	10	10	14	14	14

Dual Stage Vacuum Pump														
Model	VP215		VP225		VP235		VP245		VP260		VP280		VP2100	
Voltage	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz	220V ~/50Hz	110V ~/60Hz
Free Air Displacement	CFM	1.5	1.8	2.5	3	3.5	4	4.5	5	6	7	8	9	10
	L/min	42	50	70	84	100	114	128	142	170	198	226	254	283
Ultimate Vacuum	Pa	3x10 ⁻¹												
	mbar	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	Microin	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Motor		1/4	1/4	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1	1	1	1
Inlet Fitting	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare	1/4" Flare
Oil Capacity		310	280	300	300	350	350	350	350	400	400	400	400	700
Dimensions(mm)		270x119x216	270x119x216	320x134x232	320x134x232	320x134x232	320x134x232	320x134x232	320x134x232	370x149x250	370x149x250	390x164x250	390x164x250	390x164x250
Net Weight(kg)		6	7	11	11	11.8	15	15	15.5	15.5	16	16	16	16

5

VACUUM PUMP

2.To shut down your pump after use

To help prolong pump life and promote easy starting. Follow these procedures for shutdown.

- (1) Close the manifold valve between the pump and the system.
- (2) Remove the hose from the pump inlet.
- (3) Cap the inlet port to prevent any contamination or loose particles from entering the port.

III.To maintain your high vacuum pump

1.Vacuum pump oil:

The condition and type of oil used in any high vacuum pump are extremely important in determining the ultimate attainable vacuum. We recommend the use of High Vacuum Pump Oil. This oil has been specifically blended to maintain maximum viscosity at normal running temperatures and to improve cold weather starts.

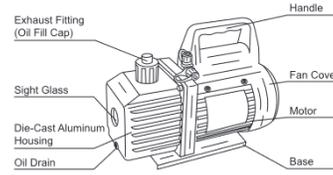
2.Oil Change Procedure

- (1) Be sure the pump is warmed up.
- (2) Remove the OIL DRAIN cap. Drain contaminated oil into a suitable container and dispose of properly. Oil can be forced from the pump by opening the inlet and partially blocking the exhaust with a cloth while the pump is running. Do not operate the pump for more than 20 seconds using this method.
- (3) When the flow of oil has stopped, tilt the pump forward to drain residual oil.
- (4) Replace the OIL DRAIN cap. Remove the exhaust fitting and fill the reservoir with new vacuum pump oil until the oil just shows at the bottom of the sight glass. The approximate oil capacity of the pump is 180-800ml (reference the technical data).
- (5) Be sure the inlet ports are capped then turn on the pump. Allow it to run for one minute then check the oil level space. If the oil is below the sight glass OIL LEVEL line add oil slowly (with the pump running) until the oil reaches the OIL LEVEL line. Replace the exhaust fitting, making sure the inlet is capped and the drain cap is tight.

3

VACUUM PUMP

I. Pump components



II. Operating Manual

1. Before using your vacuum pump

In all cases, motors are designed for operating voltages plus or minus 10% of the normal rating. Single voltage motors are supplied fully connected and ready to operate.

(1) Check to be sure the voltage and frequency at the outlet match the specifications on the pump motor decal. Check the ON-OFF switch to be sure it is in the OFF position before you plug the pump into an outlet. Remove and discard the exhaust cap from the end of the pump's handle.

(2) The pump is shipped without oil in the reservoir. Before starting the pump, fill it with oil. Remove the Exhaust Fitting cap and add oil until oil just shows in the bottom of the sight glass. The approximate oil capacity of the pump is 180-800ml (reference the technical data).

(3) Replace the Exhaust Fitting cap and remove the cap from one of the inlet ports. Turn the motor switch to ON. When the pump runs smoothly, replace the cap on the inlet port. This may take from two to 30 seconds depending on the ambient temperature. After the pump runs for approximately one minute check the sight glass for proper oil level. The level should be even with the sight glass oil level line. Add oil if necessary.

Note: When the pump is running, the oil level should be even with the line on the sight glass. Under filling will result in poor vacuum performance. Over filling can result in oil blowing from the exhaust.

2.To shut down your pump after use

2

VACUUM PUMP

(6a) If the oil is badly contaminated with sludge that forms when water is allowed to collect in the oil, you may need to remove the oil reservoir cover and wipe it out.

b) Another method of dealing with heavily contaminated oil is to force the oil from the pump reservoir. To do this, allow the pump to run until it is warmed up. While the pump is still running remove the oil drain cap. Slightly restrict the exhaust. This will back-pressure the oil reservoir and force the oil from it, carrying more contamination. When the oil ceases to flow, turn off the pump.

Repeat this procedure as required until the contaminant is removed.

Replace the OIL DRAIN cap and refill the reservoir to the proper level with fresh pump oil.

IV.Troubleshooting Guide

Your pump has been for dependable use and long life. If something should go wrong, the following guide will help you get the pump back into service as quickly as possible.

If disassembly of the pump is required, please check your warranty. The warranty may be voided by misuse or customer tampering which results in the pump being inoperable.

1.Failure To Start

Check the line voltage. The pump need to start at $\pm 10\%$ line voltage (loaded) at 32°F. At extremes, switching between the start and run windings may occur.

2.Oil leakage

- (1) Be sure the oil is not a residual accumulation from spillage, etc.
- (2) If leakage exists the module cover gasket or the shaft seal may need replacing. If leakage exists in the area of the oil drain plug you may need to reseat the plug using a commercial pipe thread sealer.

3.Failure To Pull A Good Vacuum

(1) Be sure the vacuum gauge and all connections are in good condition and leak free. You can confirm leakage by monitoring the vacuum with a thermistor gauge while applying vacuum pump oil at connections or suspected leak points. The vacuum

4

Anexo C

Tabla de datos sobre las muestras

Viales	m_vial (g)	m_lscf (g)	m_A (g)	m_tot (g)	carga s (wt%)	err (g)	err (%)	T° fria (°C)	Binder	Disp.	T° Sint. (°C)
1	0,3846	0,5910	0,4678	1,4433	55,82%	-0,0001	0,007%	-80	PVA	-	1200
2	0,3832	0,5933	0,5669	1,5422	51,14%	-0,0012	0,078%	-70	PVA	-	1200
3	0,3999	0,6065	0,4189	1,4241	59,15%	-0,0012	0,084%	-60	PVA	-	1200
4	0,3862	0,5839	0,4743	1,4447	55,18%	0,0003	0,021%	-70	PVA	Ácido cítrico	1200
5	0,3962	0,5907	0,5161	1,5028	53,37%	-0,0002	0,013%	-60	PVA	Ácido cítrico	1200
6	0,3762	0,6030	0,6156	1,5943	49,48%	-0,0005	0,031%	-60	PVA	Ácido cítrico	1200
7	0,3835	0,5405	0,5323	1,4547	50,38%	-0,0016	0,110%	-70	PVA	Ácido cítrico	1200
8	0,3965	0,5932	0,4635	1,4532	56,14%	0,0000	0,000%	-50	PVA	PAA	1200
9	0,3713	0,5856	0,5304	1,4870	52,47%	-0,0003	0,020%	-55	PVA	PAA	1200
10	0,3911	0,6084	0,5263	1,5242	53,62%	-0,0016	0,105%	-50	PVA	PAA	1200
11	0,3890	0,5437	0,6122	1,5447	47,04%	-0,0002	0,013%	-45	PVA	PAA	1200
12	0,3807	0,6553	0,5902	1,6255	52,61%	-0,0007	0,043%	-55	PEG	PAA	1200
13	0,3807	0,5771	0,5388	1,4954	51,72%	-0,0012	0,080%	-50	PEG	PAA	1200
14	0,3804	0,6174	0,5053	1,5030	54,99%	-0,0001	0,007%	-45	PEG	PAA	1200
15	0,7312	0,6391	0,8511	2,2223	42,89%	0,0009	0,040%	-55	PVA	PAA	-
16	0,7737	0,5627	0,9375	2,2740	37,51%	0,0001	0,004%	-50	PVA	PAA	900
17	0,7555	0,6057	0,8741	2,2353	40,93%	0,0000	0,000%	-40	PVA	PAA	900
15b	-	-	-	-	42,89%	-	-	-60	PVA	PAA	900
16b	-	-	-	-	37,51%	-	-	-50	PVA	PAA	900
17b	-	-	-	-	40,93%	-	-	-40	PVA	PAA	-
				σ_1 (55%)	3,10%	err_p (%)	0,0004				
				σ_2 (40%)	2,72%						