

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Ingeniería Aeroespacial

Desarrollo de un protocolo para el uso de un peltier en el proceso de enfriamiento direccional

Autor: Cristóbal García Sobrino

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

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

Sevilla, 2020



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería Aeroespacial

Desarrollo de un protocolo para el uso de un peltier en el proceso de enfriamiento direccional

Autor:

Cristóbal García Sobrino

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor Titular

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

Sevilla, 2020

Trabajo de Fin de Grado: Desarrollo de un protocolo para el uso de un peltier en el proceso de enfriamiento direccional

Autor: Cristóbal García Sobrino
Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

Agradecimientos

A mis padres, porque gracias a ellos he podido cumplir el sueño de convertirme en ingeniero y así poder dedicarme a mi vocación. Su apoyo durante estos años ha sido incondicional y nunca dudaron de mis capacidades, a pesar de muchas derrotas.

A mis hermanos por sus ánimos y plena confianza en mi, su ayuda cuando la he necesitado y por hacerme sentir en casa durante los años de universidad.

También quiero agradecer a Javier Lloreda su completa disponibilidad y el aporte de buenas ideas para la realización del presente trabajo. Sus consejos y explicaciones fueron de vital ayuda para la elaboración y organización de la memoria.

*Cristóbal García Sobrino
Sevilla, 2020*

Resumen

La técnica de freeze casting para la fabricación de materiales porosos ha ganado importancia con el paso de los años. Grosso modo, esta técnica se basa en la solidificación de una disolución de partículas metálicas o cerámicas utilizando distintos sistemas de enfriamiento, para luego, eliminar los cristales de disolvente y así, conseguir una estructura porosa.

El presente trabajo busca una alternativa a los métodos de enfriamiento utilizados hasta el momento, con el que poder tener un control preciso de la estructura cristalina del disolvente, y como fin último, de la morfología de poros.

El avance de los semiconductores de los últimos años ha permitido un gran desarrollo de la termoelectricidad, por lo que se propone el uso de un enfriador termoeléctrico o célula peltier, para llevar a cabo un enfriamiento unidireccional de una suspensión coloidal con freeze casting.

Antes de incluir una célula peltier en el proceso de solidificación se estudia este dispositivo de forma aislada en condiciones ambientales. La idea es comprobar la diferencia de temperatura entre las superficies de la placa peltier en función de la potencia eléctrica consumida. Una vez encontrado el intervalo de potencias, que generen una diferencia de temperaturas adecuada para la solidificación de la suspensión, se procede a analizar el efecto del enfriador termoeléctrico sobre el cambio de fase de líquido a sólido. Para ello, se calcularán tres variables: velocidad de solidificación (del frente sólido), velocidad de enfriamiento y gradiente térmico.

Si se logra controlar estas tres variables con la ayuda del dispositivo peltier, se podrá elaborar un patrón que relacione las magnitudes eléctricas utilizadas y las variables termodinámicas calculadas, de manera que, para conseguir una estructura porosa concreta, solo habrá que reproducir las condiciones estudiadas.

Abstract

Freeze casting technique for the manufacturing of porous materials has gained importance over the years. Roughly, this technique is based on the solidification of a solution of metallic or ceramic particles using different cooling systems, to later eliminate the solvent crystals and thus achieve a porous structure.

The present work seeks an alternative to the cooling methods used up to now, with which to have a precise control of the crystalline structure of the solvent, and as an ultimate goal, of the pore morphology.

The advancement of semiconductors in recent years has allowed a great development of thermoelectricity, so it is proposed to use a thermoelectric cooler or peltier cell, to carry out unidirectional cooling of a colloidal suspension with freeze casting.

Before including a peltier cell in the solidification process, this device is studied in isolation under ambient conditions. The idea is to check the temperature difference between the surfaces of the peltier plate as a function of the electrical power consumed. Once the range of powers has been found, which generate a suitable temperature difference for the solidification of the suspension, the effect of the thermoelectric cooler on the change of phase from liquid to solid is analyzed. For this, three variables will be calculated: solidification speed (of the solid front), cooling speed and thermal gradient.

If these three variables can be controlled with the help of the peltier device, a pattern can be elaborated that relates the electrical quantities used and the calculated thermodynamic variables, so that, to achieve a specific porous structure, it will only be necessary to reproduce the conditions studied.

Índice

<i>Resumen</i>	III
1 Introducción	1
1.1 Motivación y objetivos	1
1.2 Freeze Casting	3
1.2.1 La solidificación de materiales	3
1.2.2 Reseña histórica	9
1.2.3 Metodología del Freeze Casting	11
1.2.4 Factores que afectan a la porosidad	12
1.2.5 Sistemas de enfriamiento en freeze casting	15
1.3 Enfriador termoeléctrico	19
1.3.1 Contexto histórico	19
1.3.2 Principio de funcionamiento	20
1.3.3 Diseño de un enfriador termoeléctrico	22
2 Desarrollo experimental	23
2.1 Material de laboratorio	23
2.2 Experiencias con el enfriador termoeléctrico aislado a temperatura ambiente	26
2.3 Experiencias con el enfriador termoeléctrico dentro de la incubadora a 50 °C	27
2.4 Experimentación con canfeno	28
3 Resultados Experimentales	33
3.1 Comportamiento aislado del enfriador termoeléctrico a temperatura ambiente	33
3.2 Comportamiento del enfriador termoeléctrico dentro de la incubadora a 50 °C	36
3.3 Solidificación del canfeno, enfriamiento unidireccional	38
4 Conclusiones	45
<i>Índice de Figuras</i>	47
<i>Índice de Tablas</i>	49
<i>Bibliografía</i>	51

1 Introducción

1.1 Motivación y objetivos

La fabricación de materiales porosos ha ganado importancia con el paso de los años y, con ella, se han hecho avances en su proceso de obtención. En general, las piezas fabricadas con estos materiales poseen una densidad muy baja y sus propiedades mecánicas y estructurales están relacionadas con la naturaleza de los elementos implicados y morfología porosa. Algunas de sus aplicaciones son la absorción de ruido y vibraciones, intercambio de calor y como superficie para catálisis. También se usan como elementos de absorción de energía de impacto o reducción de peso.

Asociando sus utilidades al ámbito aeroespacial, aparecen finalidades de materiales porosos en intercambiadores de calor, como el Loop Heat Pipe (LHP). Este es un dispositivo de transferencia de calor cuyo principio de operación se basa en la evaporación y condensación de un fluido de trabajo, que es bombeado a través de un circuito cerrado gracias a fuerzas de capilaridad [Montes, 2014]. Los LHP tienen dos mechas en el evaporador. La mecha primaria está hecha de poros finos con el propósito de desarrollar una alta presión capilar para hacer circular el fluido alrededor del circuito, mientras que la mecha secundaria está hecha de poros grandes con el propósito de manejar el flujo de fluido entre la cámara de compensación y el evaporador. La mecha secundaria conecta físicamente el evaporador al depósito para suministrar líquido a la mecha primaria, particularmente cuando el depósito está debajo del evaporador o en condiciones de microgravedad. En este tipo de intercambiadores, las áreas de evaporación y condensación están físicamente separadas y el vapor y el líquido fluyen a través de diferentes líneas de transporte. Se ha usado como parte del subsistema de control térmico de vehículos espaciales, como en satélites meteorológicos de China y el ICESat de la NASA [Montes, 2014].

También se pueden ver estos materiales en aplicaciones biomédicas. La compañía NanoGrow en la que trabaja el investigador Andrew Hamilton, ha elaborado una novedosa técnica de fabricación de material poroso con la que deposita capas de nanoarcilla y polímero para crear nanocompuestos muy reforzados con una estructura porosa de gran rigidez, en un proyecto coordinado con la Universidad de Southampton. La empresa utiliza este material como andamio para ingeniería de tejidos, por ejemplo para reparar lesiones traumáticas. Se sustituye el hueso dañado por esta estructura porosa, a partir de la cual circularán las células para fijarse al hueso nuevo y crecer [Hamilton, 2018].

Los materiales porosos aún no han alcanzado un nivel de desarrollo óptimo, debido principalmente a problemas de los procesos de producción que están relacionados con los costes de producción, control del proceso y calidad de los porosos resultantes. Este trabajo versa sobre una técnica particular de fabricación de materiales porosos, que gana un especial interés en las últimas dos décadas sobre todo para el procesamiento de biomateriales poliméricos y cerámicos, conocida como freeze casting. En estos años, las aplicaciones potenciales de este procesamiento ha crecido considerablemente en la industria farmacéutica, alimentaria y metalúrgica.

Se trata de un proceso versátil, por varios motivos: se puede utilizar distintos tipos de materiales (cerámicos, poliméricos, metálicos) para adaptarlos a la finalidad deseada; y la estructura resultante puede tener una

porosidad, fracción de volumen, tamaño, forma y una direccionalidad controlada. Esta es una característica propia de esta técnica, que da como resultado materiales con macroporos o canales de poros (de unos pocos a cientos de micrómetros) que fluyen a lo largo de la dirección de solidificación [Deville, 2017]. Además, esta técnica es respetuosa con el medio ambiente, sobre todo cuando el agua hace de disolvente, que es el caso más habitual, aportando una estructura laminar por el peculiar crecimiento anisotrópico del hielo. También, se pueden elaborar piezas resistentes a compresión, incluso con materiales aparentemente no robustos como el fosfato de calcio [Deville, 2017].

Este trabajo aborda, como idea innovadora en la técnica de freeze casting, el uso de un enfriador termoeléctrico o célula peltier como unidad de refrigeración, para conseguir una solidificación direccional de una suspensión coloidal en canfeno. Este método de enfriamiento alternativo permitirá aumentar la capacidad de enfriamiento, a la vez que controlamos la velocidad de extracción del calor. Por tanto, se persigue un protocolo de funcionamiento para la placa peltier, con el fin de producir una morfología de poros determinada en la pieza fabricada.

La creciente innovación de los semiconductores en los últimos años, ha ayudado a la termoelectricidad a ganar interés en aplicaciones de control de temperatura, principalmente para la refrigeración de microprocesadores y pequeños equipos frigoríficos entre otras utilidades. El beneficio fundamental de un enfriador termoeléctrico es que carece de parte móviles, por tanto, no hay desgaste mecánico, fractura por fatiga y vibraciones. Esto reduce los requisitos de mantenimiento y aumenta la vida útil del elemento. Además, al no usar refrigerantes líquidos o gaseosos, como es el caso de otros refrigeradores basados en compresores y válvulas, se reduce el impacto sobre el medio ambiente.

Otra característica de la placa de efecto Peltier, que puede presentarse como una ventaja, es su reducido tamaño y peso, porque permiten extraer calor de una zona localizada; pero también puede ser un inconveniente, puesto que su pequeño espesor puede facilitar que el calor fluya entre sus caras si no se disponen de medios que lo evacúen. Además, la célula peltier presenta singularidades que dificultan su linealización, es decir, hay que tener en cuenta las temperaturas de la cara caliente y fría para elaborar un modelo que caracterice la potencia calorífica transmitida. Estos aspectos se tendrán en cuenta en la sección de desarrollo experimental, donde se estudian varias formas de disipar el calor y donde se registran las temperaturas de las caras del dispositivo peltier. El principal hándicap de estos dispositivos resulta ser su baja eficiencia energética. Por ello, el coeficiente de operación o rendimiento COP , medido como el cociente entre el calor absorbido Q_c y la potencia eléctrica de entrada P_{IN} , es uno de los parámetros que se busca mejorar [Herranz-Pindado, 2008].

$$COP = \frac{Q_c}{P_{IN}} \quad (1.1)$$

Profundizando en los objetivos que se persiguen en el trabajo, primero se decide analizar la solidificación del canfeno aplicando un gradiente de temperatura direccional con la ayuda del módulo peltier, en un entorno controlado. Si se logra regular la velocidad de enfriamiento del canfeno líquido, y con ella, la velocidad de solidificación de la interfaz líquido-sólido aplicando una determinada potencia eléctrica a la célula peltier, se podrá controlar el tamaño y morfología del cristal de canfeno, que aportarán una geometría de poros determinada.

Por otro lado, una vez establecido un patrón de funcionamiento entre el módulo peltier y el enfriamiento del canfeno, se desea investigar la forma de regular la solidificación de una suspensión coloidal en canfeno de nanopartículas metálicas. De esta forma, la fabricación de piezas porosas usando estos elementos estaría tabulada, ya que, aplicando ciertas características eléctricas a la célula peltier en el mismo entorno establecido en las pruebas, se conseguiría siempre el mismo resultado.

Debido a la excepcional situación desencadenada por la pandemia mundial de la COVID-19, la realización del presente trabajo se vio afectada y su extensión se reduce al estudio del control del enfriamiento direccional del canfeno, aplicando un gradiente de temperaturas en la base del molde con un enfriador termoeléctrico.

1.2 Freeze Casting

1.2.1 La solidificación de materiales

La solidificación provoca una transformación de fase de la materia, cambiando su estado de agregación de líquido a sólido. Según cómo transcurra dicho proceso, atendiendo a diversas variables, tales como la velocidad de enfriamiento, el gradiente de temperaturas al que se somete la sustancia, el tiempo, entre otras; la microestructura del material solidificado será distinta y con ella, sus propiedades.

Hay sustancias que se pueden encontrar de modo natural en los tres estados de agregación, como es el caso del agua, pero la mayoría se presentan en un estado concreto. Se entiende por fase de un material, cada una de las regiones químicamente homogénea y físicamente diferenciada de un sistema, o en otras palabras, cada una de las formas cristalinas alotrópicas de un elemento, aunque se encuentren en el mismo estado de agregación [Montes Martos et al., 2014].

La transformación de fase, entendida como todo proceso en el que una o varias fases iniciales reaccionan para dar lugar a una o varias fases finales, será termodinámicamente viable siempre que el estado final tenga menor energía libre G , (que el incremento de energía libre sea negativo). Como se aprecia en la figura 1.3, si la temperatura es inferior a la temperatura de fusión (T_F), la fase con menor energía libre por unidad de volumen es la fase sólida. En el caso de temperaturas superiores a la de vaporización T_{VP} , la más estable es la gaseosa. Y para temperaturas localizadas entre las dos anteriores la fase más estable es la líquida [Montes Martos et al., 2014].

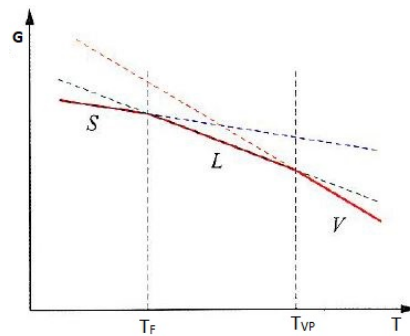


Figura 1.1 Variación de energía libre por unidad de volumen de un metal puro [Montes Martos et al., 2014].

Para el caso de un material puro, el proceso de solidificación es isoterma, ya que el calor latente liberado durante este proceso compensa la extracción de calor desde el exterior. Si la presión no varía, la solidificación tiene lugar a temperatura constante, luego se tratará de una transformación invariante. Al seguir extrayendo calor de forma continua, la solidificación progresará hasta que el líquido se convierte en sólido, que será cuando cese la liberación de calor latente y la temperatura seguirá disminuyendo [Montes Martos et al., 2014].

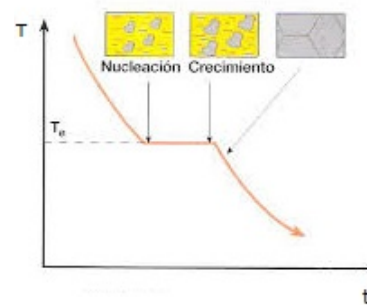


Figura 1.2 Solidificación ideal de un metal puro.

En la mayoría de las transformaciones de fase, se distinguen dos etapas que transcurren simultáneamente como aparece en la figura 1.2, y que tiene lugar en disitntos tipos de materiales, ya sea metal puro o aleaciones, materiales cerámicos, compuestos orgánicos. Estas dos etapas son:

1. **Nucleación.** En esta etapa aparecen agrupaciones de átomos con la estructura y disposición atómica característica de la nueva fase. Se distinguen dos tipos de nucleación. La primera conocida como **homogénea** en la que, la nueva fase comienza en cualquier punto y en todo el sistema; se puede explicar para el caso de una solidificación cristalina. Un elemento o compuesto puro en estado líquido, tiene a sus átomos en constante agitación. Si se enfría, al acercarse a la temperatura de fusión los átomos reducirán su movimiento y como consecuencia de las fuerzas de enlace, se formarán embriones: agrupaciones de átomos con ordenamiento cristalino característico de la fase sólida. Si la temperatura está justo por encima de la T_F , la agitación térmica es el factor dominante y los embriones se desordenan antes de que más átomos puedan unirse a la estructura. Si la temperatura es menor que la T_F , los átomos del entorno se adhieren al embrión a un ritmo más alto del que son arrancados y por tanto, el embrión crece. La diferencia de temperaturas $\Delta T = T_F - T$ se denomina grado de subenfriamiento (si es positivo) o de sobrecalentamiento (si es negativo). Es imposible que la solidificación se produzca a la temperatura de fusión, puesto que se requiere cierto grado de subenfriamiento [Alvarado Ramírez, 1999]. Este hecho, para el caso de metal puro, invalida la curva de solidificación ideal, representada en la figura 1.2. El grado de subenfriamiento y por ende, la curva de solidificación real de un metal puro se aprecia en la figura 1.3.

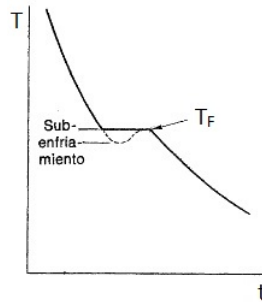


Figura 1.3 Curva real de enfriamiento de metal puro [Alvarado Ramírez, 1999].

De forma general, la nucleación no es de este tipo, sino **heterogénea**. Los límites de grano, las partículas de impurezas no solubles y otros defectos presentes en el cristal, forman lugares preferentes para la nucleación.

2. **Crecimiento.** El crecimiento de embriones tiene lugar por la reducción de energía libre, que conlleva un aumento del radio de los núcleos. Conforme los núcleos crezcan, menos material quedará en fase líquida y el proceso dominante será el crecimiento. Esta es una etapa compleja y su naturaleza dependerá del modo en el que se extrae calor del sistema. Para que el núcleo crezca, la interfaz sólido-líquido debe avanzar hacia la zona líquida, para lo que debe evacuarse el exceso de energía que almacena el líquido en forma de calor latente.

Si el ritmo en el que aparecen nuevos núcleos es alto, la temperatura del líquido en las proximidades será siempre superior a la de los embriones y por encima de la T_F . De este modo, cuando crezca el núcleo, se produce un sobrecalentamiento del entorno, ya que desprende calor latente. Como el líquido que rodea a cada núcleo dispone de una distribución de temperatura similar, así se muestra en la figura 1.4, el crecimiento será igual de probable en todas las direcciones (crecimiento equiaxial). El proceso será lento porque la temperatura del líquido está por encima de la temperatura de fusión. Por contra, si el núcleo se formó en las paredes del molde, el calor latente puede ser absorbido por dichas paredes y la solidificación será más rápida. Aún así, todos los núcleos crecerán de forma muy uniforme [Montes Martos et al., 2014].

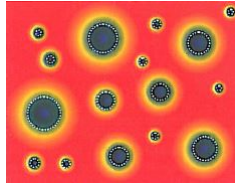


Figura 1.4 Distribución térmica en el crecimiento de núcleos de forma regular en un líquido [Montes Martos et al., 2014].

Cuando el ritmo de nucleación es bajo, el líquido se subenfía antes de que se forme el sólido, y los embriones no crecen de forma regular, sino que se originan estructuras llamadas dendritas, tales como la mostrada en la figura 1.5.

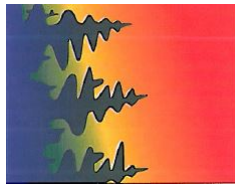


Figura 1.5 Distribución térmica en el crecimiento dendrítico [Montes Martos et al., 2014].

En esta situación, el líquido subenfriado puede absorber el calor latente liberado durante la solidificación. Como consecuencia, se produce un crecimiento desordenado a lo largo de ciertas direcciones, figura 1.5. Los denominados brazos principales crecen en en las direcciones de mayor gradiente térmico y también dependen de la estructura cristalina. Los secundarios y terciarios nacen de los primeros en otras direcciones favoreciendo la evacuación del calor latente. El crecimiento dendrítico continua hasta que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de fusión.

Como se ha comentado, la velocidad con la que el material es enfriado desde el estado líquido juega un papel importante en la solidificación. Si el ritmo de enfriamiento está por debajo de cierto ritmo crítico, como se menciona en la publicación [Montes Martos et al., 2014], el líquido solidificará y dará lugar a un sólido cristalino.

Por el contrario, si el ritmo de enfriamiento es más rápido que el crítico, la temperatura del líquido podrá descender por debajo de su temperatura de fusión sin que llegue a iniciarse la cristalización, consiguiéndose en este caso, un líquido subenfriado, que se convertirá en un vidrio si la temperatura sigue bajando. Este es el caso de la curva de color negro de la figura 1.6. Por ello, la solidificación vítrea se produce cuando la temperatura del líquido es inferior a la de fusión e igual a la que el líquido subenfriado se transforma en vidrio, o sea la temperatura de transición vítrea T_v . A esta temperatura no ha podido formarse un número significativo de embriones [Montes Martos et al., 2014].

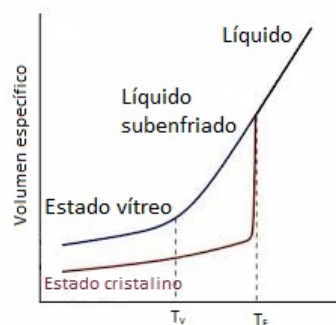


Figura 1.6 Variación del volumen específico del líquido, del vidrio y del cristal frente a la temperatura durante la solidificación [Montes Martos et al., 2014].

Una solidificación distinta a la cristalina y a la vítrea es la que se produce en los materiales poliméricos. Al solidificar desde su estado líquido, estos materiales forman esferulitas como las que se contemplan en la figura 1.7 y no embriones como otros materiales. Estas esferulitas están formadas por laminillas cristalinas de unos diez nanómetros de espesor plegadas, que se aprecian a la derecha de la figura 1.7, y que se encuentran separadas por material polimérico en estado amorfo. Estas estructuras crecen de forma esférica y se van encontrando con esferulitas adyacentes con las que se tocan y forman fronteras más o menos planas [Montes Martos et al., 2014].

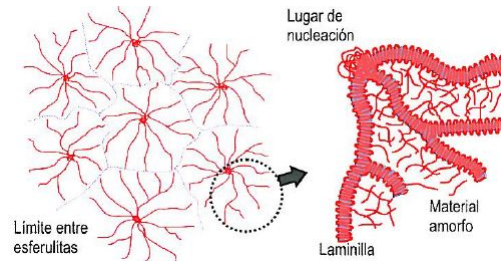


Figura 1.7 Esquema de una esferulita [Montes Martos et al., 2014].

Solidificación de coloides

La solidificación de suspensiones coloidales o coloides está presente en multitud de procesos naturales como puede ser la congelación de suelos en regiones del norte y el crecimiento de hielo marino, en la ciencia de materiales, en ingeniería de alimentos (como la producción de helados, leche, mayonesa), en biología (sangre, enzimas, la criopreservación de células), la purificación del agua o eliminación de contaminantes de los desechos. Por ello, los costes asociados (como la degradación de carreteras) o los beneficios (protocolos de crioconservación) son muy importantes [Deville, 2017].

Se conoce por **coloide** a las partículas dispersas en un medio, que presentan al menos una dirección a lo largo de la cual su dimensión está en el rango de un nanómetro a un micrómetro, o donde hay discontinuidades de ese orden de magnitud en el sistema. Por lo tanto, una dispersión coloidal es un sistema en el que los objetos coloidales de cualquier naturaleza se dispersan en una fase continua de una naturaleza o estado diferente y de forma estable, es decir, las partículas no sedimentan ni coagulan en un largo periodo de tiempo. En él, los movimientos de los objetos están dominados por fluctuaciones térmicas, por ejemplo, los hidrocoloides son sistemas coloidales donde los objetos sólidos se dispersan en el agua [Deville, 2017].

Los sistemas coloidales tiene gran importancia en la actualidad. Algunos ejemplos citados en la publicación [Deville, 2017] se mencionan a continuación:

1. La **alimentación** es un dominio que emplea muchos sistemas coloidales cuya solidificación es importante para:
 - La crioconservación de alimentos, con el problema de transporte y almacenamiento asociado. Su objetivo es congelar el sistema en un estado metaestable donde se detendrán todas las reacciones de degradación, para que los alimentos puedan transportarse y almacenarse, manteniendo sus propiedades.
 - La ingeniería de alimentos congelados que incluye helados y otros postres. La estructura o microestructura de los alimentos no debe ser alterada por el crecimiento de los cristales de hielo durante la congelación. Las características buscadas son, en gran medida, cualitativas (textura, percepción del sabor), aunque surgen directamente de la microestructura del helado. Se incorporan muchos aditivos en la formulación para limitar el crecimiento de hielo y evitar su recristalización durante el transporte.
2. La **preservación de células**, tejidos u órganos es un problema importante de la medicina moderna, cuyo fin es bajar la temperatura para ralentizar y detener las reacciones bioquímicas, evitando la muerte de las células. Se pueden dañar a las células de dos formas:

- Penetración directa de hielo a través de las membranas. Al congelarse, las células se deshidratan debido a la difusión de agua hacia los cristales de hielo y también conduce a una desnaturalización de las proteínas, por la que pierde su funcionalidad.
- Exceso de tensiones osmóticas que resultan del crecimiento de cristales de hielo puro

La idea es congelar las células lo suficientemente rápido para alcanzar la vitrificación antes de que se produzca la cristalización y formación de hielo.

3. La resistencia de los **materiales de construcción** a los ciclos de congelación-descongelación es crítica para su durabilidad. Sus efectos, por ejemplo en el mortero de cemento ha sido investigado durante décadas. Los mecanismos que controlan la degradación de los materiales de construcción son complejos, ya que resultan de una combinación de tensiones internas (inducidas por el cambio de volumen de la transformación de agua a hielo), tensiones externas (cargas aplicadas) y la presencia de sales, como las de cloruro que corroen los materiales. El fenómeno más relevante es probablemente la formación de lentes de hielo en pasta de cemento, ya que, al tener de base el agua, puede experimentar temperaturas de congelación antes de que se complete el fraguado, en particular en regiones frías. La congelación de cemento u hormigón sin endurecer es perjudicial para sus propiedades, pues resulta en microgrietas y en una pérdida de resistencia. La formación de poros inducidos por el hielo es particularmente perjudicial para la durabilidad a largo plazo de los materiales de construcción, ya que la red de poros proporcionará una vía para la penetración del agua en los materiales y acelerará su corrosión.

4. **Ciencia de materiales.** La interacción entre una partícula y una interfaz es uno de los fenómenos fundamentales encontrados en el procesamiento de materiales. A veces, las partículas deben encapsularse idealmente donde están, porque su segregación por la interfaz en los límites del grano sería perjudicial para las propiedades de los materiales. Por ejemplo, en la formación de cristales individuales de silicio, las partículas de impurezas deben ser expulsadas del cristal y también, las burbujas de aire. Un ejemplo en el que se busca el efecto contrario es en el procesamiento de compuestos reforzados con partículas, llamados compuestos de matriz metálica (MMC). Aquí, el objetivo es lograr una distribución uniforme de los refuerzos introducidos en la matriz.

En referencia al cuarto punto, es necesario profundizar más en este tema. Durante la solidificación de una suspensión coloidal, la interacción entre el frente sólido y las partículas en suspensión, que conforman el coloide, determinarán en gran medida las características de la pieza final.

El artículo [Jackson and Hunt, 1965], menciona el parámetro α descrito en la ecuación (1.2), que caracteriza la morfología del cristal que se forma durante la solidificación.

$$\alpha = \frac{L\xi}{RT_E} \quad (1.2)$$

El parámetro α depende de la diferencia de energía interna entre las fases líquida y sólida durante la solidificación que se define como L , de la temperatura de equilibrio entre ambas fases T_E y de la constante de los gases R . Por último, ξ es una constante que varía según la cristalografía [Jackson and Hunt, 1965].

Los materiales se pueden clasificar según el valor que tomaba este parámetro durante la solidificación. De esta manera, si α es 2.6 aproximadamente, el crecimiento del cristal es lamelar (este resultado fue obtenido al solidificar agua). Por el contrario, tras una experimentación con canfeno, se determinó un crecimiento dendrítico para un valor de α de 1.1 aproximadamente [Jones, 1974].

De entre los materiales que se investigan en ciencia de materiales, existen líneas de investigación los materiales porosos obtenidos por la solidificación de una suspensión coloidal. De ellos, se encuentran aplicaciones interesantes desde el punto de vista de la aeronáutica, como es el caso de los intercambiadores de calor LHP.

Según el artículo [Deville, 2008], la elaboración de piezas con estructura porosa es el resultado de la satisfacción de dos condiciones:

- Las partículas, que componen la dispersión, deben ser rechazadas por el frente de solidificación del solvente (canfeno); de manera que, queden atrapadas entre los cristales. Sea σ_{sp} , σ_{lp} y σ_{sl} las energías libre interfaciales asociadas a la interfaz sólido-partícula, líquido-partícula y sólido-líquido, respectivamente. El criterio termodinámico para que la partícula sea atrapada por el sólido es que haya un aumento de la energía libre total de la superficie:

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{lp} + \sigma_{sl}) > 0 \quad (1.3)$$

Mientras que las partículas no sea absorbidas por el frente sólido, existirá una película de solvente líquido entre la interfaz del cristal y la partícula. Esta lámina líquida garantiza el suministro de moléculas al cristal para que siga creciendo.

Un magnitud importante en este caso es la velocidad de crecimiento del frente sólido. Hay un valor crítico de esta velocidad, v_c [Körber et al., 1985], por el encima de la cual, el espesor de la película de líquido no es suficiente para permitir el flujo de moléculas necesario para mantener el cristal creciendo detrás de la partícula, por lo que la partícula es atrapada por el cristal. Esta velocidad crítica viene determinada entre otras cosas por la viscosidad del líquido, el tamaño de la partícula, el espesor de la película y la variación de energía libre de la ecuación (1.3).

- La morfología del frente sólido. Si presenta un geometría plana, el frente rechazará toda partícula y quedarán agrupadas a un lado de la muestra cuando culmine la solidificación. Para que surja una pieza de estructura porosa, las partículas deben ser rechazadas por el frente de solidificación, pero atrapadas entre los brazos del mismo, es decir; aunque inicialmente la interfaz del cristal es plana, en algún momento debe experimentar una transición a una morfología irregular como se aprecia en la figura 1.8, por ejemplo, forma celular, lamelar o dentrítica. Uno de los mecanismos que desencadena estas irregularidades es el efecto Mullins-Sekerka, que se refiere a la inestabilidad termodinámica de la interfase [Mullins and Sekerka, 1964].

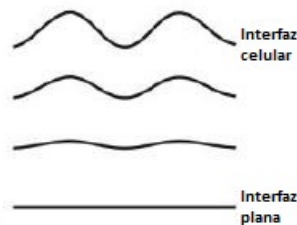


Figura 1.8 Transición de la morfología de la interfase [Deville, 2008].

1.2.2 Reseña histórica

La primera experiencia destacada de moldeo por freeze-casting aparece en el artículo *Preliminary Investigation of the Freeze Casting* [Maxwell et al., 1954]. En ella se explica el proceso detallado con el que en 1954 fabricaron álabes de turbocompresores empleando una suspensión acuosa y una mezcla de polvos de óxido de aluminio, molibdeno y carburo de titanio, representados en la figura 1.9. Para conseguir una mezcla homogénea utilizaban un vibrador y para que las muestras tuvieran consistencia añadieron almidón como aglutinante. Tras verter la suspensión en el molde y garantizar el relleno completo con la ayuda de la vibración, se introducían en un congelador a $-40^{\circ}F$ durante unos minutos. Después de extraer la pieza se metían en una cámara de vacío unas dos horas y por último, se sinterizaban en un horno.

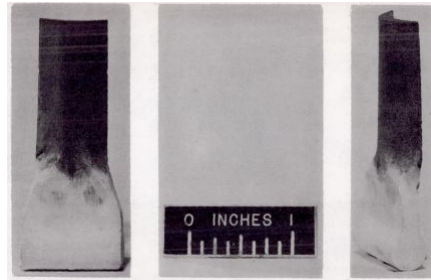


Figura 1.9 Álabes de compresor elaborados por freeze casting [Maxwell et al., 1954].

Una aclaración importante de este artículo, es que según las conclusiones extraídas y la pieza fabricada, la estructura porosa no era un objetivo, si no más bien un defecto del material a evitar. Debido a la contracción en seco, se originaban pequeños orificios que provocaban cierta fragilidad y la aparición de grietas en las piezas [Maxwell et al., 1954].

Este método desarrollado por Maxwell; Gurnick y Francisco quedó atrás, hasta que a comienzos de este siglo, los ingenieros de materiales comprobaron que el freeze casting permite fabricar piezas porosas formando paredes alargadas cuando se solidifican direccionalmente suspensiones de partículas.

H. Schoof junto a otros investigadores, en el año 2000 estudiaron la solidificación unidireccional de suspensiones de colágeno para la elaboración de un biomaterial como reemplazo permanente de la piel en el tratamiento de quemaduras profundas. Añadieron como aditivos solubles el ácido acético y el etanol para inducir un sobreenfriamiento que provocara la ruptura del frente plano del hielo y permitiese una morfología estable de cristales dendríticos. Comprobaron que los tamaños de los cristales de hielo, que corresponden al tamaño de los poros después de la liofilización, podrían ajustarse entre 30 y 50 μm [Schoof et al., 2000].

Al año siguiente, Fukasawa comienza a fabricar estructuras cerámicas porosas con base de agua de cierta complejidad. Las suspensiones acuosas con polvo de alúmina, de fracción en volumen entre el 33.3% y el 40.0%; se introducía en un molde de fluororresina que tenía una base metálica en contacto con un baño de etanol a $-50^{\circ}C$, para controlar la dirección de crecimiento del hielo. Tras solidificar, se sublima el hielo a presión reducida y se sinterizaba la pieza en un horno [Fukasawa et al., 2001]. Como resultado, la estructura de poros era compleja, ya que, se apreciaban poros macroscópicos abiertos y alineados, que contenían microporos en sus paredes internas como aparece en la figura 1.10.

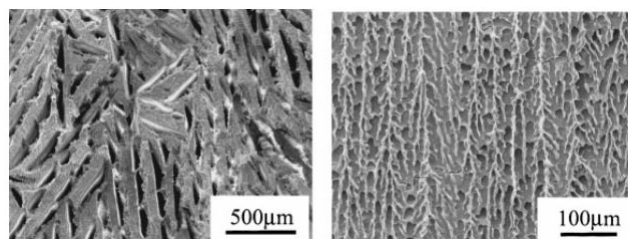


Figura 1.10 Microestructura de cerámica porosa al 28% [Fukasawa et al., 2001].

Hasta el año 2004 el agua era el disolvente que se usaba principalmente en las suspensiones coloidales. Una de sus desventajas era la necesidad de alcanzar temperaturas bajo cero para que se formen los cristales, y luego someter a la pieza a un proceso de sublimación. Por ello, Araki y Halloran [Araki and Halloran, 2004] en 2005 deciden usar canfeno ($C_{10}H_{16}$) por primera vez como solvente, porque es un material que cumple una serie de propiedades adecuadas para su uso en solidificación unidireccional:

- Temperatura de fusión, por encima de la ambiente, de $44 - 48^\circ C$ y viscosidad líquida muy baja, $1.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ a $47^\circ C$.
- Poco cambio de volumen al solidificar, un 3.1%.
- Presión de vapor alta: 1.3 KPa , necesaria para que se produzca su sublimación a temperatura ambiente.
- Se trata de una sustancia barata y respetuosa con el medio ambiente.

Esta técnica produjo cuerpos sinterizados con una densidad teórica superior al 98 %, con una contracción insignificante tras la sublimación del canfeno [Araki and Halloran, 2004].

En los últimos años, ha destacado en freeze casting, el trabajo de Sepúlveda; Plunk y Dunand en el que se logró fabricar estructuras porosas de Fe_2O_3 con una porosidad abierta de aproximadamente 81 %. Se analizó la morfología de poro que genera una suspensión de nanopartículas de hematita en canfeno líquido, teniendo en cuenta como variable de control la velocidad de solidificación [Sepúlveda et al., 2015]. Una conclusión extraída es que a velocidades de solidificación altas y después de la sublimación de las dendritas de canfeno, aparecen macroporos equiaxiales e interconectados, pero si la velocidad es baja, la morfología de macroporos es alargada siguiendo la dirección del gradiente de temperatura, con diámetros de $50 - 150 \mu\text{m}$ y longitud de $3 - 4 \text{ mm}$.

Solidification temperature ($^\circ C$)	30	35	40	42.5
$\Delta V/V$ (%)	67	67	71	69
Wall density (g/cm^3)	5.12	5.13	5.12	5.17
Porosity (%): close/open	2.3/81.6	2.1/81.2	2.3/80.5	1.3/81.4
Pore diameter (μm)	20 ± 7	26 ± 9	35 ± 9	110 ± 28
Wall thickness (μm)	4 ± 3	7 ± 4	9 ± 5	15 ± 10

Figura 1.11 Valores que toman los parámetros que intervienen en la solidificación frente a la temperatura [Sepúlveda et al., 2015].

1.2.3 Metodología del Freeze Casting

El desarrollo de esta técnica se compone, grosso modo, de cuatro etapas, algunas de ellas ya mencionadas con anterioridad, que aparecen representadas en la figura 1.12, extraída del artículo [Deville, 2008].

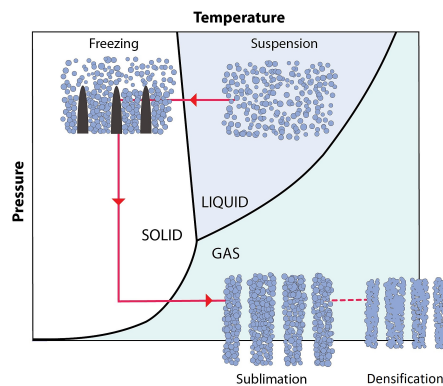


Figura 1.12 Las cuatro etapas del freeze casting [Deville, 2008].

- 1. Confección de la suspensión coloidal.** El polvo de partículas sólidas se dispersa en el disolvente fundido, en una concentración restringida entre el 10 – 40 % en volumen, en función de la porosidad final deseada. Una consecuencia directa, señala que la temperatura de esta etapa debe garantizar que el disolvente se encuentre en estado líquido, ya sea la temperatura ambiente para el caso del agua o por encima de $50^{\circ} C$ para el caso del café. Un aspecto a tener en cuenta, es la estabilidad de la suspensión, que ya se mencionó en el apartado de solidificación de suspensiones coloidales cuando se habló del frente de solidificación; pues se pretendía evitar la segregación de las partículas hacia zonas concretas de la pieza.
- 2. Solidificación de la suspensión.** Se trata de la fase más importante de esta técnica porque determinará las características de la porosidad y con ello, de la estructura. Como ya se explicó en la sección anterior, conforme la temperatura disminuye, se forman cristales de disolvente, que crecen en la suspensión desplazando las partículas sólidas y atrapándolas entre sus brazos. Si el enfriamiento tiene lugar sobre todo el molde, la nucleación se produce al azar en todo el material. De este modo, el crecimiento de los cristales se desencadena en cualquier dirección generando (tras finalizar los demás procesos) una **estructura de poros isotrópica** con una orientación aleatoria de la porosidad final, como se aprecia en la figura 1.13. En el primer caso, las células prismáticas aparecen cuando se utiliza técnicas no direccionales de freeze casting en gel [Ferrer et al., 2006], las cuales no son muy comunes. Las células equiaxiales, que se corresponde con la segunda morfología de la figura 1.13, se estudian en el artículo *Processing and microstructure of freeze-cast silica foams* [Verma et al., 2015] y último caso, se trata de redes abiertas de células reticulares [Mallick et al., 2012].

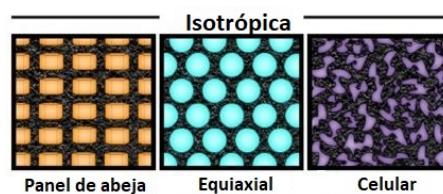


Figura 1.13 Estructuras porosas isotrópicas [Deville, 2008].

Si por el contrario, se utiliza un molde con laterales de material térmicamente aislado y una base termoconductor, la cual genera un gradiente térmico en la suspensión que se encuentra encima de ella, la nucleación se iniciará en la base del molde y el frente de solidificación crecerá en una sola dirección. Finalmente, la **estructura porosa será anisotrópica** como se observa en la figura 1.14.

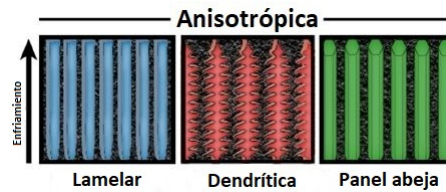


Figura 1.14 Estructuras porosas anisótropas [Deville, 2008].

Las estructuras lamelares anisótropas exhiben paredes alineadas en la dirección de congelación. Estas paredes presentan características dendríticas que van desde la rugosidad de la superficie a los brazos dendríticos secundarios [Munch et al., 2009]. Como se observa en la figura 1.14, las microestructuras dendríticas tienen troncos primarios y ramificaciones en forma de árbol. También pueden aparecer estructuras hexagonales alargadas (de panal de abeja) cuando se emplean técnicas anisótropas de moldeo por congelación [Deville et al., 2011].

3. **Sublimación del disolvente.** Una vez se ha completado la solidificación de la muestra, se procede a la sublimación gaseosa del disolvente, aportando unas condiciones de baja presión y temperatura propias del mismo. La intención es extraer este material de la muestra para conseguir porosidad donde antes había cristal del disolvente.
4. **Sinterización.** Esta etapa otorga resistencia a la pieza final mediante ciclos térmicos a temperaturas elevada, con la que se afianza la unión entre las distintas partículas de polvo metálico. Aunque la temperatura no puede superar el punto de fusión del material porque provocaría el colapso de la pieza, es muy próxima a ésta, ya que se persigue la difusión del material. En este proceso puede ocurrir que se elimine la microporosidad de las paredes, pero se retiene la macroporosidad creada por los cristales de disolvente.

1.2.4 Factores que afectan a la porosidad

Composición de la suspensión coloidal

La **naturaleza del disolvente** juega un papel importante en el resultado final de la estructura porosa. El primer disolvente utilizado y, uno de los más empleados ha sido el agua, por su bajo coste y ser respetuoso con el medio ambiente. Como se puede observar en la figura 1.15, el velocidad del frente de hielo a lo largo de su eje cristalográfico *c* resulta unas cien o mil veces menor que en direcciones perpendiculares. El enfriamiento de los cristales de hielo es más sencillo cuando el gradiente de temperatura es perpendicular al eje *c*. Como se aprecia en la figura 1.15 (c), la arquitectura estará compuesta por cristales lamelares verticales con eje horizontal *c* [Deville, 2008].

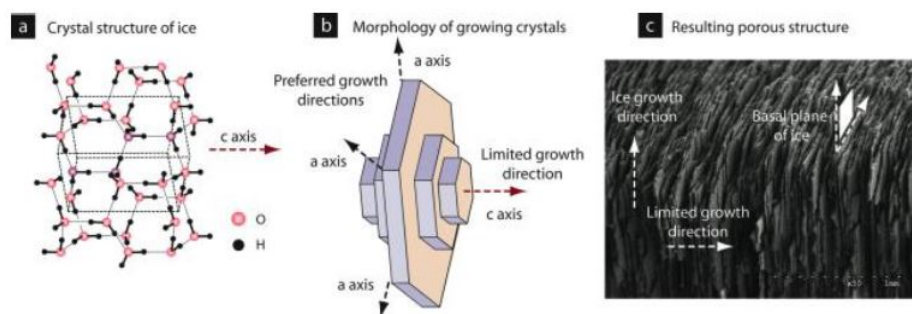


Figura 1.15 Estructuras cristalina del hielo (a), anisotropía de la velocidad de crecimiento del cristal (b), cristales lamelares (c) [Deville, 2008].

Si se usa canfeno como disolvente, cuando se produce la solidificación se tiene un eje en el que la velocidad de enfriamiento es mayor que en los ejes perpendiculares a éste. Por tanto, el crecimiento del frente sólido es dendrítico [Deville, 2008].

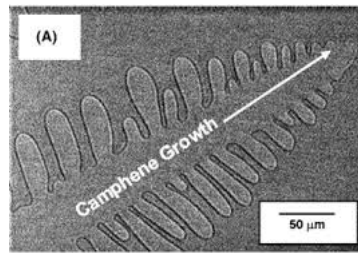


Figura 1.16 Solidificación dendrítica del canfeno [Deville, 2008].

Por otro lado, la organización de las partículas y su empaquetamiento conforme crece el frente sólido, dependerá de la anisotropía de las partículas, su morfología, pero sobre todo, de la **carga sólida** (concentración de partículas en la suspensión inicial). La carga sólida influye directamente en la viscosidad de la suspensión, la cual controla la encapsulación o rechazo de las partículas por el frente sólido, que se ha comentado anteriormente, cuando se trataba de explicar su interacción.

Debido a la conservación de la masa, el contenido de porosidad final está inversamente relacionado con la carga sólida de la suspensión como se contempla en la figura 1.17.

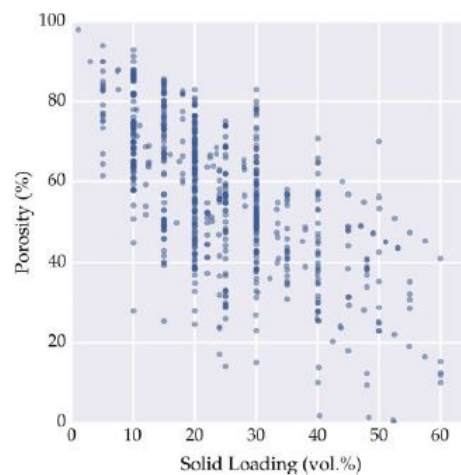


Figura 1.17 Relación entre porosidad y carga sólida para Freeze Casting con cerámica [Deville, 2008].

El muestreo recogido en la figura 1.17 cubre casi todo el rango de contenido de porosidad, desde materiales densos (0% de porosidad) hasta aerogeles (99,9% de porosidad). Cuando se pretende procesar materiales que combinan porosidad y resistencia, la carga sólida se restringe al rango de 10 – 30% de carga de sólidos. Esto da como resultado materiales con un contenido de porosidad en el rango del 40 – 70% [Deville, 2008].

En el caso de un procesamiento acuoso de la técnica de freeze casting, se puede producir lo que se conoce como una transición de la morfología de poros lamelar a dendrítica, porque aumente la interconectividad entre las paredes durante la solidificación [Scotti and Dunand, 2018]. Esta transición se consigue cambiando condiciones de la suspensión, tales como la carga sólida o añadiendo aditivos como alquitinantes [Pekor et al., 2008].

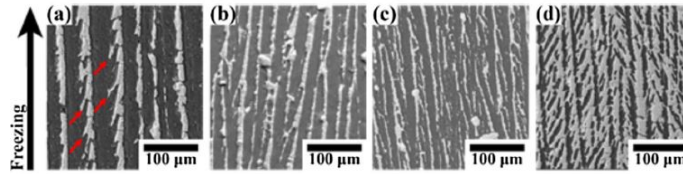


Figura 1.18 Efecto del aglutinante (alcohol polivinílico) sobre estructuras sinterizadas de alumina obtenidas por freeze casting [Scotti and Dunand, 2018].

En la figura 1.18, se visualiza la transición de morfología del hielo de laminar a dendrítica para una suspensión de Al_2O_3 sinterizado [Peko et al., 2010]. Aquí dicha transición dendrítica se induce mediante la inclusión de concentraciones crecientes de alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante, a suspensiones acuosas que consisten en 25 % en volumen de Al_2O_3 . En la Figura 1.18 (a), aparece la morfología lamelar del hielo sin ningún tipo de aglutinante. Se visualiza ciertos rasgos de dendríticos en las paredes. El resto de figuras, desde la (b) a la (d), se corresponden a las microestructuras tras la inclusión de 5, 15 y 20 % en peso de PVA (con respecto al Al_2O_3). Como conclusión, la ramificación secundaria aumenta a medida que se incrementa la fracción en peso de PVA y el ancho de poro disminuye de 20 μm para el caso inicial, hasta 9 μm con un 20 % en peso de PVA para el caso final.

Diseño del molde

El diseño del molde y sus propiedades influyen en gran medida en el comportamiento del enfriamiento de la muestra. La solidificación del disolvente va acompañada de una importante liberación de calor latente, sobre todo en el caso del agua.

Otro aspecto importante, es que las propiedades del molde también afectan a la acomodación de tensiones residuales inducidas por la congelación, que pueden ser particularmente importantes en suspensiones acuosas congeladas.

El uso de **patrones macroscópicos de abrasión** sobre de la superficie fría proporciona un cierto control sobre la orientación de los cristales de disolvente [Munch et al., 2009]. Una simple abrasión mecánica de la superficie, que proporciona patrones regulares, puede forzar una nucleación más determinista de los cristales de hielo y da como resultado muestras donde todos los cristales exhiben un orden de corto y largo alcance.

En la figura 1.19 aparecen tres casos posible orientación de la porosidad. En la figura 1.19 (1), no existe sobre la superficie metálica un patrón concreto por lo que la orientación de la nucleación es aleatoria. En la figura 1.19 (2), se observa un patrón de abrasión lineal por tanto, el crecimiento de cristales es paralelo. Por último, en la figura 1.19 (3), como el patrón de abrasión es circular, los cristales se orientan de forma circular [Munch et al., 2009].

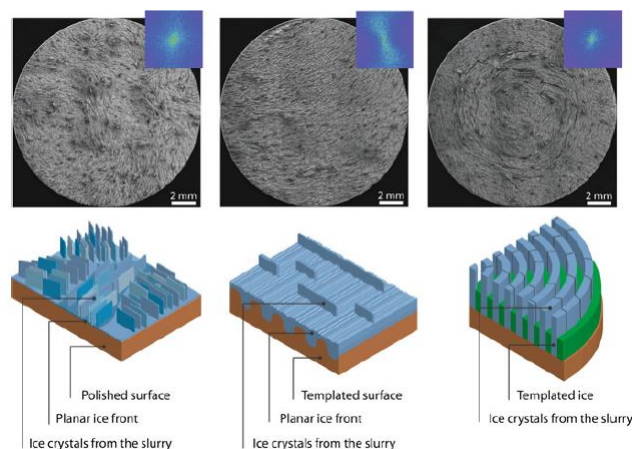


Figura 1.19 Control de las zonas de nucleación mediante patrones de abrasión [Munch et al., 2009].

El diseño del molde empleando materiales de distinta naturaleza, como puede ser metales (conductores térmicos) y polímeros (aislantes), permiten lograr un control de nucleación mediante **un patrón de conductividad térmica**. Se puede revestir la pared del molde o parte de ella con un material como el teflón y utilizar distintas superficies de un metal con una conductividad térmica mayor, como se contempla en la figura 1.20. La nucleación ocurre así espontáneamente en los puntos fríos que corresponden a la superficie del metal, de manera que se puede obtener un patrón macroscópico complejo de cristales de hielo.

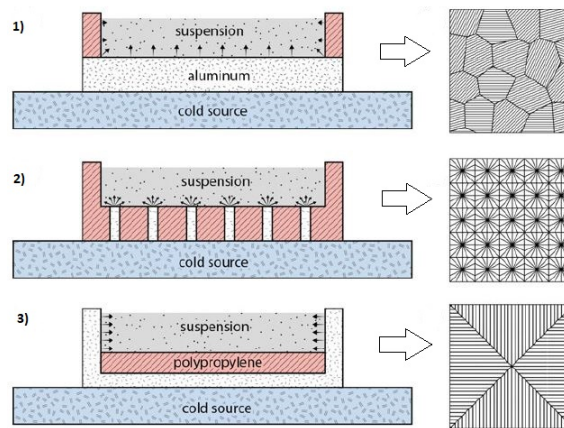


Figura 1.20 Control de nucleación mediante patrones de conductividad térmica [Deville, 2017].

Velocidad de solidificación

La cinética o velocidad de solidificación, que se refiere a la velocidad del frente sólido, influye drásticamente en la estructura final. Una forma de entender mejor este hecho es usando como ejemplo una suspensión acuosa de alúmina. Cuando el enfriamiento es constante, la nucleación del hielo es homogénea y conduce a una arquitectura porosa laminar orientada y continua, con un orden de largo alcance [Deville, 2008].

Si aumenta la velocidad del frente de solidificación en la dirección paralela al gradiente de temperatura, v , el espesor entre las láminas de cristal, λ , será menor y más fina será la microestructura. La relación entre ambos parámetros, como consecuencia de muchas publicaciones e investigaciones ([Deville et al., 2007], [Miller et al., 2015], [Scotti et al., 2017] entre otras), se define con la siguiente ecuación [Scotti and Dunand, 2018]:

$$\lambda = C_1 \cdot v^k \quad (1.4)$$

donde C_1 es una constante, k es un valor que varía entre -0.03 y -1.3 y λ es la longitud de onda de la estructura, definida como el ancho promedio de un poro más el ancho de su pared adyacente.

1.2.5 Sistemas de enfriamiento en freeze casting

Antes de hablar de algunos sistemas de enfriamiento para llevar a cabo la técnica de freeze casting, se va mencionar uno de los parámetros más fáciles de controlar y con mayor importancia en el comportamiento del sistema: la **velocidad de enfriamiento o cooling rate**, en inglés. Esta variable, junto con el gradiente de temperatura, controla la velocidad del frente de solidificación o cinética de crecimiento de los cristales, definido anteriormente.

Algunas aplicaciones pueden requerir una permeabilidad constante de la estructura porosa con la intención de hacer circular por ella un flujo de líquido o gas. El problema en cuestión es mantener una velocidad de solidificación o de crecimiento del frente sólido constante en distancias largas (centímetros) [Deville, 2017]. Esto ha sido objeto de estudio durante muchos años, lo que ha desencadenado en multitud de sistemas de enfriamiento para la ejecución de la técnica de freeze casting. A continuación, se exponen solo algunas soluciones, puesto que existe tantos casos como posibles variaciones en el montaje del sistema:

- La configuración más simple de enfriamiento en freeze casting utiliza un **gradiente de temperatura único**. Imponer una velocidad de enfriamiento constante en la parte inferior o superior de la suspensión, asegura un gradiente de temperaturas vertical y, por tanto, una solidificación unidireccional [Deville et al., 2007].

Esta configuración puede utilizarse en aplicaciones de filtración, al conseguir una orientación radial de los cristales de hielo en estructuras tubulares, figura 1.21. No obstante, retirar el molde central es complicado, en particular para espesores pequeños [Moon et al., 2003].

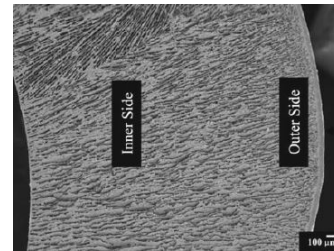


Figura 1.21 Alineación radial de canales de poros [Moon et al., 2003].

Otra aplicación interesante de esta configuración de gradiente único de temperaturas, son las estructuras tubulares porosas con una orientación radial de los poros [Seuba et al., 2017], como se puede ver en la figura 1.22. El proceso consta de las siguientes etapas: se llena parcialmente un tubo con la suspensión para congelar, se sella y se pone en rotación a 70 rpm en un baño frío, figura 1.22 (a). La suspensión se extiende así homogéneamente en la superficie interior del tubo. Debido al baño frío, se forma un gradiente de temperatura radial y debido al movimiento de giro se logra un enfriamiento constante. Los cristales crecen desde la superficie interna del tubo hacia su centro, figura 1.22 (b). La rotación se mantiene hasta que se completa la congelación, figura 1.22 (c). Tras sacar la pieza congelada del molde, se somete a una liofilización con la que se elimina el disolvente.

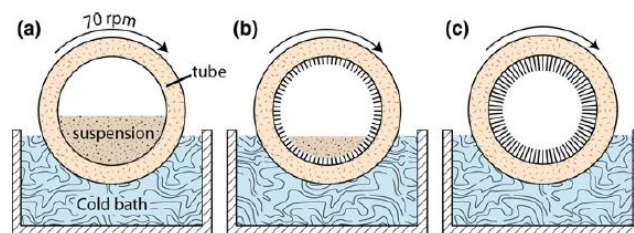


Figura 1.22 Estructura tubular porosa [Deville, 2017].

Otra configuración de gradiente de temperatura único fue analizada en la publicación *Porous alumina ceramics produced by physical vapor deposition assisted freeze-casting method* [Shi et al., 2015]. En vez de aplicar un gradiente de temperatura desde la cara inferior del molde, ahora lo aplica desde la superficie superior del mismo, con la peculiaridad de que el molde no está completamente lleno de material y no hay contacto entre la superficie fría (consigue bajas temperaturas gracias a un baño de nitrógeno líquido) y la suspensión, figura 1.23. Los cristales se forman a partir de la humedad del aire, creciendo hacia abajo hasta penetrar en la suspensión. Los cristales formados son continuos y la porosidad final, tras la eliminación del disolvente, será homogénea y abierta a ambos lados de la muestra [Shi et al., 2015].

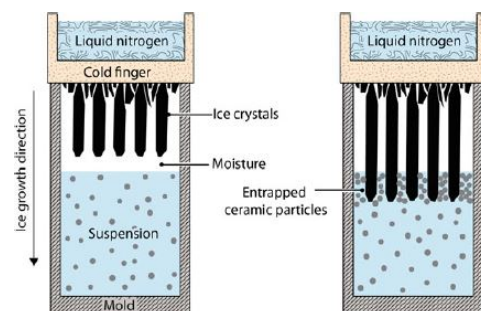


Figura 1.23 Solidificación desde la superficie superior del molde [Shi et al., 2015].

También es posible provocar un gradiente de temperatura único en la suspensión a solidificar con la particularidad de que, tras verter la suspensión sobre un molde con la superficie de la base fría, se aplica en ella un **perfil de enfriamiento no lineal**. Conforme aumenta la velocidad de enfriamiento, a medida que baja la temperatura, la velocidad de crecimiento se mantiene constante a largas distancias [Deville, 2017]. En este caso, es importante evitar pérdidas de flujo de calor y fugas de la suspensión que alterarían el modelo del perfil de velocidad [Bareggi et al., 2011].

Para finalizar con los ejemplos de este tipo de configuración, se menciona el caso del control de la velocidad de enfriamiento mediante la inmersión regulada de la muestra en un baño frío. Se usa una especie de camisa calefactora que es atravesada por el molde relleno con la suspensión, de forma que el molde termine sumergiéndose en un baño o recipiente con un refrigerante, como puede ser el nitrógeno líquido. Como resultado se logra un gradiente de temperatura alto y, la limitación, se encuentra en el tiempo necesario para establecer un gradiente de temperatura constante de la sección transversal.

Una tasa de inmersión constante puede garantizar una cinética de crecimiento constante de los cristales de varios centímetros. Sin embargo, el diámetro de la sección transversal de la muestra debe ser pequeño para que los cristales originados sean pequeños. Luego, no será una técnica viable para piezas de grandes dimensiones.

- **Doble gradiente de temperatura.** La combinación de dos gradientes de temperatura proporcionan un control más preciso de la orientación de los cristales y de la arquitectura final de los materiales porosos [Deville, 2017]. La presencia de dos focos fríos, uno en la parte inferior y otro en las paredes del molde [Tang et al., 2014], permiten lograr estructuras con simetría central, figura 1.25.

Con estos dos gradientes de temperatura se consigue determinar la ubicación de nucleación y una dirección radial de crecimiento de los cristales. Variando la forma de los moldes y la ubicación de las fuentes frías se pueden obtener orientaciones más complejas de los cristales.

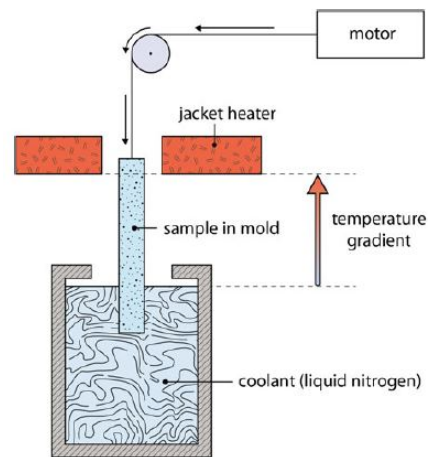


Figura 1.24 Inmersión del molde para enfriamiento unidireccional [Deville, 2017].

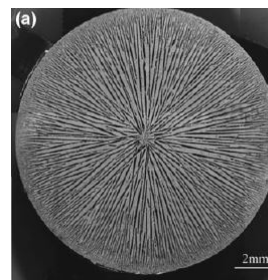


Figura 1.25 Morfología de poros con simetría central [Deville, 2017].

Otro caso conocido consiste en provocar un gradiente de temperaturas en la suspensión por la base del molde y por la superficie superior [Schoof et al., 2001], estableciendo así, un gradiente de temperatura a lo largo de la altura de la suspensión [Waschkies et al., 2009]. La figura 1.26 (a) presenta el enfriamiento por ambas caras del molde, la figura 1.26 (b) muestra los perfiles de temperatura y la figura 1.26 (c) el comportamiento de la solidificación.

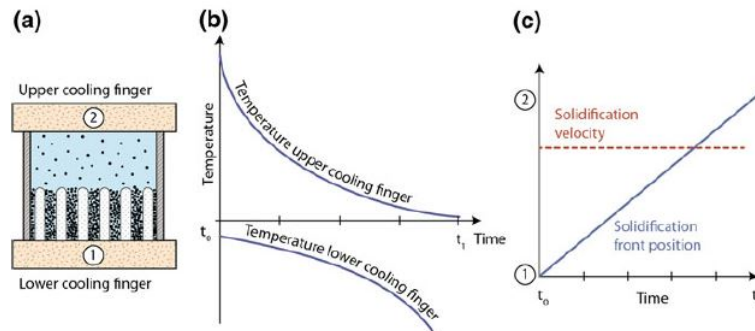


Figura 1.26 Enfriamiento por ambos lados [Waschkies et al., 2009].

- **Sin gradiente de temperatura.** El proceso conocido como *dynamic freeze-casting* o moldeo por enfriamiento dinámico elimina cualquier gradiente térmico y consigue la solidificación de la suspensión al hacer girar la muestra continuamente [Jung et al., 2013]. De este modo, se mantiene un tamaño reducido de los cristales, que debido a la rotación no serán direccionales. En ingeniería de materiales, dicho proceso se usa con suspensiones de titanio en canfeno como se muestra en la siguiente figura:

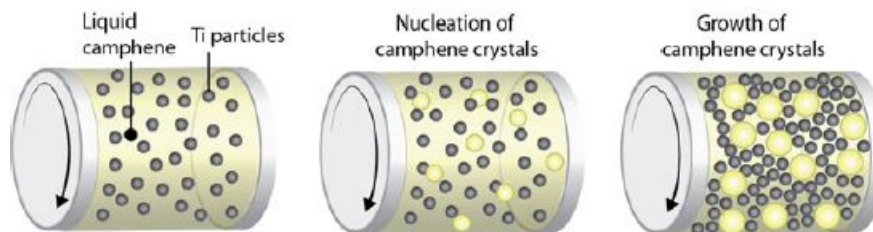


Figura 1.27 Dynamic freeze-casting [Jung et al., 2013].

Los sistemas de enfriamiento expuestos hasta ahora tienen en común el uso de un depósito térmico, en el que se impone una temperatura concreta a un fluido que permite la solidificación de la muestra. Ningún caso utiliza un dispositivo que modifique su temperatura de forma rápida y sencilla para regular la temperatura de la superficie fría del molde y conseguir un enfriamiento constante.

La sección de objetivos, señalaba un sistema de enfriamiento alternativo para llevar a cabo la técnica de freeze casting para la fabricación de piezas porosas: el uso de un enfriador termoelectrico, que permite aplicar un perfil de enfriamiento determinado a la base del molde de forma que se consiga regular la solidificación de la suspensión. De esta manera, se evita el uso de nitrógeno líquido, por ejemplo, que es un sistema más caro y peligroso de manipular. El empleo de este dispositivo se reserva para entornos donde su tamaño compacto, insensibilidad a la orientación y su bajo mantenimiento predomine frente a su eficiencia, por lo que uso está muy extendido. A continuación se citan algunos ejemplos:

En productos de consumo, se pueden emplear para enfriar componentes de una computadora y ayudar a mantener las temperaturas dentro de los límites de diseño. Una placa peltier junto con un disipador de calor o un bloque de agua puede enfriar un microprocesador por debajo de la temperatura ambiente.

En el ámbito científico, se emplean células peltier en la fabricación de los termocicladores más recientes. Estos aparatos, también conocidos como máquinas PCR han sido objeto de actualidad debido a la pandemia

mundial de la COVID-19. El termociclador es utilizado en biología molecular para la síntesis de ADN por reacción en cadena de la polimerasa (PCR), técnica que requiere del calentamiento y enfriamiento rápido de la mezcla de reacción para el recocido de cebadores de desnaturalización y los ciclos de síntesis enzimática. La célula peltier ofrece unas temperaturas más uniformes y pendientes de subida y bajada de temperaturas más pronunciada que las resistencias eléctricas que empleaban los antiguos termocicladores.

Los detectores CCD de telescopios astronómicos, espectrómetros o cámaras digitales de alta calidad, al igual que las células fotovoltaicas, se basan en el efecto fotoeléctrico, convirtiendo la luz recibida en corriente eléctrica. La sensibilidad del detector CCD depende de la eficiencia cuántica del chip, la cantidad de fotones que deben incidir sobre cada detector para producir una corriente eléctrica. El número de electrones producido es proporcional a la cantidad de luz recibida. Estos detectores suelen estar enfriados por dispositivos Peltier, porque reducen los recuentos oscuros debido al ruido térmico (estos ocurren cuando un píxel registra un electrón causado por una fluctuación térmica en vez de un fotón) [Molina, 2014].

1.3 Enfriador termoeléctrico

1.3.1 Contexto histórico

El enfriador termoeléctrico basa su funcionamiento en la termoelectricidad, rama de la física que trata los fenómenos de producción de energía eléctrica por la acción del calor, y viceversa.

En 1821, el físico alemán Thomas Johann Seebeck observó que la aguja de una brújula se desviaba cuando se formaba un circuito cerrado de la unión de una lámina de cobre con otra de bismuto, y se calentaba una de las uniones de los dos metales. Aunque lo llamó efecto termomagnético, pensando que los dos metales quedaban magnetizados por el gradiente de temperaturas, este fenómeno era de origen eléctrico y posteriormente, tuvo una aplicación muy importante como medida de la temperatura mediante termopares [Rowe, 2018].

Más tarde, en 1834 el físico francés Jean Peltier descubre que el fenómeno opuesto al de Seebeck también es cierto. Pues si dos metales distintos, que están conectados en dos lugares separados mantienen estas intersecciones a diferentes temperaturas, entonces se producirá una diferencia de potencial entre las mismas [Rowe, 2018].

Posteriormente, en 1851 el físico y matemático inglés William Thomson, demuestra la relación entre los efectos Seebeck y Peltier y aún su explicación en el efecto que lleva su nombre, en el que defiende que un circuito formado por un único material por el que circula corriente eléctrica y que está sometido a un gradiente de temperatura, intercambia calor con el entorno. También es cierto, que si el material está sometido a un gradiente de temperaturas y es recorrido por un flujo de calor genera una corriente eléctrica [Rowe, 2018].

El enfriamiento termoeléctrico no llegó a ser factible hasta los años 30 y 50 con el descubrimiento e innovación de los semiconductores, que aumentó la eficiencia de estos dispositivos, si bien, aún no se han llegado a obtener los rendimientos esperados.

Aunque el uso de un dispositivo peltier como generador termoeléctrico no será analizado en este trabajo, esta posibilidad de convertir un flujo de calor en corriente eléctrica ha sido una aplicación muy desarrollada en los últimos años en muchos sectores.

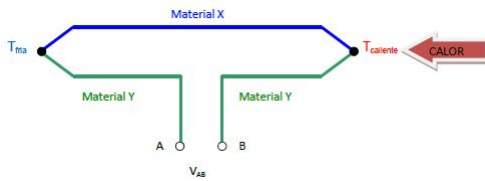
En el sector automovilístico, se ha empleado generadores termoeléctricos para aprovechar el calor residual, como el producido en los tubos de escape, para producir corriente continua y reducir la dependencia del alternador [Matsubara, 2002]. Otro ejemplo de esta aplicación la encontramos en el sector aeroespacial. La sonda Voyager disponía de un generador termoeléctrico de radioisótopos, por el que, mediante la desintegración de plutonio, se establecía un flujo de calor que es aprovechado por un termopar de silicio y germanio para producir electricidad [Iglesias, 2016].

1.3.2 Principio de funcionamiento

A continuación, se intenta explicar los fundamentos teóricos en que se basa el funcionamiento del enfriador termoeléctrico cuando se hace pasar una corriente eléctrica continua por su interior. La transformación de electricidad en transferencia de calor se basa en los efectos que se explican brevemente a continuación.

Efecto Seebeck

Si dos metales distintos A y B forman un circuito cerrado, la diferencia de temperaturas entre las intersecciones de los dos metales ΔT , excita a los electrones a niveles energéticos de manera diferente según el metal, causando un flujo de corriente eléctrica J o una fuerza electromotriz E_{AB} [Patterson and Sobral, 2007]. Se define el coeficiente de Seebeck α , como la relación entre E_{AB} y la diferencia de temperatura [Patterson and Sobral, 2007]:



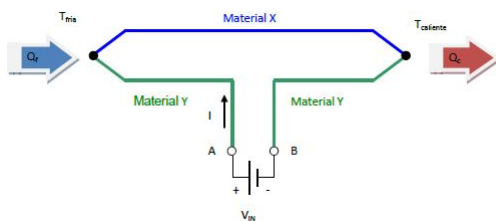
$$\alpha = \frac{\partial E_{AB}}{\partial T} = \alpha_A - \alpha_B \quad (1.5)$$

Figura 1.28 Efecto Seebeck [Roque Serrano, 2012].

Este fenómeno se usa aún para diseñar instrumentos de mediciones de temperatura con gran precisión (termopar), ya sea para captar diferencias de temperaturas o para medir una temperatura absoluta colocando un extremo a una temperatura conocida.

Efecto Peltier

La diferencia de potencial aplicada en las intersecciones de dos metales distintos V_{IN} , que forman un circuito cerrado, o en un conductor no homogéneo provoca una diferencia de temperatura en la unión electrificada de los dos conductores. El paso de corriente a través de la intersección de los dos metales, produce el fenómeno de cesión (terminal B) o absorción (terminal A) de un flujo de calor, figura 1.29, de manera transversal al conductor no homogéneo o a la unión. La ecuación (1.6) describe este fenómeno [Herranz-Pindado, 2008].



$$q_p = I\pi_{AB} \quad (1.6)$$

Figura 1.29 Efecto Peltier [Roque Serrano, 2012].

donde π_{AB} es el coeficiente de Peltier, q_p el calor intercambiado en la unión por unidad de tiempo y de corriente eléctrica I , que atraviesa la misma.

El enfriamiento o calentamiento de la unión depende exclusivamente de la composición y de su temperatura. Además, en los enfriadores termoeléctricos aparecen dos fenómenos irreversibles:

- 1. Efecto Joule.** La resistencia R , que ofrece un material conductor al movimiento de los electrones, debido a las continuas colisiones con los átomos, hace disminuir la energía cinética de los electrones a cambio del calentamiento del conductor por el que circula corriente, fenómeno conocido como Efecto

Joule [Patterson and Sobral, 2007]. La energía que pierden los electrones se disipa en forma de flujo de calor transversal al material q_j [Herranz-Pindado, 2008]:

$$q_j = RI^2 \quad (1.7)$$

donde R es la resistencia eléctrica del conductor y q_j flujo de calor disipado por la corriente por unidad de tiempo.

- 2. Efecto Fourier.** Se trata de un trabajo interno (no se tiene en cuenta como potencia disipada), que se debe a la conducción térmica determinada por la ley de Fourier. El flujo de calor longitudinal que aparece en un conductor térmico de conductividad térmica k en presencia de un gradiente de temperaturas ∇T es [Herranz-Pindado, 2008]:

$$q_{fourier} = \frac{kA\Delta T}{L} \quad (1.8)$$

donde q_f es el calor transmitido del foco caliente al frío por unidad de tiempo para cada elemento, k es el coeficiente de conductividad térmica de cada elemento de la célula Peltier por unidad de longitud a través de la unidad de sección, A es la sección normal a la dirección del flujo, L la longitud de cada elemento y ΔT la diferencia de temperatura en los extremos del elemento.

Finalmente, la resistencia térmica de la placa peltier R_p (K/W) será la suma de las contribuciones de cada elemento [Patterson and Sobral, 2007]:

$$R_p = \sum_{i=1}^n \frac{k_i A_i}{l_i} \quad (1.9)$$

siendo n el número de elementos que constituyen la célula.

Efecto Thomson

Este efecto reversible trata de la cesión o absorción de calor que se produce cuando una corriente eléctrica circula a lo largo de un material conductor homogéneo, sometido a un gradiente de temperaturas entre sus extremos. Si se cambia la polaridad de la corriente, se invierte el sentido del flujo de calor q_T . Para un gradiente térmico impuesto, le corresponde un potencial eléctrico V_T , que aporta un flujo de calor [Azorín Penalva, 2018]:

$$q_T = \rho J^2 - \tau I \frac{dT}{dx} \quad (1.10)$$

donde ρ es la resistividad del material [$\Omega \cdot m$], el término ρJ^2 no es reversible y el término referido al calor de Thomson, $\mu J \frac{dT}{dx}$ cambiará de signo cuando J cambie de dirección.

1.3.3 Diseño de un enfriador termoeléctrico

Un enfriador termoeléctrico se constituye por la unión de varios pares de semiconductores con forma cúbica y dopados, es decir, a los que se les agregan impurezas para que hayan más electrones libres o menos. Estos pares de semiconductores son de tipo P (con huecos libres) y tipo N (con cargas libres). Los semiconductores están conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo, por un material conductor como es el cobre, usando soldaduras de un material con bajo punto de fusión. El conjunto en sí, debe estar aislado del cuerpo que se quiera enfriar, por lo que se utiliza un material aislante eléctrico, pero que sea capaz de transmitir bien el calor; como pueden ser dos láminas de una cerámica basada en óxido de aluminio.

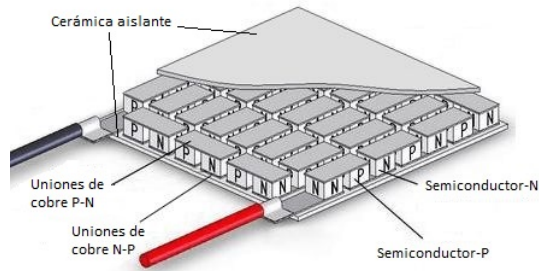


Figura 1.30 Diseño de un dispositivo peltier.

En conclusión, la célula peltier está constituida por 3 elementos: semiconductores, puentes eléctricos y láminas cerámicas.

La diferencia de temperatura que ofrece el dispositivo peltier entre sus dos caras será objeto de estudio en el laboratorio. Interesa conocer una relación entre la intensidad y voltaje aplicados a dicho dispositivo, ya que determinará el flujo de calor que extraerá de la cara fría, para bombearlo hacia la cara caliente, que aumentará su temperatura. Se analizará el gradiente de temperaturas que es capaz de generar. El semiconductor tipo N está dopado con exceso de electrones y el de tipo P con un déficit de ellos. En el módulo peltier, cuando los electrones del elemento N cambian a un nivel energético inferior al colocarse en el hueco del semiconductor tipo P, desprenden calor. Si los electrones de tipo P pasan a un nivel energético superior al colocarse en el semiconductor tipo N absorberán calor. Por tanto, queda expuesto la reversibilidad del enfriador termoeléctrico.

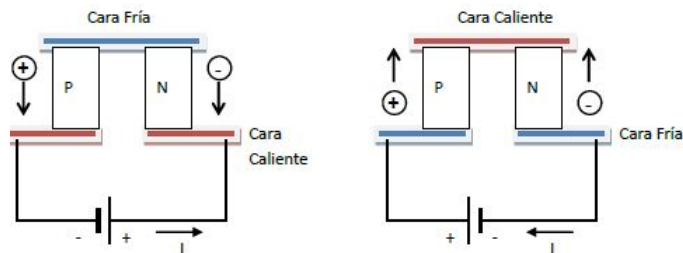


Figura 1.31 La reversibilidad del enfriador termoeléctrico.

2 Desarrollo experimental

2.1 Material de laboratorio

La realización del trabajo de fin de Grado requería una serie de equipos de laboratorio y materias primas como los mostrados a continuación:

- **Canfeno**, ($C_{10}H_{16}$), figura 2.1. El canfeno será en este trabajo el material disolvente de la suspensión cuya solidificación se querrá controlar. El canfeno utilizado en el laboratorio ha sido elaborado por la compañía Sigma-Aldrich con una pureza del 95 %. Se trata de un monoterpeno bicíclico, componente junto con otros terpenoides de las esencias volátiles de las flores y como parte de los aceites esenciales de hierbas y especias; tales como aceite de alcanfor, de ciprés, de citronela, de flores de naranjo [Rubinstein and Glicksman, 1991].

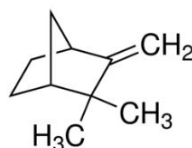


Figura 2.1 Fórmula estructural del canfeno 95 %.

Una ventaja de este producto frente al uso del agua como disolvente, es su punto de fusión relativamente bajo, entre 44 – 48 °C, lo que supone un ahorro energético porque no se requiere alcanzar temperaturas bajo cero. Además, la sublimación de los cristales de canfeno tiene lugar a temperatura y presión ambiente y se puede eliminar de la muestra congelada de una forma más sencilla.

El canfeno es industrialmente producido a partir del compuesto más abundante alfa-pineno, mediante la isomerización catalítica heterogénea a presión normal y temperaturas inferiores a los 100 °C. Finalmente, se aísla por destilación fraccionada a presión reducida.

Tras la solidificación, el canfeno forma cristales cúbicos isotrópicos con un crecimiento importante de brazos secundarios, por lo que como resultado se obtiene una estructura dendrítica.

- **Enfriador termoeléctrico**, modelo TEC1-12706 también conocido como dispositivo peltier, célula o módulo peltier o refrigerador de estado sólido. Este dispositivo de pequeñas dimensiones tiene geometría cuadrada 40 x 40 mm y un espesor de 3.8 mm.

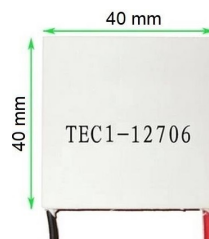


Figura 2.2 Dimensiones de la célula peltier.

- **Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R**, figura 2.3.

La incubadora es necesaria para proporcionar un entorno controlado y reproducible a una cierta temperatura. De esta forma, se puede excluir variables como temperatura ambiente y pérdidas de calor entre otras.



Figura 2.3 Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R.

- **Incubadora Incu-Line VWR**, figura 2.4.

Esta incubadora se utilizó para calentar el canfeno por encima de su temperatura de fusión y así, poder verterlo en el molde.



Figura 2.4 Incubadora Incu-Line VWR.

- **Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200**, figura 2.5. Este recipiente se llena de un líquido refrigerante que recircula por el enfriador anterior para extraer calor de la cara caliente de la célula peltier. El baño se establece previamente a una temperatura constante con la ayuda del termostato de inmersión. Antes de iniciar la medida, se enciende la recirculación del líquido.



Figura 2.5 Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200.

- **Fuente de alimentación Hanmatek HM305P**, figura 2.6. Gracias a esta fuente de alimentación se suministraba voltaje e intensidad al peltier para tratar de controlar el enfriamiento direccional.



Figura 2.6 Fuente de alimentación Hanmatek HM305P.

- **Molde.** En la figura 2.7 se aprecia en color blanco las paredes radiales que conforman el molde cilíndrico de PTFE (teflón), sobre el que se vierte el canfeno líquido, por lo que después de solidificar adoptará una geometría cilíndrica. Bajo el papel de aluminio se encuentra una base de cobre, que hará de buen conductor térmico para extraer el calor de la muestra. Tras la base de cobre se encuentra el dispositivo peltier y bajo este, el enfriador de aluminio, de la figura 2.8, mediante refrigerante.

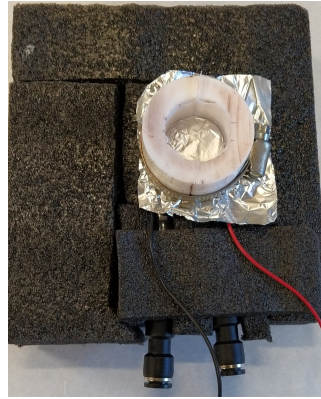


Figura 2.7 Molde usado para el freeze casting.

- **Enfriador de aluminio con refrigerante.** Este elemento conectado a un baño con refrigerante permite extraer el calor concentrado en la cara caliente del dispositivo peltier. Así se evita que las caras del módulo peltier eleven su temperatura y se pueda extraer un flujo de calor mayor.



Figura 2.8 Enfriador de aluminio.

- **Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT.** El termómetro, accionado por pilas AAA, es necesario para registrar temperaturas en distintos puntos de la muestra, contenida en el molde. Se puede conectar hasta cuatro termopares a la vez. Una vez acabada la medida, se guarda el fichero de datos que genera este elemento, con la ayuda de un programa de ordenador, y se procede a su análisis.



Figura 2.9 Termómetro con almacenamiento de datos HH-521BT.

2.2 Experiencias con el enfriador termoelectrico aislado a temperatura ambiente

Antes de comenzar con el estudio de la solidificación unidireccional del canfeno mediante el empleo de una célula peltier, se decidió comprobar el funcionamiento de este dispositivo de forma aislada. El objetivo era recoger en tablas y/o en gráficas una relación entre la intensidad y tensión proporcionada por la fuente corriente continua, y la diferencia de temperaturas que aparecía entre las caras del dispositivo peltier. Los equipos utilizados en este caso son la fuente de alimentación HM305P, el enfriador termoelectrico TEC1-12706 y el termómetro HH-521BT.

Para hacer el experimento reproducible, se coloca la placa peltier entre dos láminas de caucho, de forma que quede el dispositivo aislado del entorno. Entre las láminas de caucho, se coloca dos termopares en contacto con las dos caras de la célula peltier, como puede observarse en la figura 2.10. Por establecer un orden, la disposición de los termopares es la siguiente: el primer termopar del termómetro T_{hot} , se sitúa en el lado inferior del peltier, que se corresponde con la cara caliente. Por contra, en la cara superior se pone el segundo termopar, T_{cold} que se corresponde con la fría.

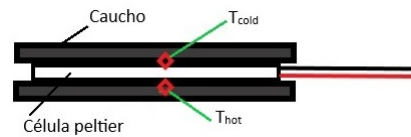


Figura 2.10 Esquema del dispositivo peltier aislado con caucho.

Una vez colocados los termopares entre las caras del módulo peltier y las láminas de caucho, se conecta el dispositivo a la fuente y se aplica inicialmente una intensidad y un voltaje determinado. A continuación, se observa como los valores de temperatura que marca el termómetro se corresponde con lo establecido, es decir, que $T_{hot} > T_{cold}$. Para anotar los valores de temperaturas se espera el tiempo suficiente como para considerar que los valores tomados son constantes en el tiempo (tardan un cierto tiempo en estabilizarse).

Después de anotar los valores de T_{hot} y T_{cold} , para esa tensión e intensidad, se desconecta la fuente de alimentación y se espera a que las caras del módulo peltier regresen a la temperatura ambiente para iniciar de nuevo el experimento a una tensión mayor.

La forma de proceder con estas experiencias era mantener la intensidad constante aplicada con la fuente de alimentación y, variar la tensión de entrada al dispositivo peltier. En concreto, por cada medida registrada, el voltaje se iba aumentando en $0.5 V$. La tabla 2.1 contiene el número de experiencias ensayadas con siete valores distintos de intensidad de corriente.

Tabla 2.1 Experiencias con la célula peltier aislada.

Intensidad (A)	Tensión (V)														
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5
0.5	X	X	X	X	X										
1	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
1.5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

La tabla 2.1 muestra que no todos los valores de intensidad admite el mismo intervalo de tensión. Esto se debe a que para una intensidad fijada, la fuente de alimentación no admite una tensión que supere un umbral máximo de potencia eléctrica consumida por el dispositivo. Para el caso de intensidad $0.5 A$, no se puede emplear un voltaje mayor o igual que $2 V$.

2.3 Experiencias con el enfriador termoeléctrico dentro de la incubadora a 50 °C

Después de analizar el comportamiento de la célula peltier de forma aislada, como se ha descrito anteriormente, se pasa a estudiar el enfriador termoeléctrico montado en el sistema de muestreo y en el interior de la incubadora INCU-Line IL 68R.

Este modelo de ensayo utilizará el sistema de muestreo representado en las figura 2.11 y la figura 2.12, que se describirán a continuación; con la particularidad de que en estos experimentos no se va a trabajar con café, sino que, se probará el efecto del dispositivo peltier al estar contenido en un sistema que se encuentra en un entorno controlado a 50 °C.

La tabla 2.2 muestra un total de cinco experiencias en la que se parte de una intensidad constante y donde se ha ido variando la tensión de la corriente eléctrica. Las pautas consisten en activar el módulo peltier, seguidamente la recirculación y esperar a tomar los valores de temperaturas de las caras del dispositivo peltier cuando se ha llegado aproximadamente a un equilibrio. Una vez acabado, se desconecta la recirculación. La siguiente prueba requiere que el sistema de muestreo se encuentre a la misma temperatura inicial que antes. Por tanto, para agilizar el proceso se cambia la polaridad de la célula peltier para calentar el molde.

Tabla 2.2 Experiencias con la célula peltier en el interior de la incubadora .

Intensidad (A)	Tensión (V)										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	X	X	X								
2				X	X	X	X	X			
3						X	X	X	X		
4							X	X	X	X	
5									X	X	X

2.4 Experimentación con canfeno

Esta sección aborda el estudio de la solidificación y enfriamiento direccional del canfeno mediante la aplicación de un gradiente de temperaturas con un dispositivo peltier.

Los equipos utilizados en este caso fueron la incubadora INCU-Line IL 68R, la incubadora INCU-Line VWR, el baño con termostato de inmersión, la fuente de alimentación HM305P, el enfriador termoeléctrico TEC1-12706, el termómetro HH-521BT y el molde de PTFE.

Tras buscar referencias acerca de la temperatura de fusión del canfeno 95 %, la compañía Sigma-Aldrich aporta un intervalo de temperaturas comprendido entre 44 – 48 °C. Por ello, para tener un valor determinado de temperatura de fusión del canfeno y poder establecer un criterio con el que dar por finalizada la experiencia de laboratorio, se considera que el canfeno solidifica a 44 °C, resultado obtenido de análisis DSC sobre una muestra del canfeno utilizada.

A continuación, se describe de forma general el desarrollo empleado para ejecutar el ensayo. Para comenzar, la preparación de la experiencia será siempre la misma:

- La incubadora INCU-Line VWR se fija a la temperatura inicial específica para cada caso, esperando el tiempo necesario mientras se alcanza este valor. La INCU-Line VWR se marca a una temperatura ligeramente superior para fundir el canfeno sólido y poder introducirlo en la siguiente incubadora. La diferencia de temperatura por encima de la inicial son necesarios, porque desde que el canfeno sale de la incubadora hasta que se vierte en el molde y empieza el procedimiento, se pierde calor y los ensayos no serían homogéneos.
- El termostato del baño de refrigerante se establece a 30 °C para que el líquido consiga esa temperatura.
- Montaje del sistema de muestreo. Antes de la colocación del dispositivo peltier, se ha unido el enfriador de aluminio con recirculación a un "armazón" de caucho para evitar pérdidas de calor en la medida de lo posible, el cual se observa en la figura 2.7, de color gris oscuro. Encima del enfriador de aluminio se situará la célula peltier con pasta térmica para evitar movimientos durante el proceso. La disposición será aquella, tal que, cuando se le suministre corriente al dispositivo peltier, la cara caliente quede en contacto con el enfriador de aluminio.

Seguidamente, se pega una base de cobre con geometría cilíndrica de pequeño espesor, a la cara fría del módulo peltier con pasta térmica. Luego viene la preparación del molde: se corta un trozo de papel de aluminio y se amolda a la forma de la base para montar, encima de él, el molde de PTFE y así, si hay fugas de canfeno, evitar que se pegue al enfriador termoeléctrico y/o al cobre.

Después, se corta una tira de papel de PTFE para envolver la cara interna del molde, con la intención de impedir que el canfeno solidificado se adhiera a las paredes. Por último, se fija el molde encima de la base de cobre con la ayuda de una abrazadera metálica.

Finalmente, la tapa del molde está compuesta por una pieza cuadrada, también de PTFE con un muesca circular del tamaño del molde para que encaje en el mismo. La tapa es atravesada por un orificio, por el que se introducirá, los termopares que irán conectados al termómetro. Las primeras experiencias se realizan con cuatro termopares situados en el interior del molde y separados una distancia de 4 mm entre ellos, en disposición vertical partiendo desde la base de cobre (T_0 , T_4 , T_8 , T_{12}). Para mantener esta disposición se utiliza un tapón de corcho, una abrazadera metálica y cinta adhesiva. Otra configuración usada en pruebas consiste en sacar dos de los termopares, que se introducían en la muestra de canfeno, para situarlos entre los lados del enfriador termoeléctrico. En tal caso, la distribución de termopares sería la siguiente: T_{hot} se corresponde con la temperatura de la cara inferior (caliente) del peltier, T_{cold} con la temperatura de la cara superior (fría), T_0 con la de la base de la muestra de canfeno (en contacto con la base de cobre) y T_{12} con la de la parte superior del molde en contacto con el canfeno.

- Se sitúa el molde dentro de la incubadora INCU-Line IL 68R, haciendo la conexión entre los conductos del refrigerante con las juntas de entrada y salida del enfriador de aluminio. A esto, junto con la tapa de PTFE y un elemento de metacrilato (para dar mayor fijación a la tapa) se denomina sistema de muestreo, figura 2.11.
- Tras alcanzar los termopares la temperatura marcada en la incubadora, se saca el canfeno de la incubadora INCU-Line VWR y se vierte con cuidado dentro del molde. Inmediatamente después, se coloca la tapa del molde, asegurándose de que quede bien sujeta y con los termopares en posición vertical. Se cierra la puerta de la incubadora lo antes posible para evitar la pérdida de calor.



Figura 2.11 Sistema de muestreo inicial.

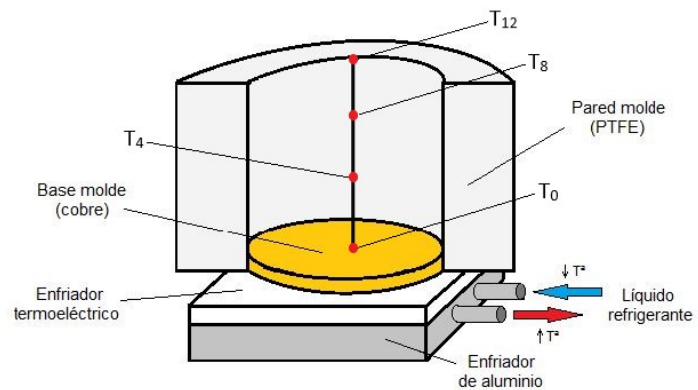


Figura 2.12 Esquema del sistema de muestreo inicial.

Posteriormente, para comenzar el experimento se define las siguientes pautas ordenadas cronológicamente:

1. Se espera el tiempo necesario para que la incubadora INCU-Line IL 68R alcance la temperatura prefijada. Si los termopares marcan una temperatura inferior de varios grados centígrados, se puede emplear la célula peltier (cambiando la polaridad de las conexiones) para subir la temperatura del canfeno hasta igualarla con la de la incubadora. Este recurso se utilizará en la mayoría de las medidas realizadas.
2. Después de conseguir la temperatura inicial en la incubadora se activa el registro automático de datos del termómetros, para que guarde en su almacén la variación de temperatura de los 4 termopares.
3. Activación de la recirculación. El refrigerante debe estar a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de mantener constante la temperatura de la cara inferior del dispositivo peltier (foco caliente). Así se conseguirá un gradiente térmico en el dispositivo que permita la extracción de calor de la masa de canfeno de manera eficiente.
4. Puesta en marcha de la fuente de alimentación (previamente ajustada con los valores precisos para cada experiencia), y por ende, activación del dispositivo peltier.

La relación entre el enfriamiento del canfeno y el efecto del módulo peltier va a requerir multitud de ensayos con variaciones en la preparación del sistema de muestreo y en la ejecución de los experimentos.

Las filas de la tabla 2.3 muestran doce experimentos de laboratorio donde la única modificación apreciable ha sido la temperatura de comienzo del ensayo. Sin tener esto en cuenta, el procedimiento seguido y el sistema de muestreo es el mismo. Los valores de las variables de entrada al sistema, o sea, la intensidad y la tensión aplicadas al enfriador termoeléctrico se congregan en la tabla 2.3, para cada una de las pruebas.

Tabla 2.3 Experiencias realizadas con el sistema de muestreo inicial.

Medida	Intensidad (A)	Tensión (V)	$T_{inicial}$ ($^{\circ}C$)
1	0.5	1.5	60
2	2	3	
3	3	4	
4	2	4.5	50
5	1	3.5	
6	3	5	
7	4	4.5	
8	5	3	
9	5	4	
10	2	5.5	
11	5	4.5	
12	2	5	

Modificación del sistema de muestreo

La primera variante en el sistema de muestreo con respecto a las pruebas anteriores se visualiza esquemáticamente en la figura 2.13 y consiste en sustituir la recirculación de refrigerante, mediante el enfriador de aluminio, por un bloque disipador de calor y un ventilador de ordenador figura 2.14, de velocidad de giro variable con un potenciómetro, como se observa en la figura 2.15. La idea era conseguir que el ventilador hiciera circular el calor cedido por la cara caliente del enfriador termoeléctrico. Se pretendía comparar la evacuación del calor cedido por la cara caliente del dispositivo peltier en este caso, frente al enfriador de aluminio con recirculación.

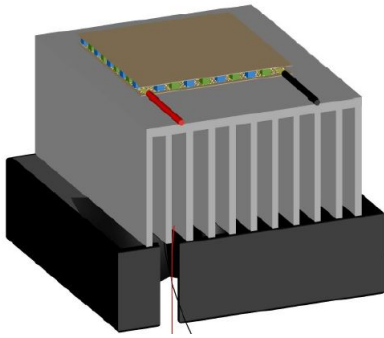


Figura 2.13 Esquema de una célula peltier sobre un disipador de calor y un ventilador.

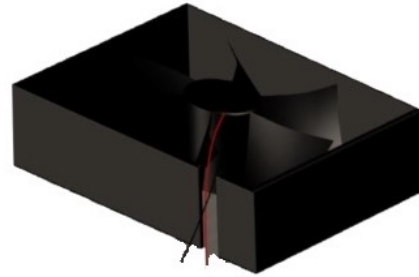


Figura 2.14 Esquema de un ventilador de ordenador.

Se colocó un termopar en cada cara del módulo peltier. Para mejorar el contacto entre la célula peltier y la base del molde (después de introducir un elemento que lo perjudicaba, como es un termopar), se decide insertar un O ring de polímero.

La ejecución de la experiencia es similar al de los casos anteriores, solo que ahora se omite el uso del enfriador de aluminio con el refrigerante a 30 °C. El caso descrito se corresponde con la decimocuarta prueba realizada y con la primera fila de la tabla 2.4; siendo los parámetros usados: una intensidad de corriente de 2 A, un voltaje de 4.5 V y una temperatura inicial de proceso de 50 °C.

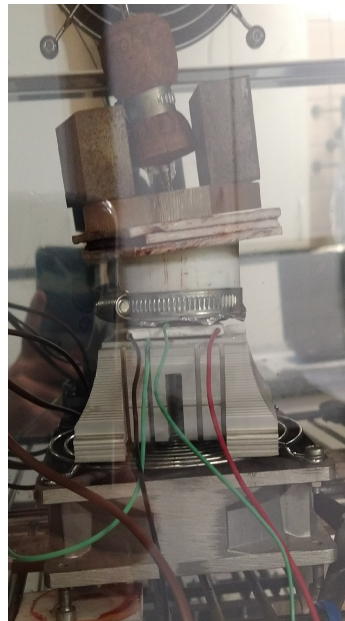


Figura 2.15 Sistema de muestreo con disipador de calor y ventilador.

Modificación del sistema de muestreo y de la ejecución del experimento

Este caso utiliza un sistema de muestreo similar al caso anterior, pero ahora se descarta el uso del ventilador, figura 2.16. La variación respecto del procedimiento, viene en la forma en que empieza la experiencia, ya que, ahora la solidificación del canfeno tiene lugar a temperatura ambiente. Para ello, después de verter el canfeno en el molde y esperar a que el sistema de la figura 2.16 alcance la temperatura inicial del ensayo ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$), se extrae el sistema de la incubadora INCU-Line IL 68R y se estudia la solidificación del canfeno con el uso de la celda peltier fuera de la incubadora.

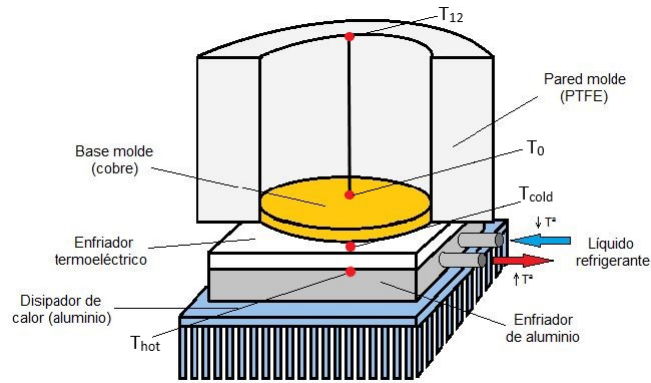


Figura 2.16 Sistema de muestreo con disipador de calor y sin ventilador.

El ensayo, tal y como aparece en la segunda fila de la tabla 2.4, se lleva a cabo con unos valores de intensidad de corriente de 2 A , un voltaje de 4.5 V y una temperatura inicial de proceso de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, iguales que el caso anterior.

Tabla 2.4 Tercer modelo de experiencias.

Intensidad (A)	Tensión (V)	$T_{inicial}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Observación
2	4.5	50	Disipador de calor con ventilador, célula peltier
2	4.5	50	Disipador de calor sin ventilador, célula peltier

3 Resultados Experimentales

3.1 Comportamiento aislado del enfriador termoeléctrico a temperatura ambiente

El método seguido para analizar el comportamiento del dispositivo peltier de forma aislada consiste en aplicar una intensidad constante y variar el voltaje para registrar las temperaturas que se producen en ambas caras del dispositivo peltier, y por extensión, el gradiente térmico resultante. Un hecho interesante, que se observó durante los ensayos, fue que la tensión de entrada al enfriador termoeléctrico permanecía constante durante la prueba, pero la intensidad resultaba ser inferior a la marcada en la fuente de alimentación. En concreto, tras iniciar cada experimento, la intensidad que circulaba por la placa peltier fluctuaba entre valores más pequeños al introducido como referencia, hasta que llegaba a estabilizarse por debajo del valor fijado.

Este fenómeno se debe al consumo que está teniendo la célula peltier. La potencia eléctrica consumida por la placa P_e , depende de la temperatura de sus dos superficies y de los efectos térmicos internos. Por otro lado, la potencia de referencia P_{in} , introducida en la fuente de alimentación delimita los valores máximos de las magnitudes eléctricas que va a ofrecer la fuente (I_{in}, V_{in}).

Esta idea se puede demostrar realizando un balance térmico. Las ecuaciones de Thomson permiten relacionar los efectos Seebeck y Peltier, por lo que se tiene la siguiente expresión del calor disipado por efecto Peltier Q_{pc} (por la cara caliente de la placa) o el calor absorbido por efecto Peltier Q_{pf} (por la cara fría) por unidad de tiempo:

$$Q_{pc} = \alpha_{AB} \cdot T_c \cdot I \quad Q_{pf} = \alpha_{AB} \cdot T_f \cdot I \quad (3.1)$$

Se describe a continuación las pérdidas de calor por unidad de tiempo debido al efecto Joule, que se reparte equitativamente entre las dos caras del enfriador termoeléctrico:

$$Q_{jc} = \frac{1}{2} I^2 \cdot R \quad Q_{jf} = \frac{1}{2} I^2 \cdot R \quad (3.2)$$

Como ya se mencionó con anterioridad en la ecuación (1.8), la existencia de una diferencia de temperaturas considerable entre las dos caras del dispositivo peltier provoca un fenómeno de transmisión de calor por conducción de la superficie caliente a la fría (efecto Fourier):

$$Q_{Fourier} = \frac{\Delta T}{R_p} \quad (3.3)$$

Debido a que por cada semiconductor circula corriente eléctrica, se generan pérdidas por efecto Thomson en cada una de las caras:

$$Q_{THc} = Q_{THf} = \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (3.4)$$

Por tanto, el balance térmico total en cada cara del dispositivo peltier resulta de la contribución de cada efecto en ambas caras:

$$Q_c = Q_{pc} - Q_{THc} + Q_{jc} - Q_{Fourier} = \alpha_{AB} \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T + \frac{1}{2} I^2 \cdot R - \frac{\Delta T}{R_p} \quad (3.5)$$

$$Q_f = Q_{pf} + Q_{THf} - Q_{jf} - Q_{Fourier} = \alpha_{AB} \cdot T_f \cdot I - \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T + \frac{1}{2} I^2 \cdot R - \frac{\Delta T}{R_p} \quad (3.6)$$

Sin embargo, en el rango de temperaturas en el que trabajará la célula peltier, el efecto Thomson es despreciable frente al resto de efectos térmicos, por lo que no se tendrá en cuenta. Por ello, la potencia eléctrica consumida por el dispositivo peltier se modela como la diferencia del flujo de calor entre ambas caras, además de las pérdidas por efecto Joule:

$$P_e = Q_c - Q_f = \alpha_{AB} \cdot \Delta T \cdot I + I^2 \cdot R \quad (3.7)$$

De la ecuación (3.7) se deduce que la potencia eléctrica consumida por la célula peltier, ya sea para refrigeración o calefacción, tiene una dependencia cuadrática con la intensidad. Por ello, un aumento de la intensidad de corriente aplicada no implica una mayor potencia de refrigeración, ya que el término debido a las pérdidas por el efecto Joule aumentan más rápido. De esta manera, en caso de que se use una célula peltier para enfriamiento, será necesario disipar la mayor cantidad posible de calor para que mejore su rendimiento. La figura 3.1 muestra esta idea, representando el porcentaje de pérdidas de intensidad o diferencia entre la intensidad consumida por la célula peltier frente a la intensidad teórica de referencia introducida en la fuente, para los distintos valores de tensión usados.

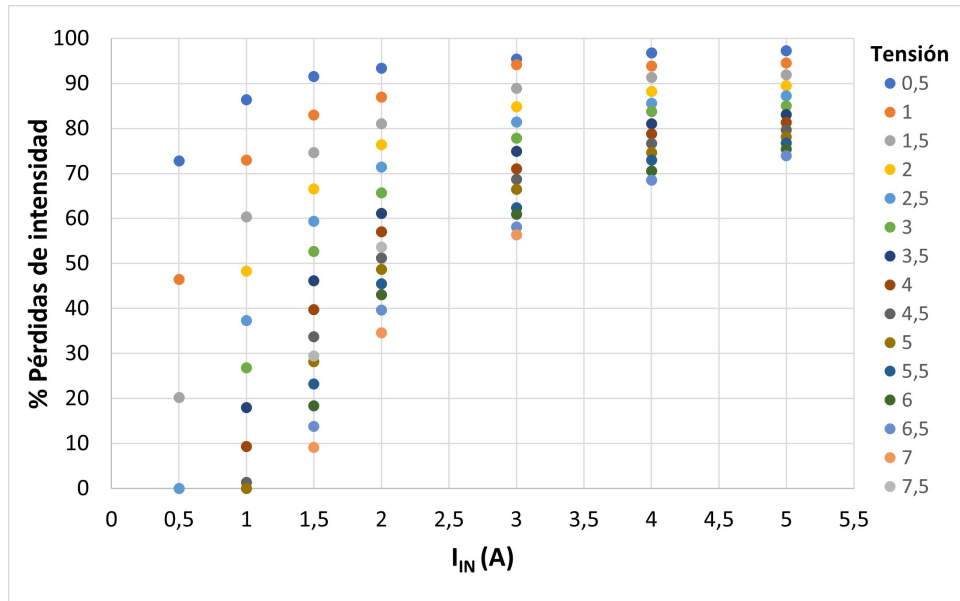


Figura 3.1 Porcentaje de pérdidas de intensidad respecto a la introducida en la fuente, por consumo de la placa peltier.

También es importante mencionar de la figura 3.1 que para una misma intensidad de referencia I_{IN} , al aumentar el voltaje aplicado V_{IN} , las pérdidas de intensidad disminuyen. Esto puede demostrarse con la ecuación (3.9), utilizando de la Ley de Ohm con el valor de V_{in} que permanece constante:

$$P_e = V_{IN} \cdot I \quad (3.8)$$

y combinándola con la ecuación (3.7) resulta:

$$V_{IN} = \alpha \Delta T + RI \tag{3.9}$$

Por tanto, al mantener constante I_{IN} , la intensidad que circula por el interior de la placa peltier I , aumenta de forma lineal con V_{IN} y se reducen las diferencias de intensidades.

La figura 3.2 representa gráficamente la evolución de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} para cada una de las experiencias recogidas en la tabla 2.1 llevadas a cabo con el enfriador termoeléctrico aislado térmicamente a temperatura ambiente. La elaboración de dicha gráfica ha precisado de la potencia consumida por la célula peltier P_e , en el momento en que se han anotado las dos temperaturas de sus superficies. Dicha potencia es inferior a la introducida en la fuente de forma manual.

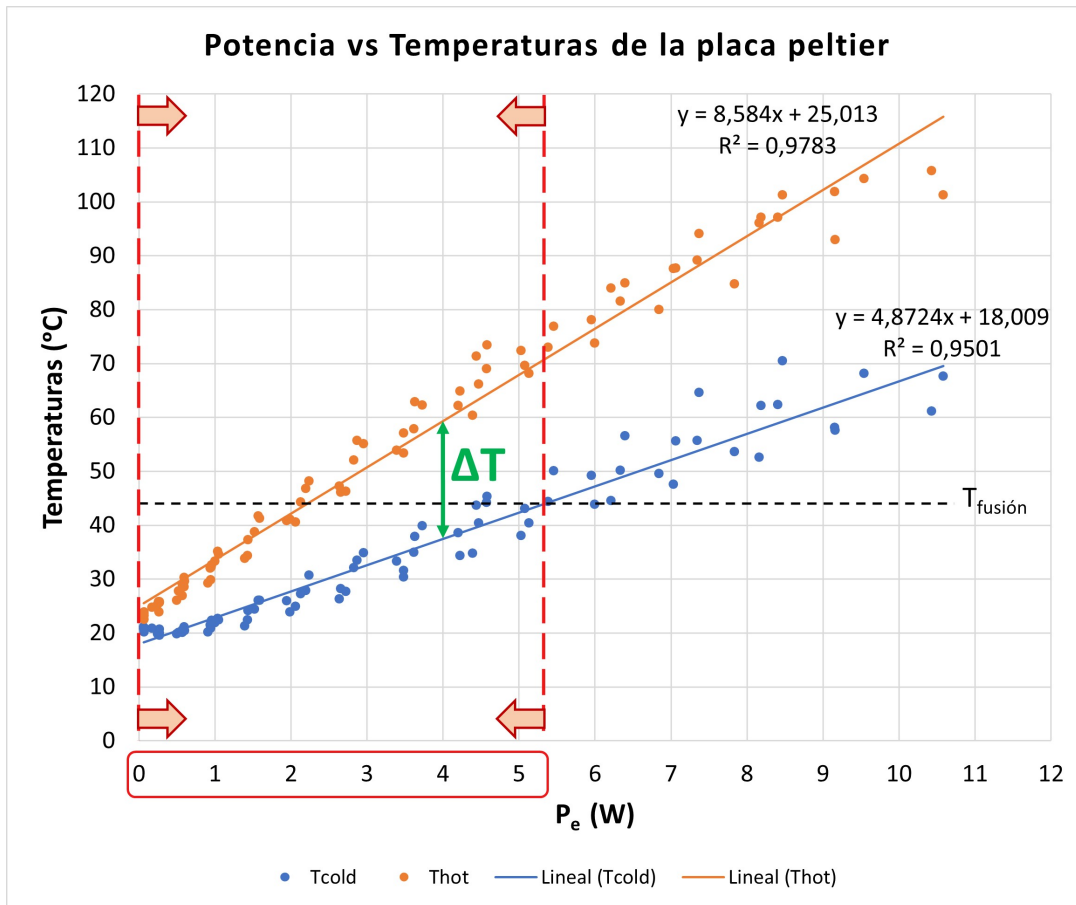


Figura 3.2 Relación entre la potencia consumida y las temperaturas de las superficies de la placa peltier.

Un primer resultado que se deduce tras observar la figura 3.2 es que a medida que aumenta la potencia consumida por el dispositivo peltier P_e , aumenta las temperaturas T_{hot} y T_{cold} . También se contempla que debido al aumento de la potencia, la diferencia entre las temperaturas de ambas caras de la célula peltier se acentúan, llegando a superar los $40^{\circ}C$ entre ellas.

Todas las temperaturas registradas en los ensayos no nos resultarán útiles para la solidificación del canfeno. Como ya se ha mencionado, se considera una temperatura de fusión del canfeno de $44^{\circ}C$, por tanto, aquellos valores de potencia que proporcionen temperaturas T_{cold} , que estén por encima de dicho punto de fusión, provocarán un aumento de la temperatura de la muestra de canfeno y no favorecerá a su solidificación. Además, como se explicó con anterioridad, los semiconductores que constituyen el enfriador termoeléctrico

se unen a un material conductor como el cobre a través de soldaduras de un material de bajo punto de fusión. Una de los materiales de soldaduras más empleados se fabrica con una aleación 58 % *Bi* y 42 % *Sn*, que funde a 138°C. Como consecuencia, la temperatura T_{hot} de la cara caliente debe permanecer en un rango inferior a 100°C para evitar daños en la estructura de la célula peltier [Villasevil Marco, 2006].

En resumen, el rango de trabajo del dispositivo peltier es aquel que proporciona una T_{hot} inferior a 100°C y una T_{cold} por debajo de 44°C. Esto reduce el intervalo de potencia aplicada al peltier (en el caso aislado a temperatura ambiente) de 0 – 5,075 W.

3.2 Comportamiento del enfriador termoeléctrico dentro de la incubadora a 50 °C

Una vez estudiado el caso del enfriador termoeléctrico con sus superficies expuestas a condiciones ambientales, se ha conseguido como resultado la diferencia de temperaturas que es capaz de generar entre sus dos caras. Sin embargo, para realizar la solidificación de una pieza de café con este dispositivo será necesario extraer el calor disipado por su cara caliente, de forma que éste no se acumule en esa superficie y cause un aumento gradual de la temperatura en toda la célula.

La información aportada por el datasheet de la placa peltier figura 3.3, arroja una posibilidad de solucionar este problema, ya que utiliza refrigeración para mantener la cara caliente del enfriador termoeléctrico a una temperatura constante.

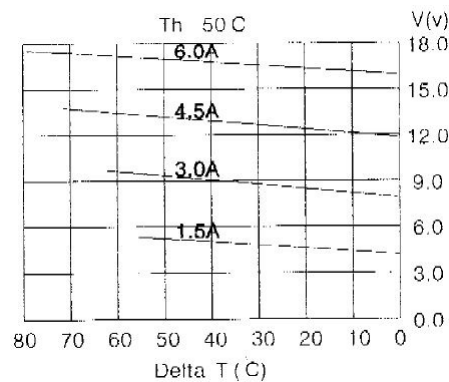


Figura 3.3 Relación entre Tensión e Intensidad aplicada a la célula peltier frente al gradiente de temperaturas ofrecido.

La figura 3.3 contiene curvas que relacionan la diferencia de temperaturas entre las dos caras de la célula peltier con la tensión aplicada, para distintos valores de intensidad. La cara caliente se mantiene en todo momento a 50 °C. A pesar de todo, reproducir esta experiencia en el laboratorio no resulta práctico por la complejidad que conlleva extraer la cantidad de calor justa en cada instante para que la cara caliente no varíe su temperatura.

Llegados a este punto, se busca como alternativa viable el uso de recirculación de refrigerante con un baño con termostato, que garantice una temperatura de 30 °C en el intercambiador de calor de aluminio que se coloca bajo la cara caliente de la placa peltier. Con ello, se trata de extrapolar las curvas ofrecidas en la ficha técnica, pero ahora a una temperatura de 30 °C, dentro de un entorno a 50 °C (temperatura de la incubadora INCU-Line IL 68R).

Las experiencias realizadas bajo estas condiciones pretenden analizar el efecto que tiene el entorno en el que se produce el enfriamiento (se coloca la placa dentro de la incubadora, y formando parte del sistema de muestreo figura 2.11) sobre las temperaturas de ambas caras del enfriador termoeléctrico. La figura 3.4 es una representación gráfica de estas experiencias, partiendo de los datos que se exponen en la tabla 2.2.

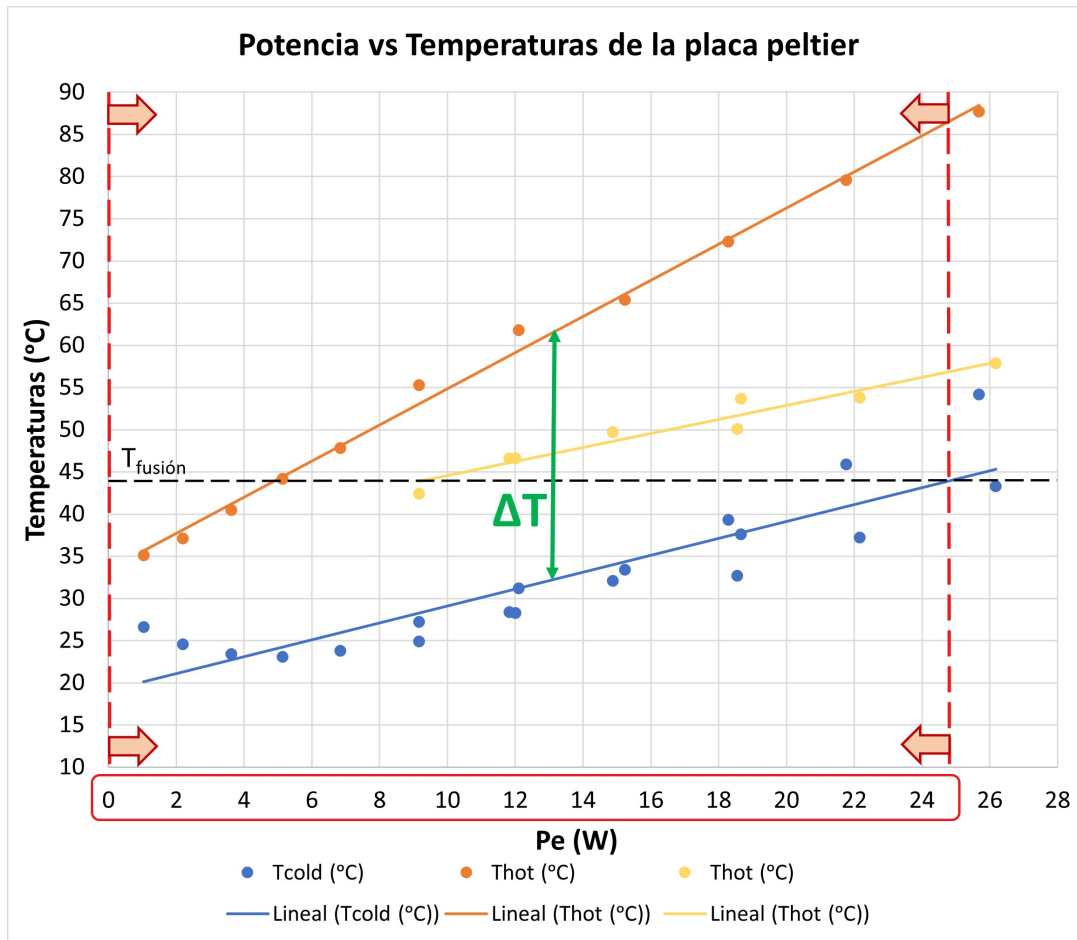


Figura 3.4 Relación entre la potencia consumida y las temperaturas de las superficies de la placa peltier dentro de la incubadora.

Tal y como sucedía con el dispositivo peltier en condiciones ambientales, conforme aumenta la potencia eléctrica consumida, los valores de T_{cold} y T_{hot} se incrementan. Además, también se cumple que aumentando P_e se hace mayor el valor de ΔT .

Llevando a cabo un análisis similar al caso anterior, aquella potencia que genere una T_{hot} excesivamente alta podría provocar daños en la célula peltier. Tampoco resultarán factibles los valores de P_e que den lugar a una T_{cold} por encima de 44 °C, ya que no favorecerá el cambio de fase del canfeno. En este caso, existe una última restricción, porque la temperatura T_{hot} de la cara caliente de la placa peltier debe ser superior a la base refrigeradora. De no ser así, el refrigerante que pasa por el intercambiador de calor de aluminio a 30 °C y que está en contacto con la base de cobre, transmitiría calor por conducción al dispositivo peltier, en vez de evacuar el calor disipado por su cara caliente.

En resumen, el rango de potencia eléctrica consumida por el enfriador termoeléctrico es de 0 – 24.8 W, aproximadamente.

Como observación, en esta figura aparecen dos líneas de tendencias distintas para T_{hot} . Después de comprobar los valores de las magnitudes eléctricas empleadas y las temperaturas proporcionadas, se ha llegado a la conclusión de que, los resultados correspondientes al caso de T_{hot} menor han sufrido una alteración en el proceso. Al igual que en el caso del dispositivo peltier fuera de la incubadora, la diferencia de temperaturas entre las dos caras de la célula debe crecer al aumentar la potencia eléctrica consumida. En las experiencias que aportan una T_{hot} menor no se cumple. Probablemente ha habido un contacto defectuoso entre el termopar y la cara caliente de la placa peltier, en cuyo caso, ha ganado importancia la temperatura del disipador de calor de aluminio con refrigerante.

3.3 Solidificación del canfeno, enfriamiento unidireccional

La sección "desarrollo experimental" describió el procedimiento llevado a cabo para la ejecución de las trece experiencias en las que se estudió el comportamiento del dispositivo peltier durante la solidificación direccional del canfeno.

Una vez obtenidas la variación en el tiempo de las temperaturas en cuatro alturas distintas de la muestra de canfeno, las variables que se pretenden calcular se enumeran a continuación:

- **Velocidad de enfriamiento** CR_i , se halla según la ecuación (3.10). Este parámetro es la pendiente de la curva de enfriamiento perteneciente a cada termopar, por lo que va a depender de la temperatura que marca un termopar concreto cuando da comienzo la prueba de solidificación del canfeno. La ecuación (3.10) resulta de dividir la diferencia entre la temperatura de inicio del proceso con la temperatura de fusión T_f , entre el tiempo que tarda en alcanzarse T_f . Sus unidades son ($^{\circ}C/s$). En total habrá cuatro valores de velocidad de enfriamiento, correspondientes a cada termopar.

$$CR_i = \frac{T_{inicial} - T_f}{t_i} \quad (3.10)$$

- **Gradiente de temperaturas** G_i . Como hay 4 termopares en la muestra de canfeno, el molde queda dividido por 3 zonas delimitadas por la cota de cada termopar. Habrá una zona inferior que abarca desde la base de molde hasta una cota de 4 mm sobre la base en dirección vertical (justo donde se sitúa el segundo termopar, T_4). La zona intermedia se localiza entre T_4 y T_8 . Por último, la zona superior comprende la región entre el termopar T_8 y T_{12} . Por tanto, el gradiente calculado quedará referido a cada una de estas tres zonas, determinado mediante la expresión (3.11). Sus unidades son [$^{\circ}C/mm$]. En total habrá tres valores de gradientes correspondientes a cada zona en la que queda repartida la muestra.

$$G_i = \frac{\Delta T}{d} = \frac{T_{j+4} - T_j}{d} \quad (3.11)$$

En la ecuación (3.11), la constante d define la distancia entre los dos termopares T_{j+4} y T_j , siendo j : 0, 4, 8. El índice i marca cada una de las tres zonas de la muestra.

Cabe destacar que el gradiente de temperaturas se ha tomado en el instante en el que ha solidificado la mitad del espacio entre dos termopares consecutivos, considerando que dicha solidificación se produce a velocidad constante.

- **Velocidad de solidificación** V_i . Este valor se calcula como el cociente entre la distancia entre dos termopares consecutivos y el tiempo que tarda en solidificar toda la zona comprendida entre dichos termopares.

$$V_i = \frac{d}{t_{j+4} - t_j} \quad (3.12)$$

donde t_j es el tiempo que tarda en alcanzar la temperatura de fusión el termopar j , siendo j : T_0 , T_4 , T_8 , T_{12} . El índice i marca cada una de las tres zonas de la muestra. Sus unidades son [$\mu m/s$].

Al principio, la temperatura de inicio del experimento era de $60^{\circ}C$, porque se pretendía garantizar que el canfeno permaneciese en estado líquido hasta que se comenzara a realizar la prueba. Luego se comprobó, que reduciendo la temperatura a $50^{\circ}C$, en el tiempo que se tardaba en sacar el canfeno de la incubadora Incu-Line VWR hasta que se vertía en el molde colocado en la incubadora INCU-Line IL 68R, el canfeno no comenzaba su solidificación. Tan solo se hicieron dos experiencias a $60^{\circ}C$. La causa principal es el tiempo que tardaba la muestra en solidificar desde esa temperatura, que se extendía a más de una hora, incluso sin que las zonas de las muestras más alejadas de la base refrigerada llegaran a solidificar.

Reducir la temperatura de la incubadora INCU-Line IL 68R en 10 °C permitió que todo el canfeno contenido en el molde solidificara y además, se logró disminuir el tiempo de la experiencia a unos 25 minutos de media.

La figura 3.5 representa gráficamente la variación de temperaturas registradas por los cuatro termopares durante el proceso de solidificación unidireccional de la muestra de canfeno. Las variables descritas anteriormente han sido obtenidas a través de esta gráfica, ilustrándose sobre ella a modo de ejemplo, los parámetros utilizados para la zona inferior del molde.

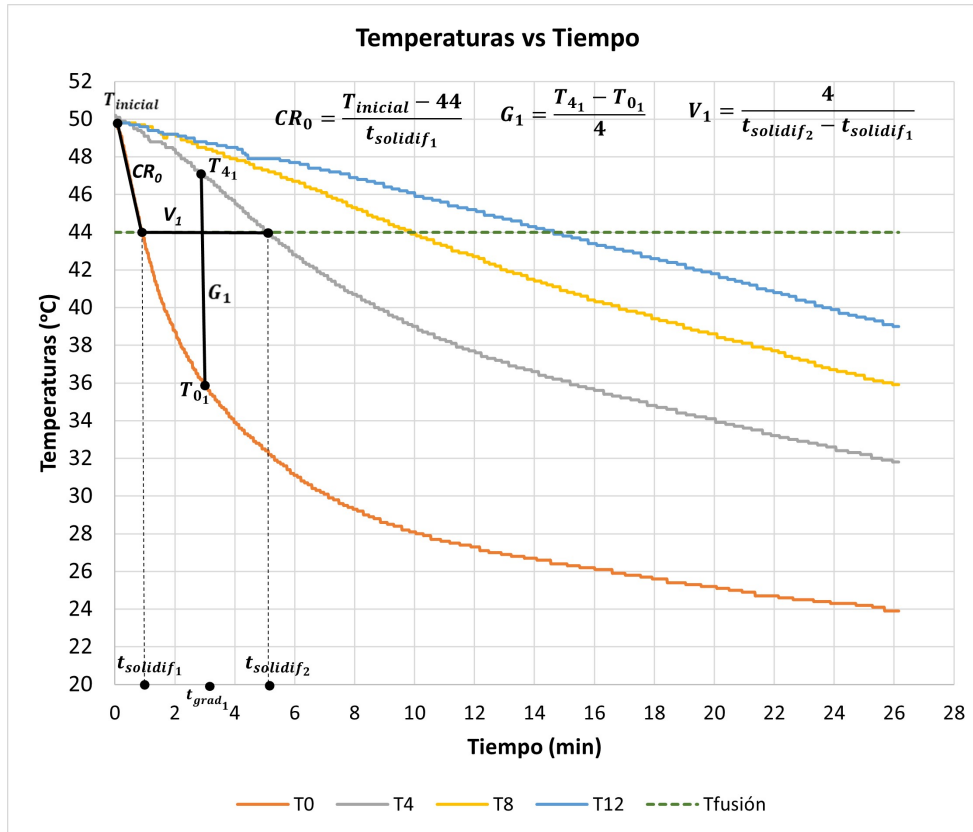


Figura 3.5 Representación gráfica del registro de temperaturas durante la solidificación del canfeno.

Esta figura se corresponde con una de las experiencias de la tabla 2.3. Como se puede observar, los cuatro termopares alcanzan una temperatura inferior a la de fusión del canfeno, por lo que la muestra contenida en el molde llega a solidificar y además, en un tiempo relativamente pequeño.

A continuación se expresan gráficamente los resultados hallados para las tres variables expuestas anteriormente. Las figuras 3.6 y 3.7 se corresponden con las velocidades de solidificación del canfeno y el gradiente térmico respectivamente, en cada una de las tres zonas en que podemos dividir el molde con los termopares; y para cada una de las experiencias agrupadas en la tabla 2.3.

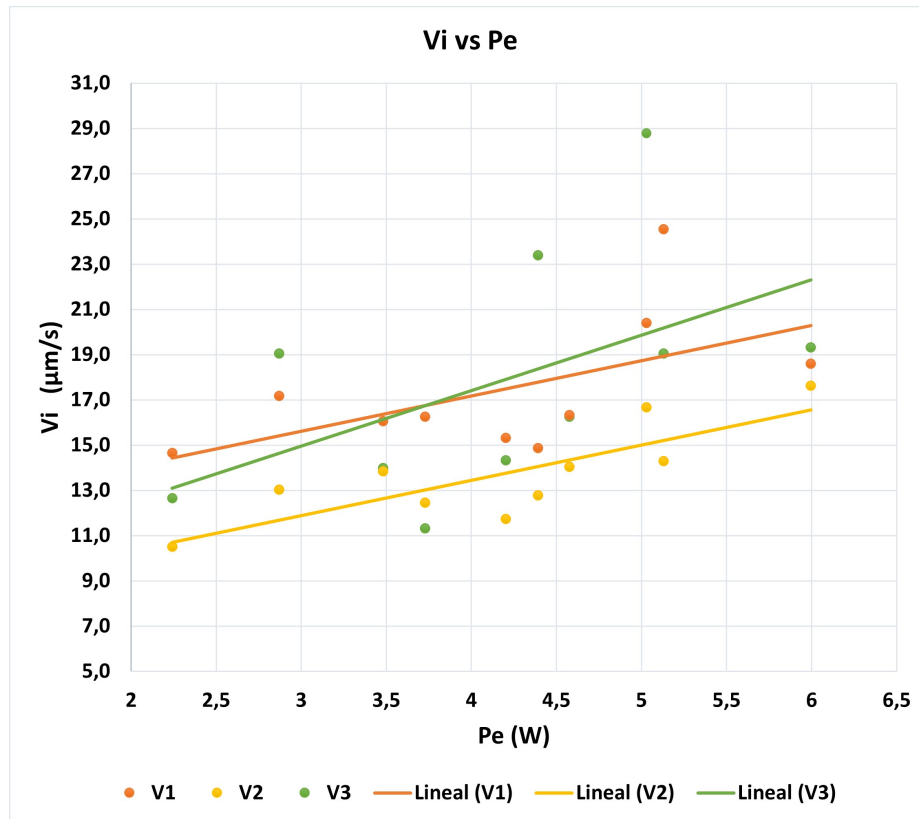


Figura 3.6 Representación gráfica de la variación de la velocidad de solidificación según la potencia consumida.

La figura 3.6 muestra la relación entre la velocidad de solidificación y la potencia eléctrica consumida por la célula peltier. Un aumento de la potencia eléctrica supone una mayor extracción de calor, y como consecuencia, una solidificación más rápida de la muestra de canfeno. Sin embargo, por el estrecho rango de potencia analizado en configuración de refrigeración, aunque se aprecia un incremento de la velocidad V_i , esta varía en un intervalo pequeño.

Otra apreciación que se puede hacer contemplando la gráfica es que para una potencia dada, la velocidad de solidificación aumenta a medida que se asciende a las zonas superiores del molde. Una explicación se puede encontrar en el "problema de dos fases de Stefan". Al iniciar el proceso, para solidificar la parte inferior se debe extraer todo el calor de su entorno más próximo, además del procedente de las capas superiores, puesto que fluye a través de la muestra. Como consecuencia, la zona inferior tarda más en solidificar. Una vez que el frente de solidificación alcanza secciones superiores, el entorno ha perdido parte de su calor mientras se enfriaba y se solidificaba la parte inferior. Por ello, la velocidad de solidificación aumenta.

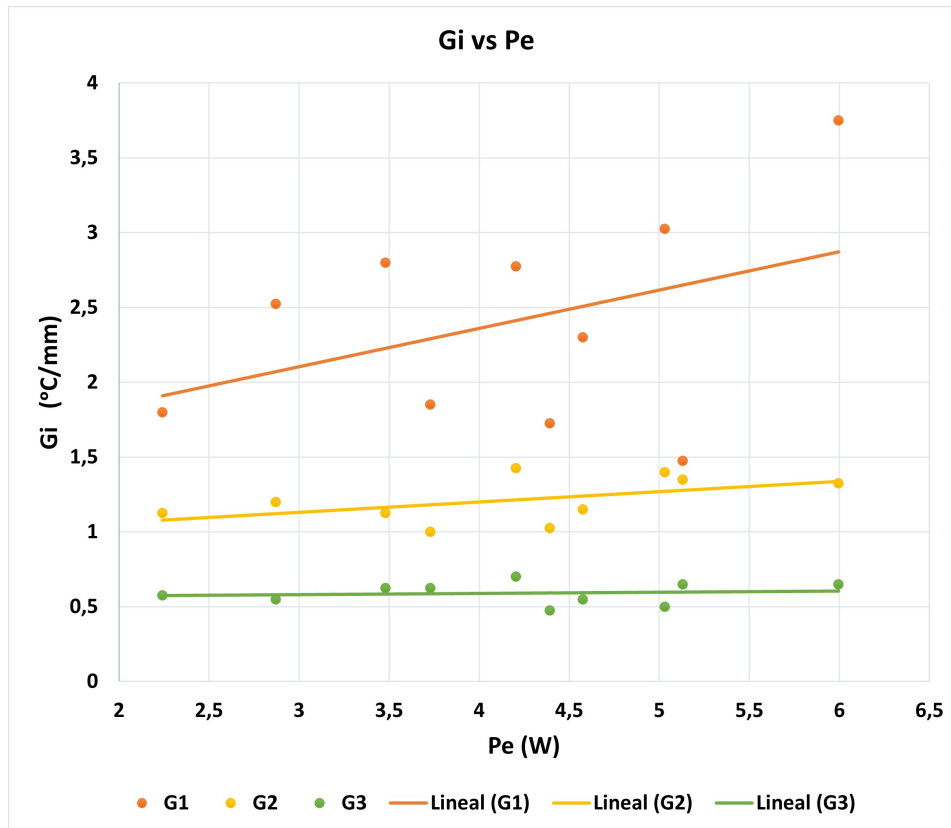


Figura 3.7 Representación gráfica de la variación del gradiente térmico según la potencia consumida.

De la figura 3.7 cabe destacar la tendencia aproximadamente constante del gradiente térmico con independencia de la potencia eléctrica consumida. Sólo se aprecia cierta variación cuanto más próximo se esté de la base del molde, donde a más potencia mayor gradiente térmico.

La explicación de este fenómeno se debe a que la zona inferior del molde está en contacto por debajo con la cara fría de la placa peltier, y por encima, presenta la mayor parte del canfeno en el molde y en estado líquido, a una temperatura relativamente alta. Por tanto, el salto de temperatura es grande. Por el contrario, cuando el frente de solidificación llega a las zonas más altas del molde y se mide el gradiente térmico, el entorno se habrá enfriado en gran medida, por lo que la diferencia de temperaturas es menor.

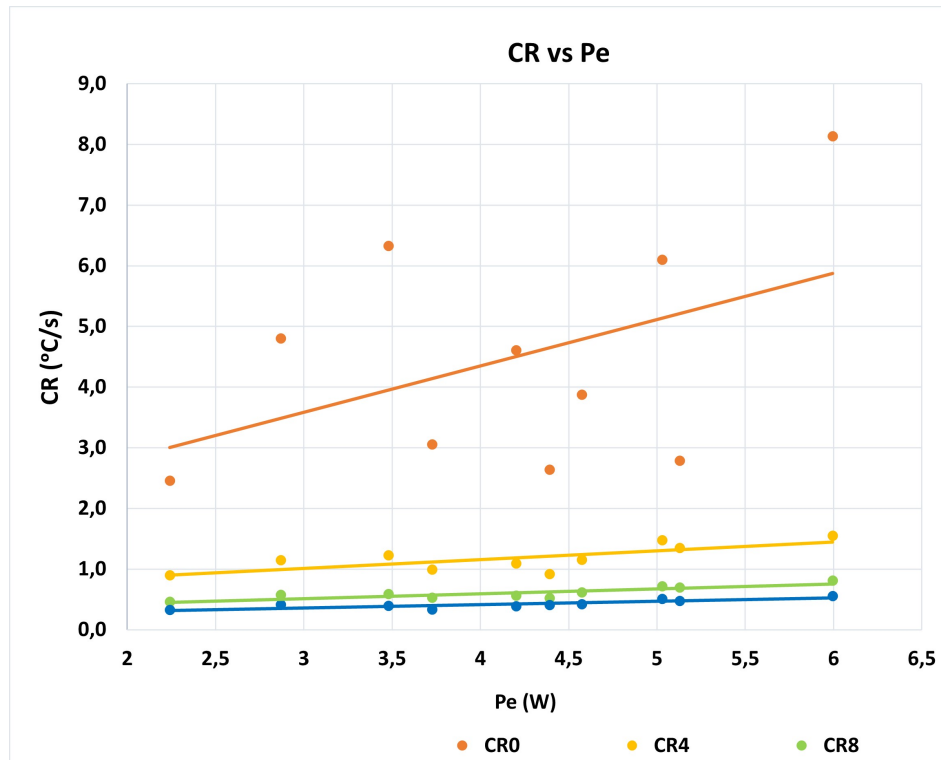


Figura 3.8 Representación gráfica de la variación de la velocidad de enfriamiento según la potencia consumida.

Tal y como ocurría para el gradiente térmico, la figura 3.8 refleja cómo la velocidad de enfriamiento del canfeno en el interior del molde permanece constante conforme aumenta la potencia consumida por la placa peltier, a excepción de la zona de la muestra en contacto con la base. La proximidad con la cara fría del dispositivo peltier conlleva la extracción de calor de una forma más rápida que en el resto de la muestra, lo que permite que el canfeno se enfríe antes. Además, como se observa en la figura 3.8, CR_0 sufre fluctuaciones debido al choque térmico entre la base de cobre con la que está en contacto el termopar y el resto del canfeno. Cuando el frente de solidificación asciende por el molde, el entorno se habrá enfriado, de manera que la extracción del calor es más lenta y el canfeno tardará más tiempo en enfriarse.

Modificación del sistema de muestreo

La primera modificación en el sistema de muestreo que consistía en sustituir la recirculación con baño refrigerante por el bloque disipador de calor y el ventilador de ordenador, arroja los datos de la figura 3.9.

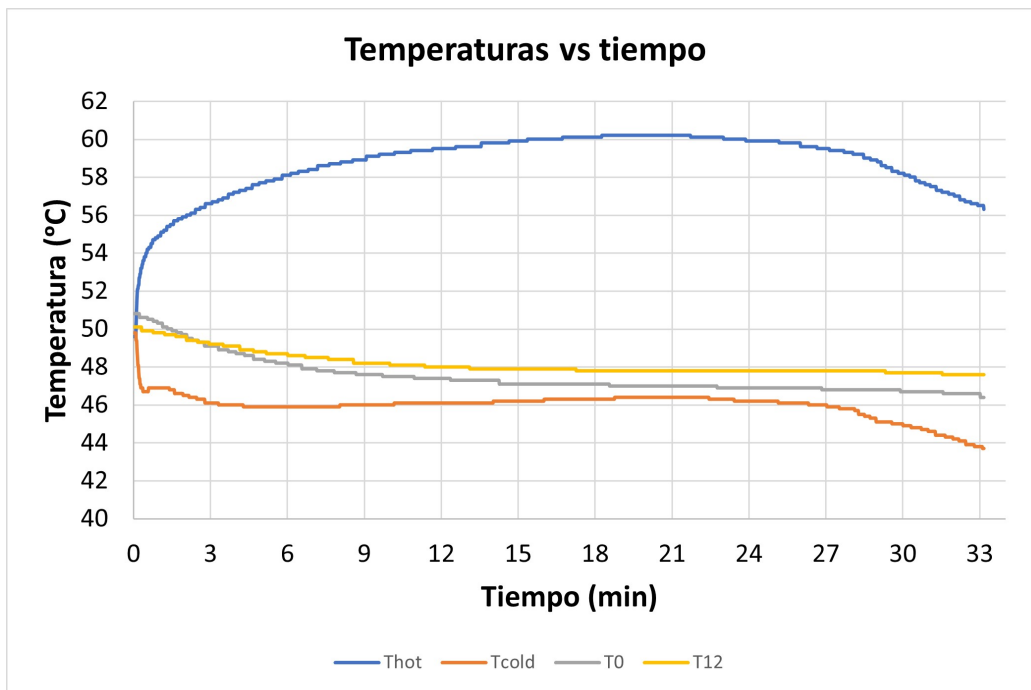


Figura 3.9 Representación gráfica del registro de temperaturas durante la solidificación del canfeno, con disipador de calor.

Como se aprecia en la figura 3.9, la T_{hot} aumenta con el tiempo hasta un máximo y luego disminuye. El disipador de calor junto con el ventilador, que se encuentran a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, no son capaces de extraer el calor acumulado en la cara caliente del dispositivo peltier, por lo que, la cara fría no logra permanecer por debajo de la temperatura de fusión del canfeno. Esto causa una lenta solidificación del canfeno, hasta el punto de que la muestra no llega a solidificar en un tiempo razonable.

4 Conclusiones

A partir de las pruebas preliminares se logra establecer un intervalo de potencia eléctrica consumida apto para refrigerar una muestra de canfeno, comprendido entre $(0, 5.075) W$. Con estos valores se consigue unas temperaturas T_{hot} entre $(25, 70) ^\circ C$ y T_{cold} entre $(18, 44) ^\circ C$; de media. Además, se tiene una diferencia de temperaturas máxima de hasta $25 ^\circ C$ entre las caras del dispositivo peltier.

Posteriormente, se implementa la placa peltier en el sistema de muestreo y analiza su comportamiento. Las principales variaciones con respecto al caso anterior se encuentran en la temperatura del entorno (el interior de la incubadora está a $50 ^\circ C$) y en el uso de un método para evacuar el calor disipado por la cara caliente de la célula peltier. Como consecuencia, se incrementa el rango de potencia eléctrica consumida, que genera unas temperaturas T_{hot} y T_{cold} factibles para la refrigeración del canfeno, manteniéndose la tendencia creciente de estas temperaturas con P_e . En concreto, el dispositivo peltier puede llegar a consumir entre $(0, 24.8) W$, para proporcionar temperaturas T_{hot} entre $(35, 70) ^\circ C$ de media y T_{cold} entre $(23, 44) ^\circ C$ de media. Además, la diferencia de temperaturas en media que se consigue entre ambas superficies supera los $20 ^\circ C$, y no sólo cuando la potencia P_e es máxima como en el caso de condiciones ambientales. A pesar del incremento de potencia P_e , las temperaturas de las superficies de la placa peltier no asciende tan rápido como en condiciones ambientales, porque el refrigerante a $30 ^\circ C$ favorece la extracción de calor.

También se experimentó otro método para la extracción de calor de la cara caliente de la placa peltier, aunque no resultó ser viable como enfriamiento en freeze casting. Se trataba de un bloque disipador de calor y un ventilador de ordenador. Puesto que el sistema de muestreo se encontraba a $50 ^\circ C$ en el interior de la incubadora, aunque la cara caliente transmitiese calor por conducción al bloque de aluminio y el ventilador favoreciese su convección, el calor seguía acumulándose. Al ser la incubadora un habitáculo hermético y adiabático, la mínima temperatura que se podía conseguir era la que se había establecido, por lo que nunca se conseguiría reducirla por debajo de la temperatura de fusión del canfeno. Por tanto, esta configuración no era viable.

Otra prueba realizada consistió en llevarla a cabo a temperatura ambiente con un disipador de calor de aluminio. Aunque se conseguía reducir la temperatura de las superficies del dispositivo peltier a intervalos aptos para la solidificación del canfeno, se trataba de un procedimiento poco riguroso, puesto que existen variables como la temperatura ambiente no se puede controlar, y el proceso no sería reproducible.

Finalmente, se procedió a estudiar el sistema de muestreo con recirculación de refrigerante para pruebas reales de solidificación de canfeno. Como resultados se obtuvieron la evolución de las variables termo-cinéticas: velocidad de solidificación V , velocidad de enfriamiento CR y el gradiente térmico G . Se puede discernir observando las gráficas pertinentes, que la velocidad de solidificación aumenta cuando crece la potencia consumida por el enfriador termoeléctrico, ya que, a mayor P_e , la extracción de calor aumenta. Por otro lado, el gradiente térmico muestra cierta independencia con la potencia consumida, salvo en la zona de la muestra de canfeno más cercana a la base, donde la diferencia de temperaturas entre la base de cobre refrigerada por la placa peltier, y el resto de la muestra líquida contenida en el molde es mayor. Por último, la evolución de la velocidad de enfriamiento con la potencia consumida es similar a la del gradiente de temperaturas.

En conclusión, emplear un enfriador termoeléctrico como método de enfriamiento en freeze casting es viable, puesto que permite obtener temperaturas por debajo del punto de fusión de un disolvente como el canfeno. Para que el dispositivo peltier pueda controlar las variables termo-cinéticas necesita la adición de un sistema que evacue el calor disipado por su cara caliente. Uno de los inconvenientes de los resultados obtenidos con pruebas reales es el pequeño intervalo de potencias consumidas por el dispositivo que se ha analizado. Sería necesario realizar pruebas con valores de P_e mayores, para distinguir claramente la evolución de la velocidad de solidificación y enfriamiento. Además, las gráficas del gradiente de temperaturas y de la velocidad de enfriamiento muestran valores dispares en la zona mas cercana a la base del molde, por lo que sería necesario, repetir algunas pruebas y descartar fallos en el registro de medidas o en el procedimiento seguido.

A modo de obserbación, se puede mencionar una utilidad alternativa del dispositivo peltier. Los experimentos de enfriamiento del canfeno dentro de la incubadora se pretendían iniciar a una temperatura prefijada. Debido a que la muestra líquida de canfeno se situaba en otra incubadora, en el tiempo transcurrido desde su extracción hasta que se vertía en el molde su temperatura baja varios grados centígrados. Por ello, se precisaba de un método de calentamiento rápido de la muestra de canfeno contenida en el molde, porque si la temperatura bajaba podría solidificar antes de comenzar la prueba. Como solución, se comprobó que cambiando la polaridad de la célula peltier, y aplicando una potencia eléctrica adecuada, se conseguía aumentar la temperatura del canfeno en poco tiempo.

Índice de Figuras

1.1	Variación de energía libre por unidad de volumen de un metal puro [Montes Martos et al., 2014]	3
1.2	Solidificación ideal de un metal puro	3
1.3	Curva real de enfriamiento de metal puro [Alvarado Ramírez, 1999]	4
1.4	Distribución térmica en el crecimiento de núcleos de forma regular en un líquido [Montes Martos et al., 2014]	5
1.5	Distribución térmica en el crecimiento dendrítico [Montes Martos et al., 2014]	5
1.6	Variación del volumen específico del líquido, del vidrio y del cristal frente a la temperatura durante la solidificación [Montes Martos et al., 2014]	5
1.7	Esquema de una esferulita [Montes Martos et al., 2014]	6
1.8	Transición de la morfología de la interfase [Deville, 2008]	8
1.9	Álabes de compresor elaborados por freeze casting [Maxwell et al., 1954]	9
1.10	Microestructura de cerámica porosa al 28% [Fukasawa et al., 2001]	9
1.11	Valores que toman los parámetros que intervienen en la solidificación frente a la temperatura [Sepúlveda et al., 2015]	10
1.12	Las cuatro etapas del freeze casting [Deville, 2008]	11
1.13	Estructuras porosas isótropas [Deville, 2008]	11
1.14	Estructuras porosas anisótropas [Deville, 2008]	12
1.15	Estructuras cristalina del hielo (a), anisotropía de la velocidad de crecimiento del cristal (b), cristales lamelares (c) [Deville, 2008]	12
1.16	Solidificación dendrítica del canfeno [Deville, 2008]	13
1.17	Relación entre porosidad y carga sólida para Freeze Casting con cerámica [Deville, 2008]	13
1.18	Efecto del aglutinante (alcohol polivinílico) sobre estructuras sinterizada de alumina obtenidas por freeze casting [Scotti and Dunand, 2018]	14
1.19	Control de las zonas de nucleación mediante patrones de abrasión [Munch et al., 2009]	14
1.20	Control de nucleación mediante patrones de conductividad térmica [Deville, 2017]	15
1.21	Alineación radial de canales de poros [Moon et al., 2003]	16
1.22	Estructura tubular porosa [Deville, 2017]	16
1.23	Solidificación desde la superficie superior del molde [Shi et al., 2015]	16
1.24	Inmersión del molde para enfriamiento unidireccional [Deville, 2017]	17
1.25	Morfología de poros con simetría central [Deville, 2017]	17
1.26	Enfriamiento por ambos lados [Waschkies et al., 2009]	18
1.27	Dynamic freeze-casting [Jung et al., 2013]	18
1.28	Efecto Seebeck [Roque Serrano, 2012]	20
1.29	Efecto Peltier [Roque Serrano, 2012]	20
1.30	Diseño de un dispositivo peltier	22
1.31	La reversibilidad del enfriador termoeléctrico	22
2.1	Fórmula estructural del canfeno 95%	23
2.2	Dimensiones de la célula peltier	23
2.3	Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R	24
2.4	Incubadora Incu-Line VWR	24

2.5	Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200	24
2.6	Fuente de alimentación Hanmatek HM305P	24
2.7	Molde usado para el freeze casting	25
2.8	Enfriador de aluminio	25
2.9	Termómetro con almacenamiento de datos HH-521BT	25
2.10	Esquema del dispositivo peltier aislado con caucho	26
2.11	Sistema de muestreo inicial	29
2.12	Esquema del sistema de muestreo inicial	29
2.13	Esquema de una célula peltier sobre un disipador de calor y un ventilador	31
2.14	Esquema de un ventilador de ordenador	31
2.15	Sistema de muestreo con disipador de calor y ventilador	31
2.16	Sistema de muestreo con disipador de calor y sin ventilador	32
3.1	Porcentaje de pérdidas de intensidad respecto a la introducida en la fuente, por consumo de la placa peltier	34
3.2	Relación entre la potencia consumida y las temperaturas de las superficies de la placa peltier	35
3.3	Relación entre Tensión e Intensidad aplicada a la célula peltier frente al gradiente de temperaturas ofrecido	36
3.4	Relación entre la potencia consumida y las temperaturas de las superficies de la placa peltier dentro de la incubadora	37
3.5	Representación gráfica del registro de temperaturas durante la solidificación del café	39
3.6	Representación gráfica de la variación de la velocidad de solidificación según la potencia consumida	40
3.7	Representación gráfica de la variación del gradiente térmico según la potencia consumida	41
3.8	Representación gráfica de la variación de la velocidad de enfriamiento según la potencia consumida	42
3.9	Representación gráfica del registro de temperaturas durante la solidificación del café, con disipador de calor	43

Índice de Tablas

2.1	Experiencias con la célula peltier aislada	26
2.2	Experiencias con la célula peltier en el interior de la incubadora	27
2.3	Experiencias realizadas con el sistema de muestreo inicial	30
2.4	Tercer modelo de experiencias	32

Referencias

- [Alvarado Ramírez, 1999] Alvarado Ramírez, M. A. (1999). Relación entre microestructura y propiedades mecánicas en piezas vaciadas de aluminio por maría angélica alvarado ramírez.
- [Araki and Halloran, 2004] Araki, K. and Halloran, J. W. (2004). New freeze-casting technique for ceramics with sublimable vehicles. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(10):1859–1863.
- [Azorín Penalva, 2018] Azorín Penalva, A. (2018). *Efecto Peltier y desarrollo de posibles aplicaciones técnicas*. PhD thesis.
- [Bareggi et al., 2011] Bareggi, A., Maire, E., Lasalle, A., and Deville, S. (2011). Dynamics of the freezing front during the solidification of a colloidal alumina aqueous suspension: in situ x-ray radiography, tomography, and modeling. *Journal of the american ceramic society*, 94(10):3570–3578.
- [Deville, 2008] Deville, S. (2008). Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, 10(3):155–169.
- [Deville, 2017] Deville, S. (2017). *Freezing colloids: observations, principles, control, and use: applications in materials science, life science, earth science, food science, and engineering*. Springer.
- [Deville et al., 2007] Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A. P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta materialia*, 55(6):1965–1974.
- [Deville et al., 2011] Deville, S., Viazzi, C., Leloup, J., Lasalle, A., Guizard, C., Maire, E., Adrien, J., and Gremillard, L. (2011). Ice shaping properties, similar to that of antifreeze proteins, of a zirconium acetate complex. *PLoS one*, 6(10):e26474.
- [Ferrer et al., 2006] Ferrer, M. L., Esquembre, R., Ortega, I., Mateo, C. R., and del Monte, F. (2006). Freezing of binary colloidal systems for the formation of hierarchy assemblies. *Chemistry of materials*, 18(2):554–559.
- [Fukasawa et al., 2001] Fukasawa, T., Ando, M., Ohji, T., and Kanzaki, S. (2001). Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1):230–232.
- [Hamilton, 2018] Hamilton, A. (2018). Growing synthetic load-bearing materials: Nano-scale fabrication of bio- inspired materials for marco-scale structural and biomedical applications.
- [Herranz-Pindado, 2008] Herranz-Pindado, R. (2008). Climatización mediante células peltier. *Proyecto Fin de Carrera. Universidad Pontificia Comillas. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI). Madrid*.
- [Iglesias, 2016] Iglesias, C. A. (2016). Generadores térmicos de radioisótopos y sus aplicaciones. *Nuclear España: Revista de la Sociedad Nuclear española*, (375):49–54.
- [Jackson and Hunt, 1965] Jackson, K. and Hunt, J. (1965). Transparent compounds that freeze like metals. *Acta Metallurgica*, 13(11):1212–1215.

- [Jones, 1974] Jones, D. (1974). The free energies of solid-liquid interfaces. *Journal of Materials Science*, 9(1):1–17.
- [Jung et al., 2013] Jung, H.-D., Yook, S.-W., Jang, T.-S., Li, Y., Kim, H.-E., and Koh, Y.-H. (2013). Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (ti) scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1):59–63.
- [Körber et al., 1985] Körber, C., Rau, G., Cosman, M., and Cravalho, E. (1985). Interaction of particles and a moving ice-liquid interface. *Journal of Crystal Growth*, 72(3):649–662.
- [Mallick et al., 2012] Mallick, K. K., Winnett, J., van Grunsven, W., Lapworth, J., and Reilly, G. C. (2012). Three-dimensional porous bioscaffolds for bone tissue regeneration: Fabrication via adaptive foam reticulation and freeze casting techniques, characterization, and cell study. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100(11):2948–2959.
- [Matsubara, 2002] Matsubara, K. (2002). Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles. In *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02.*, pages 418–423. IEEE.
- [Maxwell et al., 1954] Maxwell, W., Gurnick, R., and Francisco, A. (1954). Preliminary investigation of the 'freeze-casting' method for forming refractory powders.
- [Miller et al., 2015] Miller, S., Xiao, X., and Faber, K. (2015). Freeze-cast alumina pore networks: Effects of freezing conditions and dispersion medium. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(13):3595–3605.
- [Molina, 2014] Molina, F. R. (2014). *Diseño, construcción y uso de una cámara CCD para observaciones astronómicas*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Politècnica Superior d
- [Montes, 2014] Montes, P. P. (2014). *Desarrollo de una tubería de calor de bucle de temperatura elevada para aplicaciones espaciales e investigación del impacto del gas no condensable en su rendimiento*. PhD thesis.
- [Montes Martos et al., 2014] Montes Martos, J., CINTAS FÍSICO, J., and GÓMEZ CUEVAS, F. (2014). *Ciencia e ingeniería de los materiales*.
- [Moon et al., 2003] Moon, J.-W., Hwang, H.-J., Awano, M., and Maeda, K. (2003). Preparation of nio–ysz tubular support with radially aligned pore channels. *Materials Letters*, 57(8):1428–1434.
- [Mullins and Sekerka, 1964] Mullins, W. W. and Sekerka, R. (1964). Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journal of applied physics*, 35(2):444–451.
- [Munch et al., 2009] Munch, E., Saiz, E., Tomsia, A. P., and Deville, S. (2009). Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7):1534–1539.
- [Patterson and Sobral, 2007] Patterson, G. and Sobral, M. (2007). Efecto peltier. *Departamento de Física FCEyN, Universidad de Buenos Aires. Dic.*
- [Peko et al., 2010] Peko, C., Groth, B., and Nettleship, I. (2010). The effect of polyvinyl alcohol on the microstructure and permeability of freeze-cast alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(1):115–120.
- [Pekor et al., 2008] Pekor, C. M., Kisa, P., and Nettleship, I. (2008). Effect of polyethylene glycol on the microstructure of freeze-cast alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10):3185–3190.
- [Roque Serrano, 2012] Roque Serrano, M. A. (2012). *Diseño de un sistema de almacenaje de puros habanos controlando temperatura y humedad mediante termoelectricidad*.
- [Rowe, 2018] Rowe, D. M. (2018). *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press.
- [Rubinstein and Glicksman, 1991] Rubinstein, E. and Glicksman, M. (1991). Dendritic growth kinetics and structure ii. camphene. *Journal of crystal growth*, 112(1):97–110.

- [Schoof et al., 2001] Schoof, H., Apel, J., Heschel, I., and Rau, G. (2001). Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 58(4):352–357.
- [Schoof et al., 2000] Schoof, H., Bruns, L., Fischer, A., Heschel, I., and Rau, G. (2000). Dendritic ice morphology in unidirectionally solidified collagen suspensions. *Journal of Crystal Growth*, 209(1):122–129.
- [Scotti and Dunand, 2018] Scotti, K. L. and Dunand, D. C. (2018). Freeze casting—a review of processing, microstructure and properties via the open data repository, freezecastng. net. *Progress in Materials Science*, 94:243–305.
- [Scotti et al., 2017] Scotti, K. L., Northard, E. E., Plunk, A., Tappan, B. C., and Dunand, D. C. (2017). Directional solidification of aqueous tio₂ suspensions under reduced gravity. *Acta Materialia*, 124:608–619.
- [Sepúlveda et al., 2015] Sepúlveda, R., Plunk, A. A., and Dunand, D. C. (2015). Microstructure of fe₂o₃ scaffolds created by freeze-casting and sintering. *Materials Letters*, 142:56–59.
- [Seuba et al., 2017] Seuba, J., Leloup, J., Richaud, S., Deville, S., Guizard, C., and Stevenson, A. J. (2017). Fabrication of ice-templated tubes by rotational freezing: Microstructure, strength, and permeability. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(6):2423–2429.
- [Shi et al., 2015] Shi, G., Wu, Z., Jiang, C., Peng, S., Yan, J., and Wang, Z. (2015). Porous alumina ceramics produced by physical vapor deposition assisted freeze-casting method. *Materials Letters*, 161:580–582.
- [Tang et al., 2014] Tang, Y., Miao, Q., Qiu, S., Zhao, K., and Hu, L. (2014). Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15):4077–4082.
- [Verma et al., 2015] Verma, J., Vijayakumar, M., and Mitra, R. (2015). Processing and microstructure of freeze-cast silica foams. *Materials Letters*, 153:168–170.
- [Villasevil Marco, 2006] Villasevil Marco, F. J. (2006). *Desarrollo y caracterización de estructuras termo-eléctricas con pellets constituidos por nuevos materiales y geometrías no estándar*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [Waschkies et al., 2009] Waschkies, T., Oberacker, R., and Hoffmann, M. J. (2009). Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *Journal of the American Ceramic Society*, 92:S79–S84.