

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería Aeroespacial

### Desarrollo de piezas porosas por solidificación dinámica para aplicaciones médicas

Autor: Débora García Jiménez

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

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

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**

Sevilla, 2022





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Aeroespacial

# **Desarrollo de piezas porosas por solidificación dinámica para aplicaciones médicas**

Autor:

Débora García Jiménez

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, 2022



Trabajo Fin de Grado: Desarrollo de piezas porosas por solidificación dinámica para aplicaciones médicas

Autor: Débora García Jiménez

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Sevilla, 2022

*A mi familia.*

# Agradecimientos

---

A mis padres, por apoyarme en todo a lo largo de esta dura etapa y por creer en mí incluso cuando yo misma dejé de hacerlo. Por las palabras de aliento y el consuelo tras los golpes. Porque sin ellos, no hubiese llegado hasta aquí. Jamás podré agradecerles todo lo que han hecho por mí.

A mi hermano, por tener que soportar mi carácter los días malos, que no han sido pocos. Por ayudarme en todo lo que podía.

A mis abuelos, por inculcarme el valor del trabajo duro. Me hubiese encantado decirles que lo voy a conseguir.

A María, cuya compañía y apoyo han sido fundamentales durante todos estos años. Por esos “esto se saca” en los momentos de mayor pesimismo. Por demostrarme que, incluso en los ambientes más tóxicos, hay personas que merecen la pena. Sin duda, su amistad, es de lo mejor que me llevo de la carrera.

A Ranier, por abrirme las puertas del laboratorio desde el primer día y solventar todas las dudas.

A Javi, por enseñarme a desenvolverme en el laboratorio, cuando partía de cero. Por su predisposición para ayudarme. Por su paciencia. Ojalá algún día sea profesor. La ETSI necesita docentes como él.

A Ernesto, por resolver todas las dudas que le planteaba.

A Elena, que ha hecho que el transcurso del trabajo sea más ameno.

Por último, a mí misma, por seguir a pesar de que me decían que no podría. Por la resiliencia.





# Resumen

---

El objetivo de este trabajo es la fabricación de piezas de Titanio poroso mediante el método de solidificación direccional. El fin último de estas piezas es emplearlas en implantes e incluir en la porosidad generada hidrogeles que liberen determinados fármacos. Dicho método estará constituido por las siguientes fases:

- Mezclado: se emplea Titanio en polvo en un 15% de volumen, canfeno como agente generador de porosidad y poliestireno para controlar la viscosidad y por tanto el empuje en suspensión de las partículas.
- Solidificación direccional: se lleva a cabo en una incubadora con ayuda de un molde en continua rotación.
- Sublimación: efectuada con el propósito de eliminar el canfeno de la muestra y crear así la estructura porosa.
- Sinterización: se aplica un ciclo térmico adecuado para conferir resistencia y rigidez a la muestra.

En una segunda parte del trabajo, se caracterizan las piezas fabricadas y se estudia la estructura porosa de las mismas a través de ensayos de Arquímedes y observación al microscopio. Se determina la proporción de porosidad interconectada presente en las muestras, tanto del 10% como del 20% en PS y se mide el diámetro de poro aproximado. Asimismo, se entregarán varias piezas al CITIUS para realizar una tomografía, cuyos resultados corresponderán al objeto de estudio de trabajos futuros.

Finalmente, se presentarán las conclusiones derivadas de los resultados alcanzados durante el procedimiento experimental en el laboratorio.

**Palabras clave:** titanio, implante, osteointegración, solidificación direccional, porosidad



# Abstract

---

The aim of this work is the fabrication of porous titanium parts using the directional solidification technique. The ultimate purpose of these parts is their use in implants and the inclusion of hydrogels that release certain drugs in the porosity generated. This method consists of the following steps:

- **Mixing:** titanium powder is used at 15 % of the total volume, as well as camphene as a pore-regulating agent and polystyrene to control the viscosity and thus the propulsion of the particles in suspension.
- **Directional solidification (DS) techniques:** carried out in an incubator with the help of a continuously rotating mould.
- **Sublimation:** performed with the aim of removing the camphene from the sample and thus creating the pore structure.
- **Sintering:** a suitable thermal cycle is applied to provide strength and stiffness to the sample.

In the second part of the work, the characterization of the manufactured parts is carried out and their pore structure is studied by Archimedes tests and microscopic observation. Then, the proportion of interconnected porosity present in the samples, both 10 % and 20 % in polystyrene (PS), is determined and the approximate diameter of the pores is measured. In addition, several pieces are delivered to the Centre for Research, Technology and Innovation of the University of Seville (commonly known by its acronym CITIUS) for tomography, the results of which will correspond to the object of study of future works.

Finally, the conclusions derived from the results obtained during the experimental procedure in the laboratory are presented.

**Keywords:** titanium, implant, osseointegration, freeze-casting, porosity



<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>Índice</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xvi</b>
<b>Notación</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>19</b>
1.1 <i>Titanio poroso. Métodos de fabricación</i>	21
1.2 <i>Freeze-casting</i>	24
1.2.1 Estado del arte	24
1.2.2 Método	26
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
<b>3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
3.1 <i>Materia prima y equipo</i>	32
3.2 <i>Fabricación de piezas</i>	33
3.2.1 Esquema general	33
3.2.2 Preparación de la mezcla	33
3.2.3 Solidificación direccional	36
3.2.4 Sublimación	36
3.2.5 Sinterización	36
3.3 <i>Caracterización de las piezas</i>	37
3.3.1 Ensayo de Arquímedes	37
3.3.2 Preparación metalográfica	37
3.3.3 Observación al microscopio	38
3.3.4 Procesado de las imágenes con ImageJ	39
<b>4 ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>42</b>
4.1 <i>Caracterización de piezas fabricadas</i>	42
4.1.1 Probeta 1	42
4.1.2 Probeta 2	43
4.1.3 Probeta 3	44
4.2 <i>Resultados del Ensayo de Arquímedes</i>	45
4.3 <i>Resultados de porosidad de ImageJ</i>	47
4.3.1 Probeta 15% Ti, 10% PS	47
4.3.2 Probeta 15% Ti, 20% PS	49
4.4 <i>Consideraciones sobre el procedimiento</i>	52
<b>5 Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>6 TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>56</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>58</b>



# ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Comparación de propiedades tejido óseo y Ti. [8]	22
<b>Tabla 2.</b> Campos de aplicación de los materiales fabricados por Freeze-Casting [19]	26
<b>Tabla 3.</b> Propiedades de los disolventes [20]	27
<b>Tabla 4.</b> Detalle casos expuestos en la figura 12 [20]	30
<b>Tabla 5.</b> Características del bote de la mezcla	35
<b>Tabla 6.</b> Composición de las mezclas preparadas	35
<b>Tabla 7.</b> Configuración de la escala en ImageJ según objetivo del microscopio	40
<b>Tabla 8.</b> Caracterización probeta 1	42
<b>Tabla 9.</b> Caracterización de la probeta 2	43
<b>Tabla 10.</b> Caracterización de la probeta 3	45
<b>Tabla 11.</b> Pesos obtenidos tras el Ensayo de Arquímedes	45
<b>Tabla 12.</b> Cálculos de densidad aparente y porosidad	46
<b>Tabla 13.</b> Datos de diámetro de poro para probeta 15%Ti, 10% PS	48
<b>Tabla 14.</b> Datos de diámetro de pared para probeta 15%Ti, 10% PS	48
<b>Tabla 15.</b> Datos de diámetro de poro para probeta 15%Ti, 20% PS	50
<b>Tabla 16.</b> Datos de diámetro de pared para probeta 15%Ti, 20% PS	50

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Prótesis fabricadas a partir de titanio poroso. [2] [3]	19
<b>Figura 2.</b> Número de artroplastias llevadas a cabo por país y tendencia [5]	20
<b>Figura 3.</b> Tiempo medio de espera (días) para cirugía de reemplazo de cadera por países seleccionados, 2017 [5]	20
<b>Figura 4.</b> Tiempo medio de espera (días) para artroplastia de rodilla, por países seleccionados, 2017. [5] [2]	21
<b>Figura 5.</b> Fases de la osteointegración y crecimiento de tejido óseo en el interior de la estructura de Ti. [6] [2]	21
<b>Figura 6.</b> Aplicaciones del Ti poroso según el tipo de porosidad. [10]	23
<b>Figura 7.</b> Álabes de turbocompresor fabricados por la NASA mediante Freeze-Casting [14]	24
<b>Figura 8.</b> Disposición laminar según tipo de Freeze-Casting [19]	25
<b>Figura 9.</b> Método Freeze-Casting [19]	26
<b>Figura 10.</b> Efecto de la velocidad en el frente de solidificación.[14]	27
<b>Figura 11.</b> Diagrama presión -temperatura en las etapas de Freeze-Casting.[20]	28
<b>Figura 12.</b> Comportamiento de la partícula ante el avance del frente de solidificación. Clasificación según la velocidad [20]	29
<b>Figura 13.</b> Resina y endurecedor empleados.	32
<b>Figura 14.</b> Equipo que cubre la fase de Freeze-Casting.	32
<b>Figura 15.</b> Equipo empleado en metalografía	32
<b>Figura 16.</b> Microscopio óptico empleado.	33
<b>Figura 17.</b> Esquema general fabricación de piezas por Freeze-Casting.	33
<b>Figura 18.</b> Molde empleado en la fabricación de las piezas.	35
<b>Figura 19.</b> Ciclo de sinterización.	36
<b>Figura 20.</b> Preparación de la balanza de precisión para Ensayo de Arquímedes.	37
<b>Figura 21.</b> Regiones marcadas probeta 15% Ti, 10% PS	39
<b>Figura 22.</b> Visión región 2 al microscopio (x5)	39
<b>Figura 23.</b> Visión región 1 al microscopio (x5)	39
<b>Figura 24.</b> Regiones marcadas probeta 15% Ti, 20% PS	39
<b>Figura 25.</b> Visión región 2 al microscopio (x5)	39
<b>Figura 26.</b> Visión región 1 al microscopio (x5)	39
<b>Figura 27.</b> Patrón de solidificación	40
<b>Figura 28.</b> Toma de medida manual del diámetro de poro. En el teclado se pulsa espacio + M para ir construyendo una tabla de valores.	40
<b>Figura 29.</b> Referencia a la zona de captación de la imagen	41
<b>Figura 30.</b> Imagen procesada	41
<b>Figura 31.</b> Procesamiento para obtención de diámetro de poro	41



<b>Figura 32.</b> Procesamiento para obtención de diámetro de pared	41
<b>Figura 33.</b> Vista lateral ensayo 1	43
<b>Figura 34.</b> Vista superior ensayo 1	43
<b>Figura 35.</b> Vista superior ensayo 2	43
<b>Figura 36.</b> Vista lateral ensayo 3	44
<b>Figura 37.</b> Vista superior ensayo 3	44
<b>Figura 38.</b> Vista lateral ensayo 4	44
<b>Figura 39.</b> Vista superior ensayo 4	44
<b>Figura 40.</b> Vista lateral probeta 3	45
<b>Figura 41.</b> Vista superior probeta 3	45
<b>Figura 42.</b> Factores para controlar la porosidad en las muestras	46
<b>Figura 43.</b> Indicación de las regiones de observación de la probeta 15% Ti, 10% PS	47
<b>Figura 44.</b> Distribución de porosidad en la sección analizada (probeta 15%Ti, 10%PS)	48
<b>Figura 45.</b> Indicación de las regiones de observación de la probeta 15% Ti, 20% PS	49
<b>Figura 46.</b> Distribución de porosidad en la sección analizada (probeta 15%Ti, 20%PS)	49
<b>Figura 47.</b> Comparativa del porcentaje de porosidad para ambas probetas	51
<b>Figura 48.</b> Comparativa del diámetro de poro para ambas probetas	51
<b>Figura 49.</b> Comparativa del diámetro de pared para ambas probetas	52
<b>Figura 50.</b> Burbuja en el interior de una pieza.	53
<b>Figura 51.</b> Ciclo de sinterización inicial	54

# Notación

---

Ti	Titanio
PS	Poliestireno
CITIUS	Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
D	Peso seco
M	Peso saturado
S	Peso sumergido
$\rho$ aparente	Densidad aparente
$\rho$ material	Densidad del material
PA	Porosidad abierta
PC	Porosidad cerrada
PT	Porosidad total

# 1 INTRODUCCIÓN

El continuo aumento de la esperanza de vida en la sociedad actual ha propiciado la aparición de fenómenos de desgaste óseo que previamente eran menos notorios debido a la naturaleza de la pirámide poblacional. Los avances en medicina en general y en ingeniería de materiales en particular, han logrado atenuar en gran medida estos problemas. El impulso en el estudio de biomateriales ha permitido modificar los implantes (la mayor parte a partir de titanio de grado IV y V) mediante alteraciones superficiales o estructurales, para mejorar la osteointegración y, por tanto, la recuperación del paciente.[\[1\]](#)

Uno de los factores clave en dicha mejora es la utilización de la porosidad del material para solventar los inconvenientes que aparecían tras la inserción del implante. Para ello, se debe estudiar la funcionalidad futura de la pieza y llevar a cabo un diseño previo de la configuración del material.

La aplicabilidad del titanio poroso se extiende a varios campos, dependiendo del tamaño y densidad de los poros:

- **Industria aeroespacial y automovilística:** Uso en estructuras ya que presentan una gran ventaja debido a la capacidad para absorber impactos gracias a la deformación plástica de las paredes, así como una significativa reducción del peso, vibraciones y sonido.
- **Biomedicina:** La excelente biocompatibilidad, la resistencia a la corrosión (característica especialmente importante al estar el material en contacto con fluidos corporales) y la baja densidad, hacen que el titanio poroso sea el candidato ideal para fabricar implantes. Dichos implantes se extienden a diversos campos médicos: implantes ortopédicos (cadera, rodilla, implantes maxilofaciales), cardiovasculares (marcapasos, filtros de vena cava, stents vasculares), dentales (arcos de ortodoncia, estructuras dentales), neurológicos y sensoriales (neuroestimuladores, dispositivos auditivos), respiratorios (tabique nasal, laringe) y gastrointestinales (sistema de gestión de reflujo).



**Figura 1.** Prótesis fabricadas a partir de titanio poroso. [\[2\]](#) [\[3\]](#)

- Filtros y dispositivos de detección de gases.
- Materiales de electrodos.
- Portadores de catalizadores en procesos electroquímicos.[\[4\]](#)

Tras contemplar los diferentes campos en los que se está llevando a cabo el estudio y desarrollo de este tipo de material, cabe destacar la importancia de las aplicaciones en biomedicina, alentada por la creciente necesidad de mejora de la eficiencia de los implantes. Para poder comprender mejor este hecho, se presentan dos marcadores destacados que denotan de forma cuantitativa el empleo de implantes en dos de las operaciones más comunes en la población actual: artroplastias de cadera y de rodilla.

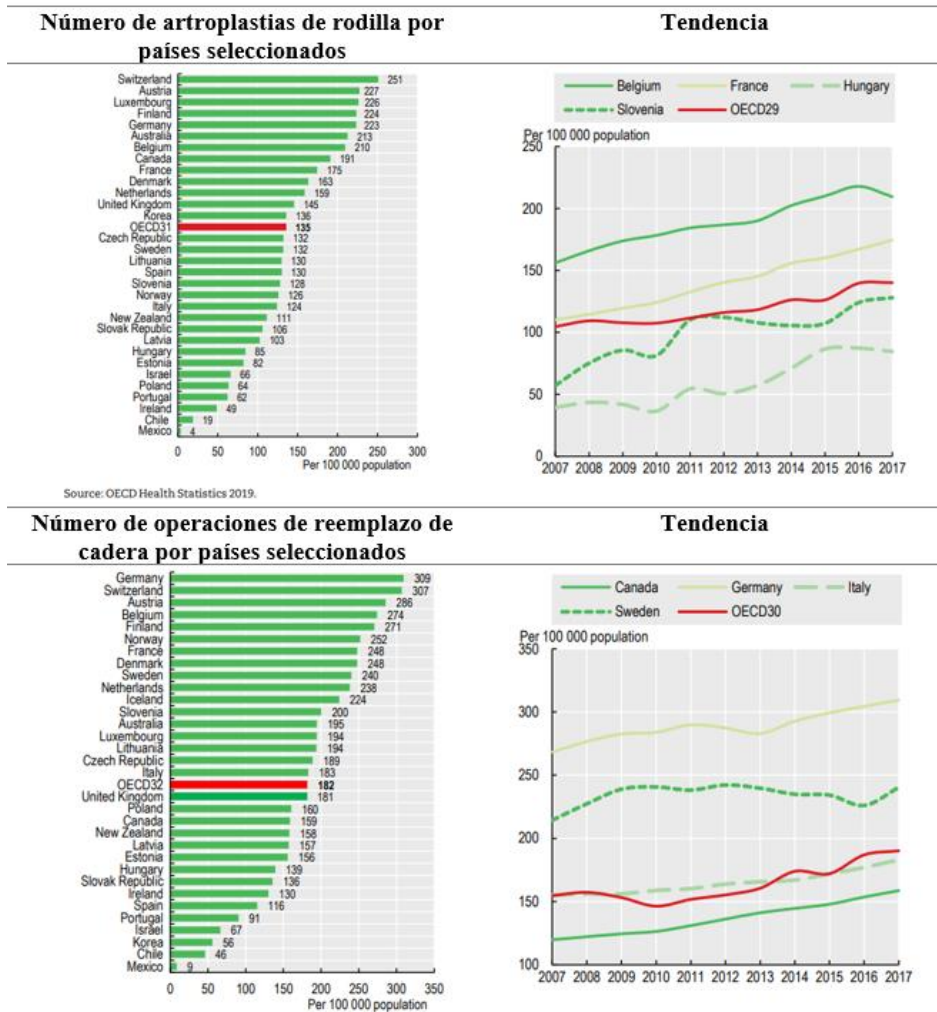


Figura 2. Número de artroplastias llevadas a cabo por país y tendencia [5]

Se puede comprobar que el número de intervenciones que requieren el empleo de implantes ha aumentado de forma significativa en los últimos años, por lo que la mejora en el diseño y disposición de estos conllevaría un impacto directo sobre el sistema sanitario implicado: se reduciría el tiempo de espera de las intervenciones, factor clave para la mejora de la calidad de vida del paciente, teniendo en cuenta especialmente la edad media de las personas que necesitan este tipo de cirugía.

A continuación, se muestran datos sobre el tiempo medio de espera para cada tipo de cirugía según el país:

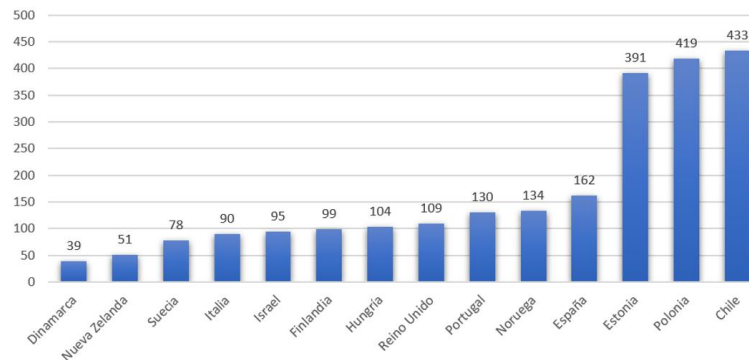
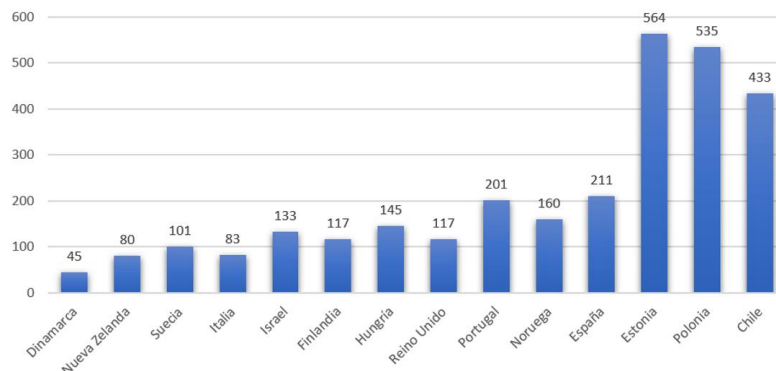


Figura 3. Tiempo medio de espera (días) para cirugía de reemplazo de cadera por países seleccionados, 2017 [5]



**Figura 4.** Tiempo medio de espera (días) para artroplastia de rodilla, por países seleccionados, 2017. [5]

El fin último de las piezas fabricadas durante la realización de este trabajo es la inserción de biogel mediante la adaptación de la porosidad del titanio, para poder administrar fármacos de forma muy localizada en la zona del implante. Es decir, mediante el método de fabricación de Freeze-Casting, se busca otorgar al material implicado en el implante la porosidad necesaria para adaptar la cantidad de fármaco a incluir en el biogel, a las necesidades de la intervención. Asimismo, fomentaría el crecimiento del hueso a través de dicha porosidad, mejorando notablemente la osteointegración.



**Figura 5.** Fases de la osteointegración y crecimiento de tejido óseo en el interior de la estructura de Ti. [6] [2]

Esta práctica descartaría los posibles inconvenientes derivados de la administración oral o intravenosa de dichos fármacos, facilitando la recuperación del paciente.

## 1.1 Titanio poroso. Métodos de fabricación

Las propiedades mecánicas del titanio junto a su alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad hacen que sea un material muy apropiado para la fabricación de implantes óseos. Sin embargo, presenta algunos

inconvenientes que podrían limitar su uso [7]:

- **Fallos biomecánicos:** se deberían tener en cuenta el apantallamiento de tensiones (debido a la diferencia de rigidez entre el implante y el hueso) que podría provocar la rotura del hueso debido a la ineficiencia en la transmisión de cargas, y los esfuerzos de fatiga y desgaste (que acortan la vida útil del material). El material con mayor módulo elástico absorbe todas las cargas, imposibilitando la regeneración ósea (reabsorción del hueso por parte del cuerpo). Para tener una visión aproximada de algunas propiedades mecánicas de ambos materiales, se presentan los siguientes datos: [8]

**Tabla 1.** Comparación de propiedades tejido óseo y Ti. [8]

Propiedad	Tejido óseo	Ti
Módulo de Young (GPa)	22-25	116
Resistencia mecánica (MPa)	170	220
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.9	4.5

Este tipo de fallo se elimina si las propiedades mecánicas del material del implante se asimilan a las del hueso, especialmente aquellas propiedades relacionadas con la rigidez.[7]

- **Fallos biofuncionales:** se producen en la interfaz entre el hueso y el titanio empleado en el implante. Son de especial importancia los micro-desplazamientos que tienen lugar en la adhesión entre el hueso y el titanio y la incorporación de microorganismos causantes de infecciones (presentes en la cirugía o en la fase de cicatrización). [9]

Para solucionar estos problemas, se tiene en cuenta la porosidad. Los materiales porosos presentan las siguientes ventajas: reducción del peso de las piezas, alta resistencia específica, absorción de sonido e impactos, excelente conductividad térmica y buena maquinabilidad que permite obtener una amplia gama de resistencias alterando la densidad.

En definitiva, el material debe ser biocompatible. Es decir, debe tener la capacidad de llevar a cabo la aplicación médica para la que ha sido diseñado sin provocar efectos adversos sobre el cuerpo humano. Esto a su vez implica:

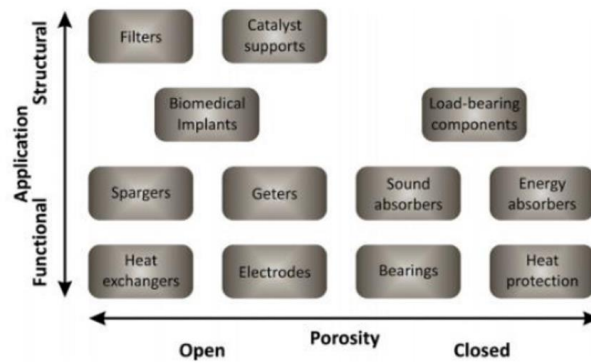
-Bioseguridad: el material no debe generar respuestas nocivas en el organismo (infecciones, inflamaciones) ni resultar tóxico a lo largo de su vida útil.

-Biofuncionalidad: el material debe adaptarse de forma óptima al receptor, para tener la máxima funcionalidad. [9]

A partir de la literatura relacionada con trabajos previos, se concluye que el rango de tamaño de poro que se debe emplear para una correcta osteointegración oscila entre los 100-355µm, resultando óptimo el intervalo 250-355 µm, en el cual se facilita de forma significativa el crecimiento del hueso hacia el interior del implante. Se debe llegar a un equilibrio entre propiedades mecánicas y biofuncionales. Un tamaño de poro excesivo podría acarrear pérdidas inaceptables en la resistencia mecánica de la prótesis.

Dependiendo de la forma de los poros, se puede establecer la siguiente clasificación:

- **Estructura de celda abierta:** Poros internos del material conectados entre sí (aplicaciones de control de transferencia de calor).
- **Estructura de celda cerrada:** Los poros se colocan de forma independiente (aplicaciones de absorción de impactos y energía).[10]



**Figura 6.** Aplicaciones del Ti poroso según el tipo de porosidad. [10]

La inclusión de porosidad conlleva también, la reducción del módulo de rigidez del material y el crecimiento del hueso a través del implante, favoreciendo de forma bastante significativa la osteointegración. Para conseguir dotar al material de dicha porosidad se han ido desarrollando varios métodos de fabricación. Atendiendo a la documentación ofrecida por la Tesis Doctoral “Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas” de P. Trueba, se pueden señalar las siguientes técnicas [11][1]:

- Sinterización sin presión (Loose sintering): Se hace vibrar el polvo metálico en un molde que previamente se calienta hasta la temperatura de sinterización bajo una atmósfera característica.
- Espaciadores: consiste en mezclar el polvo metálico con materiales que puedan ser eliminados de forma sencilla, dejando huecos que constituirán los poros de la pieza. Esta técnica proporciona mayor control de la porosidad y mejoras en la homogeneidad. Configurando el volumen y la proporción del espaciador, queda determinada la porosidad. El principal inconveniente de este método radica en la dificultad para eliminar espaciadores de diferente tamaño.
- Técnicas con variación de presiones de compactación: La disminución de la presión durante la compactación de polvos provoca la reducción en la densidad de la pieza debido a la aparición de la porosidad. De esta forma, dependiendo de la presión aplicada y de la temperatura y tiempo de sinterización, quedará determinada dicha porosidad, que se reparte de forma homogénea en la mezcla.
- Técnicas de gases o agentes espumantes: Se basan en la inclusión de argón o agentes espumantes en el polvo metálico y la expansión o liberación de estos, aplicando calor. En dicha fase se genera la porosidad, que se estabiliza durante el enfriamiento.
- Técnica de impresión en 3D: Se genera un modelo a partir de una impresora 3D, desarrollando técnicas de diseño asistido por ordenador. La porosidad queda definida por la geometría impresa y se controla a partir de la temperatura de sinterización.
- Técnica de auto-propagación a alta temperatura (SHS): Se lleva a cabo a partir de la compactación de polvos metálicos y un precalentamiento propiciado por una combustión. Tras el correspondiente ciclo de sinterización se alcanza una porosidad homogénea.
- Técnicas de superposición de láminas o capas: Se pueden considerar dos casos:

-Combinación de núcleo sólido con capa exterior porosa: A partir de dicho núcleo se garantiza una determinada resistencia mecánica en la pieza que se compatibiliza con la porosidad que se requiera en la aplicación, mediante el recubrimiento con la espuma.



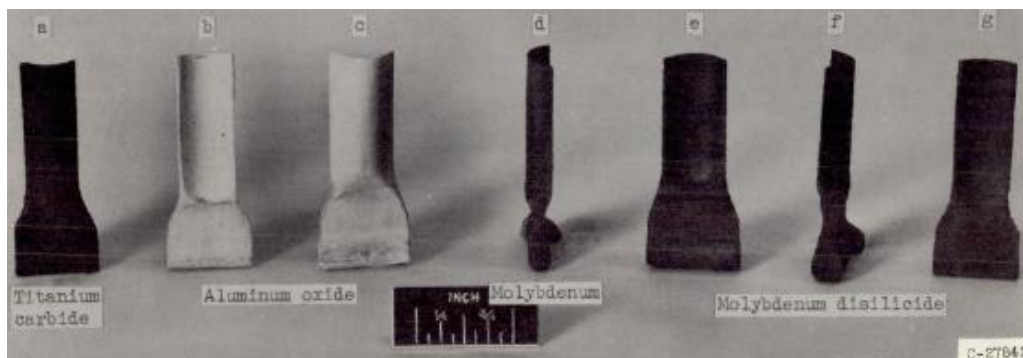
-Superposición de láminas de espuma: Las láminas quedan apiladas durante la sinterización. Este factor permite combinar distintas porosidades y adaptarlas a la necesidad específica según la capa del material implicada.

- Técnicas con láser: Se emplea la energía del haz del láser para sinterizar láminas del material metálico. La porosidad de la pieza fabricada quedará determinada por parámetros propios del láser (potencia, velocidad de barrido, interlineado...).
- Técnicas con campo eléctrico: Se aplican a través de una carga a compresión y el empleo simultáneo de corriente eléctrica. La modificación de ambos parámetros determina la porosidad que se alcanza, que también se puede controlar y alterar mediante la energía que se genera durante el proceso de sinterización.
- Técnicas con haz de electrones: Radican en la idea de adición de capas de material aplicando energía procedente de un haz de electrones que proporciona una alta transferencia de calor.
- Solidificación direccional (Freeze-casting): Esta técnica se desarrollará en el siguiente apartado, ya que es en la que se basa el procedimiento experimental de este trabajo. Se ha escogido porque presenta principalmente las siguientes ventajas:
  - Proceso versátil: Es aplicable en principio a cualquier material que pueda ser sinterizado.
  - Flexibilidad en la configuración de la porosidad: se pueden alcanzar distribuciones homogéneas o heterogéneas, distintos índices de porosidad y diversos tamaños y aspectos de los poros. En definitiva, permite ajustar el material a la aplicación deseada.
  - Proceso respetuoso con el medio ambiente.
  - Valores de resistencia a compresión que pueden llegar a ser muy altos. Arquitectura singular con gran interés en aplicaciones de soporte de carga. [\[12\]](#) [\[13\]](#)

## 1.2 Freeze-casting

### 1.2.1 Estado del arte

Esta técnica fue empleada por primera vez en 1954 por la NASA, que investigó la viabilidad de la fabricación de álabes de un turbocompresor a partir de polvos refractarios. Se obtuvieron piezas sin defectos tras ir ajustando parámetros como el nivel de vibración durante el proceso, la relación entre polvo y líquido o el tamaño máximo de partícula del polvo. [\[14\]](#) [\[15\]](#)



**Figura 7.** Álabes de turbocompresor fabricados por la NASA mediante Freeze-Casting [\[14\]](#)

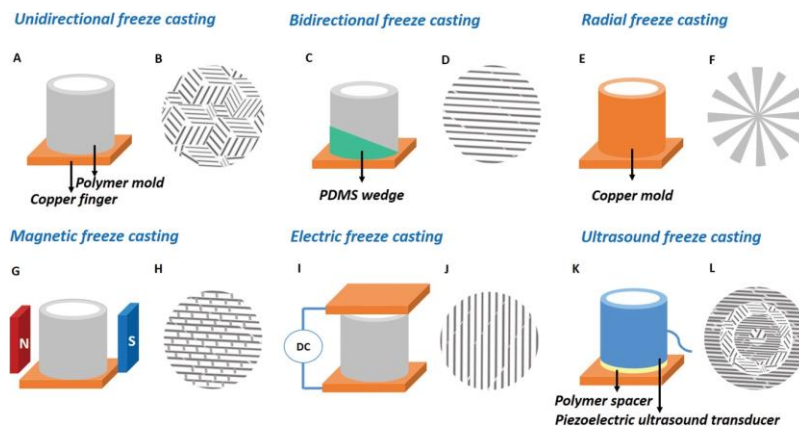


Posteriormente, en la década de 1970, se aplicó la solidificación direccional para producir materiales proteicos fibrosos que simularan la carne. Esta curiosa aplicación buscaba mejorar la eficiencia en la obtención de alimentos, con especial importancia en las zonas del planeta con mayor densidad de población, donde el terreno para el pastoreo y el cultivo era muy limitado. [16]

A principios de la década de los 2000, la solidificación direccional adquirió gran importancia y su estudio comenzó a ampliarse de forma significativa, evaluando posibles variaciones en el proceso, que condujeran a mejoras específicas aplicadas a funciones concretas. Una de ellas fue la creación de tejidos para formar materiales biodegradables, llevada a cabo por Madihally SV y Matthew HW. [17]

Asimismo, se realizaron estudios sobre esponjas de colágeno que pudieran actuar como suplencias permanentes de la piel para el tratamiento de quemaduras graves. [18]

Actualmente, se busca optimizar el proceso para adaptarlo a las crecientes aplicaciones a las que destinan las piezas fabricadas a partir de dicho método. Para ello, se evalúa la variación de diferentes parámetros como los gradientes de enfriamiento y la distribución de partículas, que conducen a una disposición laminar característica.



**Figura 8.** Disposición laminar según tipo de Freeze-Casting [19]

Cabe destacar que el principal impulso del creciente interés en esta técnica procede del potencial de las estructuras obtenidas para alcanzar un alto nivel de rendimiento en diversos campos. En particular, el uso de nanoestructuras de carbono y biopolímeros para construir andamios representa un campo de investigación muy activo que abarca aspectos tan importantes como el perfeccionamiento de implantes óseos o baterías, funcionalidades en pleno auge en la actualidad. La innovación en los métodos de síntesis continuará ligada a los avances que se pretendan alcanzar en los distintos campos. [19]

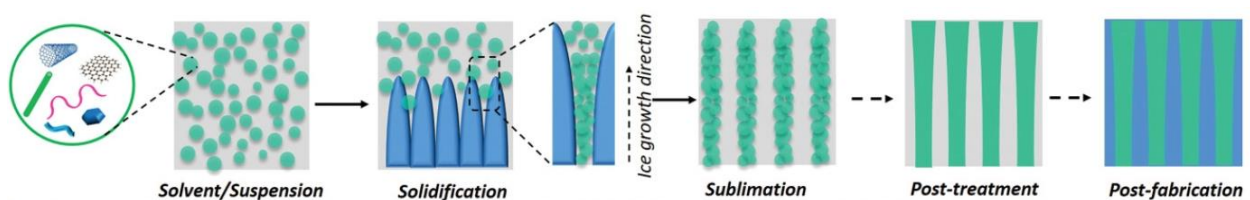
**Tabla 2.** Campos de aplicación de los materiales fabricados por Freeze-Casting [19]

Campo de aplicación	Aplicación
Estructuras	-Fabricación de estructuras más ligeras -Aumento de la tenacidad -Amortiguadores -Aumento de la elasticidad
Materiales inteligentes	-Para hacer frente a daños: auto-reparación, auto-monitorización -Forma: materiales con memoria, programación de forma
Biomedicina	-Ingeniería de tejidos -Regeneración nerviosa
Electricidad	-Conductores -Blindaje EMI
Térmico	-Aislamiento térmico -Materiales para interfaz térmica
Medio ambiente	-Purificación de aire -Tratamiento de aguas (absorción de metales pesados, desalinización, absorción de disolventes orgánicos)
Energía	-Conversión de energía (celdas de combustible) -Almacenamiento de energía

## 1.2.2 Método

La solidificación direccional se desarrolla a partir de la idea de mejorar la eliminación del agente formador de poros sin alterar en este paso del proceso las características de porosidad buscadas.

La técnica consiste en congelar una suspensión líquida que previamente ha llevado a cabo un proceso de solidificación y sublimar dicha muestra para eliminar el elemento creador de poros. Finalmente, se realiza un ciclo de sinterización a unas determinadas condiciones de presión y temperatura para consolidar y densificar la pieza. Como resultado, se obtiene una estructura porosa con canales unidireccionales donde los poros son una réplica de los cristales de disolvente en el momento de la “congelación”. [20]

**Figura 9.** Método Freeze-Casting [19]

### 1.2.2.1 Etapas

**Mezcla:** El polvo metálico debe ser dispersado correctamente en el disolvente, teniendo que fijarse la temperatura en un rango en el que dicho disolvente se encuentre en estado líquido (8-60°C). La cantidad de sólido empleada varía entre el 10-40% de volumen, dependiendo del porcentaje de porosidad que se pretenda alcanzar. [20]

Como líquido vehicular se suele emplear agua o canfeno. Este último permite hacer parte del proceso a temperatura ambiente y es propenso a crear dendritas. Además, solidifica en torno a los 44-48°C, presentando

una viscosidad en estado líquido similar a la del agua [21]. A continuación, se presenta una tabla comparativa con algunas propiedades de ambos elementos:

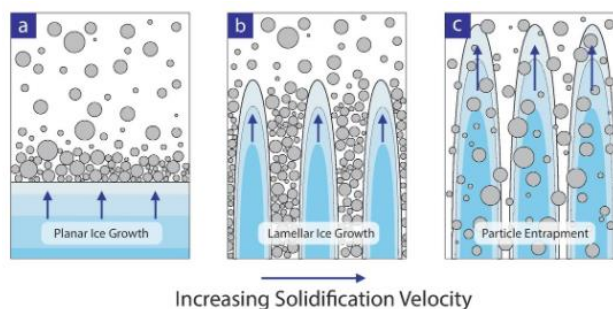
**Tabla 3.** Propiedades de los disolventes [20]

Propiedad	Agua	Canfeno
Temperatura de solidificación	$\leq 0^{\circ}\text{C}$ , dependiendo de la composición de la mezcla	44-48 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura típica de preparación de la mezcla	Temp.ambiente	60 $^{\circ}\text{C}$
Viscosidad	1.78 mPa.s a 0 $^{\circ}\text{C}$	1.4 mPa.s a 47 $^{\circ}\text{C}$
Cambio de volumen asociado a la solidificación	9% (expansión)	-3.1% (contracción)
Presión de vapor en estado sólido	0.1 kPa a -20 $^{\circ}\text{C}$	2 kPa a 55 $^{\circ}\text{C}$
Condiciones sublimación	-50 $^{\circ}\text{C}$ o -85 $^{\circ}\text{C}$	Presión y temperatura ambiente
Morfología de los poros	Lamelar	Dendrítica

Resulta fundamental el control de la estabilidad de la suspensión para evitar posibles fenómenos de segregación que darían lugar a gradientes de densidad y porosidad indeseados en la pieza final.

**Solidificación:** Se trata del paso crítico que determinará la formación de la estructura y la orientación de los canales porosos, que crecerán a lo largo de la dirección fijada por el gradiente térmico. Durante la solidificación se forman cristales que discurren a lo largo de la mezcla. Las partículas metálicas quedan atrapadas entre los cristales al paso del frente de solidificación.

Una solidificación rápida dará lugar a poros pequeños y fomentará la aparición de porosidad cerrada (existencia de huecos debido al desorden de las moléculas durante el proceso). Por otro lado, una solidificación lenta formará poros grandes que inducirán la coalescencia de las partículas. Se adaptará el tamaño de los poros mediante el tiempo de solidificación para obtener una determinada resistencia mecánica.[20]



**Figura 10.** Efecto de la velocidad en el frente de solidificación.[14]

**Sublimación:** La pieza obtenida tras la solidificación se somete a condiciones de baja presión y temperatura para hacer que el disolvente pase a estado gaseoso. De esta forma, los poros quedarán situados en las regiones que previamente ocupaba el disolvente, es decir, los “huecos” que en esta fase se generan en la muestra determinarán la estructura porosa. Es muy importante controlar la estabilidad de la mezcla en esta etapa.[20]

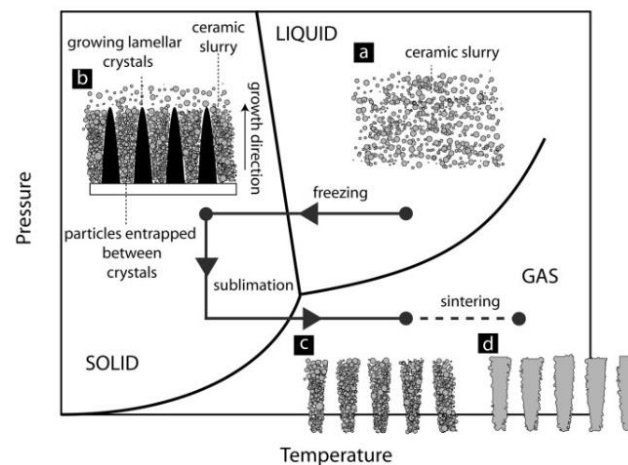
**Sinterización:** Durante esta etapa, que se puede llevar a cabo en un horno programando un determinado ciclo, la microporosidad puede ser eliminada de las paredes. Sin embargo, la macroporosidad permanece. Se lleva a cabo

a altas temperaturas que no alcanzan la temperatura de fusión del material. La pieza se contrae, pero mantiene los canales creados durante la sublimación. Las altas temperaturas conllevan una conducción de materia que origina “cuellos” entre las partículas.

Se deben controlar en todo momento las temperaturas incluidas en el programa para evitar la fusión del material y la consiguiente pérdida de funcionalidad total de la pieza.

Esta etapa permite la consolidación y compactación de la muestra fabricada.[20] [22]

En la siguiente figura se pueden diferenciar todas las etapas del proceso, enmarcadas en el correspondiente cambio de fase. De “a” a “b” se produce la solidificación, que puede ser homogénea o direccional. En esta etapa es en la que el uso del canfeno presenta ventajas significativas ya que evita el empleo de bajas temperaturas. A continuación, de “b” a “c”, se pasa de estado sólido a gaseoso del disolvente mediante la liofilización de la muestra, dejando libre los canales que darán lugar a la futura estructura porosa. Finalmente, de “c” a “d” se vuelve a eliminar parte del material residual de la mezcla mediante el incremento de la temperatura en el horno, obteniendo la pieza final, constituida por el material poroso metálico.



**Figura 11.** Diagrama presión -temperatura en las etapas de Freeze-Casting.[20]

### 1.2.2.2 Formación de la estructura

Este proceso tiene lugar durante la fase de solidificación. Las partículas en suspensión en la mezcla son rechazadas por el frente de solidificación e incluidas entre las ramas de los cristales que están creciendo a lo largo de la mezcla.[19] [20]

La condición termodinámica que rige este comportamiento queda definida a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta\gamma = \gamma_{sp} - (\gamma_{lp} - \gamma_{sl}) > 0 \quad (1)$$

$\gamma_{sp}$ : energía libre interfacial sólido-partícula

$\gamma_{lp}$ : energía libre interfacial líquido-partícula

$\gamma_{sl}$ : energía libre interfacial sólido-líquido

Cuando se cumple este criterio, se crea una película líquida entre el frente de solidificación y la partícula, que ayudará a mantener el transporte de moléculas a lo largo del cristal.

Para alcanzar la expresión que determina la velocidad crítica (asociada al frente de solidificación), se deben tener en cuenta las fuerzas que actúan sobre la partícula: fuerza atractiva y fuerza repulsiva, ambas hacen referencia a las interacciones debidas a las fuerzas de Van der Waals (en la interfaz sólido-líquido) y a la resistencia viscosa:

- Fuerza repulsiva:

$$F_R = 2\pi r \Delta\gamma (\alpha_0/d)^n \quad (2)$$

- Fuerza atractiva:

$$F_A = (6\pi \eta v r^2) / d \quad (3)$$

Donde;

r: radio de la partícula

v: velocidad del frente de solidificación

$\alpha_0$ : distancia entre moléculas en la fase líquida

d: distancia entre el frente congelado y la partícula

$\eta$ : viscosidad dinámica

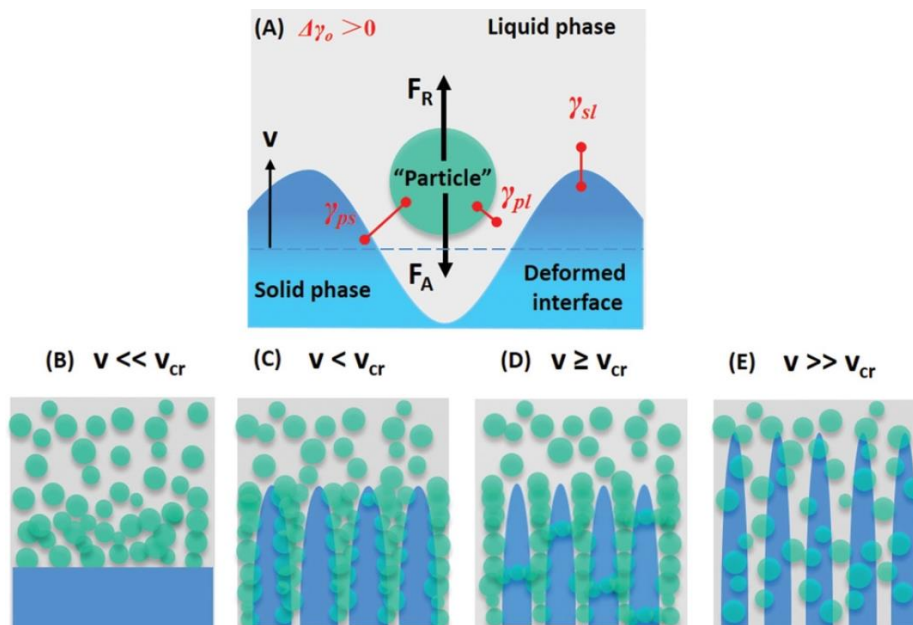
n: factor de corrección experimental (1-4)

Igualando las expresiones de las fuerzas anteriores, se obtiene la ecuación para la velocidad crítica:

$$V_{cr} = \frac{\Delta\gamma d}{3\eta r} \left( \frac{\alpha_0}{d} \right)^n \quad (4)$$

Cuando aumenta la velocidad del frente de solidificación, se reduce el espesor de la película. Si la velocidad aumenta demasiado, la reducción del espesor impide el traslado de moléculas necesario para mantener el crecimiento del cristal. A dicha velocidad se le denomina velocidad crítica y constituye uno de los factores clave durante la fase de solidificación. Los parámetros más significativos que determinan dicha velocidad son el porcentaje y tamaño de partículas sólidas en la mezcla y las propiedades del medio dispersante. [19] [20]

A continuación, se esquematiza el comportamiento de las partículas ante el avance del frente de solidificación para diferentes intervalos de velocidad:



**Figura 12.** Comportamiento de la partícula ante el avance del frente de solidificación. Clasificación según la velocidad [20]

En la siguiente tabla se exponen los diferentes casos que se indican en la figura previa:

**Tabla 4.** Detalle casos expuestos en la figura 12 [\[20\]](#)

<b>Casos de la figura</b>	
<b>A</b>	Visualización de fuerzas que actúan sobre la partícula ante el avance del frente de solidificación
<b>B</b>	Frente plano: desplaza las partículas, pero no las atrapa
<b>C</b>	Las partículas generalmente son rechazadas, formando paredes laminares en la última parte de los “andamios”
<b>D</b>	Las partículas serán atrapadas por la fase sólida, creando puentes entre las paredes laminares
<b>E</b>	Partículas desordenadas ante el avance del frente, debido a la falta de tiempo para la ordenación de estas entre las dendritas.

## 2 OBJETIVOS

---

El fin último de este trabajo es el estudio de las propiedades microestructurales de las piezas fabricadas a partir de Ti poroso por el método de Freeze-Casting o solidificación direccional. Esto constituiría una primera fase para la evaluación del comportamiento del material resultante, con el propósito de destinarlo a la fabricación de implantes.

Los objetivos subyacentes al expuesto previamente son los siguientes:

- Encontrar el porcentaje óptimo de PS para una mezcla con un 15% en volumen de Ti. Se podrá alcanzar mediante la valoración de la viscosidad de la mezcla en el momento del vertido. En el caso de resultar excesiva, no es posible llevar a cabo dicho vertido. Sin embargo, si la viscosidad resulta deficiente, se produce precipitación de las partículas en suspensión ya que no se genera el empuje adecuado en el medio líquido, lo que supone un error en la composición final de la mezcla.
- Estudio de la porosidad a partir del Ensayo de Arquímedes y la observación al microscopio.
- Adaptar y optimizar el método de Freeze-Casting según los recursos existentes en el laboratorio. Para ello se fabricarán diferentes piezas variando ligeramente algunos parámetros (velocidad de giro en la incubadora o temperaturas del ciclo de sinterización) y se analizarán las características adquiridas en las mismas tras aplicar dichas variaciones.



# 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 3.1 Materia prima y equipo

La mezcla se elabora a partir de los siguientes componentes:

- Titanio: Se empleará Ti en polvo con densidad  $4.5\text{g/cm}^3$ . El distribuidor es Alfa-Aesar, 325 mesh.
- Canfeno: Se tomará canfeno al 95% del distribuidor Sigma-Aldrich.
- PS: Se trabaja con PS de densidad  $35000\text{g/mol}$  del fabricante Sigma-Aldrich.

Durante la preparación metalográfica se emplea resina y endurecedor del fabricante Metkon. La cera empleada es TED PELLA 135 Mounting Wax.



Figura 13. Resina y endurecedor empleados.

El equipo utilizado en el proceso de Freze-Casting es el siguiente:

Dispositivo	Incubadora	Liofilizadora	Balanza	Horno+rotámetro
Modelo	VWR-Incu-Line	LyoQuest, Telstar	Adventurer Pro AV212, OHAUS	Thermolyne 21 100 Tube Furnence
Imágenes				

Figura 14. Equipo que cubre la fase de Freeze-Casting.

En cuanto a los dispositivos usados en la fase de metalografía, se emplean los siguientes modelos:

Dispositivo	Cortadora	Desbastadoras	Pulidora
Modelo	Secotom-10 (Struers)	Knuth-Rotor 2 y Knuth-Rotor 3 (Struers)	LaboPol-6 (Struers)
Imágenes			

Figura 15. Equipo empleado en metalografía



Para llevar a cabo la fase de observación microscópica se hace uso del microscopio óptico *Nikon Eclipse MA100N* con cámara *Nikon CoolPix E4500*.

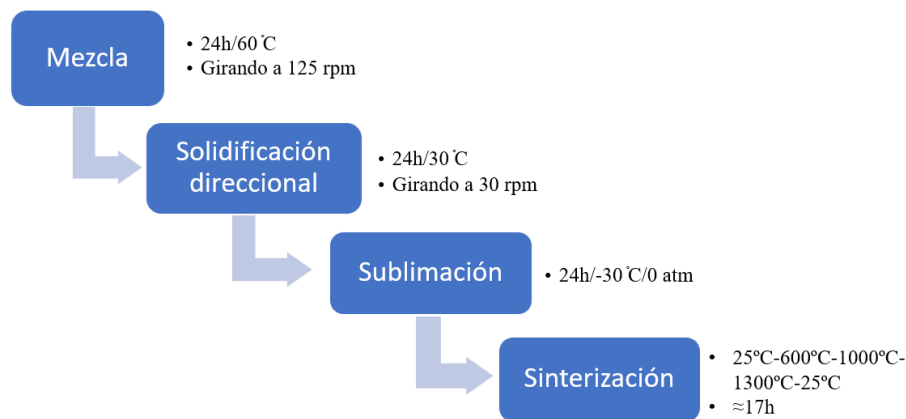


**Figura 16.** Microscopio óptico empleado.

## 3.2 Fabricación de piezas

### 3.2.1 Esquema general

Para aportar una visión a grandes rasgos del proceso, se indican en el siguiente esquema las fases que lo componen. Los parámetros presentados en el mismo proceden de estudios y trabajos previos llevados a cabo por el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería de la Universidad de Seúl [23]. Dichos parámetros han sido ligeramente modificados según los inconvenientes detectados a lo largo del proceso, correspondientes a la adaptación de los experimentos al laboratorio de la ETSI.



**Figura 17.** Esquema general fabricación de piezas por Freeze-Casting.

### 3.2.2 Preparación de la mezcla

En esta fase del proceso se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

#### 3.2.2.1 Cálculo de la cantidad de cada componente

Inicialmente, se fija el porcentaje en volumen de Ti en un 15% y se elige la proporción de PS con la que se desea

fabricar la pieza. En una primera fase se toma un 10% de PS. Posteriormente, se incrementará dicho porcentaje al 20% para poder evaluar el efecto que tiene sobre la viscosidad y, por tanto, las implicaciones que conllevaría en el vertido.

Para llevar a cabo el cálculo, se aplican factores de conversión considerando las proporciones establecidas previamente.

A modo de ejemplo, y para exponer los distintos pasos que se han seguido para alcanzar las cantidades de cada material, se aplican los cálculos para el caso del 10% en PS:

- Cálculo del volumen de dispersión:

Se considerarán los 13mL de capacidad de un molde de aluminio y un 30% de material añadido por pérdidas.

$$13 \times 1.3 = 16.9 \text{ mL}$$

- Cálculo de la cantidad de Ti (g), teniendo en cuenta la densidad de este:

$$16.9 \text{ mL} \times \frac{15 \text{ mL}}{100} \times \frac{4.5 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 11.41 \text{ g Ti}$$

- Volumen de dispersión (teniendo en cuenta el porcentaje de la mezcla que no es Ti):

$$16.9 \text{ mL} \times \frac{85 \text{ mL}}{100} = 14.37 \text{ mL dis}$$

- Cálculo del volumen de la mezcla en canfeno y PS empleando sus correspondientes densidades: 0.8g/mL y 1.05g/mL respectivamente. Considerando 100g de mezcla:

$$10 \text{ g de PS} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.05 \text{ g}} = 9.52 \text{ mL PS}$$

$$90 \text{ g de canfeno} \times \frac{1 \text{ mL}}{0.85 \text{ g de canfeno}} = 105.88 \text{ mL de canfeno}$$

- Porcentaje de PS y canfeno en la mezcla previa:

$$\text{Mezcla total} = 9.52 + 105.88 = 115.4 \text{ mL}$$

$$\text{PS: } \frac{9.52 \text{ mL de PS}}{115.4 \text{ mL mezcla}} \times 100 = 8.25\%$$

$$\text{Canfeno: } \frac{105.88 \text{ mL de canfeno}}{115.4 \text{ mL mezcla}} \times 100 = 91.75\%$$

- Aplicación de los porcentajes previos al volumen de dispersión:

$$14.37 \text{ mL dis} \times 0.0825 = 1.19 \text{ mL PS}$$

$$14.37 \text{ mL dis} \times 0.9175 = 13.18 \text{ mL canfeno}$$

- Obtención de la cantidad de PS y canfeno con el volumen obtenido previamente y las correspondientes densidades:

$$1.185 \text{ mL de PS} \times \frac{1.05 \text{ g}}{1 \text{ mL de PS}} = 1.24 \text{ g de PS}$$

$$13.18 \text{ mL canfeno} \times \frac{0.85 \text{ g}}{1 \text{ mL canfeno}} = 11.20 \text{ g canfeno}$$

### 3.2.2.2 Preparación del bote que contendrá la mezcla

Se emplea un frasco de vidrio con las siguientes características:

**Tabla 5.** Características del bote de la mezcla

Capacidad	Peso frasco	Peso tapón
30mL	3.49g	1.76g

Se incluyen en el bote bolas de acero inoxidable de 3 mm de diámetro en la proporción 1mL bolas: 2mL dispersión. Esta herramienta provocará un efecto cizalla en la mezcla que irá deshaciendo el conglomerado introducido inicialmente.

### 3.2.2.3 Adición de PS, canfeno y Ti

Se pesan en la balanza las cantidades de canfeno y PS calculadas previamente y se añaden al bote. Se deja unos minutos en la incubadora a 60°C, hasta que se pueda observar que el contenido está en estado líquido. En ese momento, se agrega el Ti.

La mezcla se dejará girando a una velocidad de 125 rpm y a una temperatura de 60°C durante 24 horas. La fuente de intensidad se configura con un valor de 2.3V.

Se preparan un total de 5 mezclas, cuya composición se presenta en la siguiente tabla:

**Tabla 6.** Composición de las mezclas preparadas

Mezcla	Porcentaje Ti (%)	Porcentaje PS (%)	Cantidad Ti (g)	Cantidad canfeno (g)	Cantidad PS (g)
1-2-3-4	15	10	11.20	14.41	1.24
5	15	20	10.22	11.48	2.55

### 3.2.2.4 Vertido en el molde

Se debe llevar a cabo de forma rápida y lo más cercana posible a la incubadora, para evitar gradientes bruscos de temperatura y la posible solidificación del material o precipitación del polvo de Ti al fondo del bote. Esto conllevaría pérdida del material y, por lo tanto, el posible desajuste en la composición final de la mezcla.

Para verter el contenido del bote en el molde se situará un imán en la base, con la finalidad de retener las bolas de acero.

En esta fase toma especial importancia la valoración previa de la viscosidad de la mezcla. Esta se regulará a partir de la cantidad de PS fijada y la temperatura. Si la mezcla no tiene viscosidad suficiente, las partículas de Ti precipitarán. Sin embargo, si la mezcla es demasiado viscosa, no será posible llevar a cabo el vertido. Es decir, un aumento de PS conlleva un aumento de la viscosidad y a la vez una disminución de la velocidad de precipitación de las partículas.

Por esta razón, se han fabricado varias piezas de prueba, a fin de evaluar el grado de admisibilidad del PS en la mezcla y alcanzar un porcentaje óptimo.

El molde empleado durante el vertido está constituido por un cilindro mecanizado de aluminio, cuyas bases poseen una unión atornillada.



**Figura 18.** Molde empleado en la fabricación de las piezas.

### 3.2.3 Solidificación direccional

En este paso del proceso se va reduciendo la temperatura de la incubadora de forma progresiva ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) y se conecta a una fuente que hace rotar el molde a unas 50rpm. Se produce solidificación radial inducida por el giro del molde en los rodillos (desde el radio exterior hasta el interior del volumen cilíndrico).

La velocidad de solidificación que interesa alcanzar debe ser cercana a la velocidad crítica. Se debe tener en cuenta que el tipo de porosidad que tiene interés para la aplicación que ocupa este caso es la porosidad abierta.

Se dejará el molde en la incubadora a  $30^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. La mezcla solidificará antes de las 24 horas, pero se dejará un día completo para asegurar la total solidificación del canfeno y evitar de esta forma que se produzca evaporación en vez de sublimación.

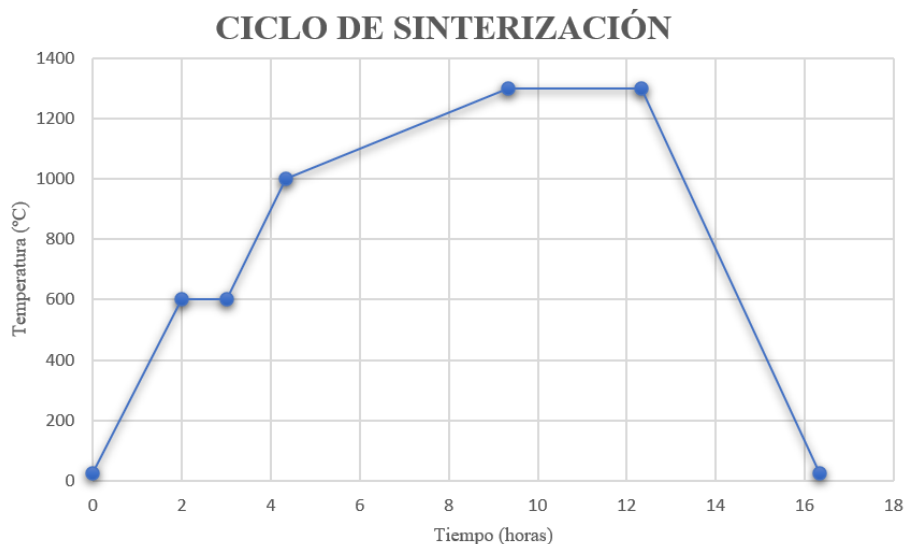
### 3.2.4 Sublimación

En esta fase se introducen las piezas en la liofilizadora, destinada a proporcionar un ambiente en el que se reducen la temperatura y la presión para propiciar la eliminación del canfeno, construyendo de esta forma la estructura porosa. Para facilitar el paso de líquido a gas, la presión de vapor del disolvente se sitúa por encima de la presión atmosférica.

La liofilizadora empleada actuará sobre la pieza a una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  y 0 atm durante 24 horas.

### 3.2.5 Sinterización

El ciclo de sinterización llevado a cabo en la fabricación de las probetas se ha obtenido a partir de la bibliografía [1]. Se presenta a continuación:



**Figura 19.** Ciclo de sinterización.

Se puede observar que inicialmente presenta un gradiente térmico de  $575^{\circ}\text{C}$  con una pendiente de  $5^{\circ}/\text{min}$ . Tras 2 horas, se mantiene la temperatura durante 1 hora a  $600^{\circ}\text{C}$  y se eleva hasta los  $1000^{\circ}\text{C}$  a un ritmo de  $5^{\circ}/\text{min}$  durante 80 minutos. Tras alcanzar los  $1000^{\circ}\text{C}$  se reduce la pendiente a  $1^{\circ}/\text{min}$  durante 5 horas hasta alcanzar los  $1300^{\circ}\text{C}$ , que se mantienen durante 3 horas. Esta etapa a temperatura constante asegurará que las partículas están soldando entre sí. Finalmente, se llegará a la temperatura ambiente con una recta cuya pendiente es de  $5^{\circ}/\text{min}$ . Esta última fase del ciclo durará aproximadamente 4 horas y 20 minutos.

Se empleará atmósfera de argón para evitar la oxidación de las piezas con un caudal de  $0.1\text{sL}/\text{min}$  y  $0.5\text{ bar}$  de presión.

### 3.3 Caracterización de las piezas

#### 3.3.1 Ensayo de Arquímedes

Se emplea el método de Arquímedes para medir la porosidad interconectada de las piezas una vez que han sido sinterizadas. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Pesarse la probeta en seco, tras el ciclo de sinterización. De esta forma se obtendrá el peso seco de la pieza (D).
2. Calentar la probeta en agua destilada con ayuda de un hervidor durante 5 horas. A continuación, se deja reposar la pieza en el agua durante 24 horas y se toma el peso saturado (M). Un factor a tener en cuenta es la eliminación del exceso de agua con ayuda de papel humedecido (para quitar las gotas de agua residuales sin absorber).
3. Obtención del peso sumergido (S): se debe preparar un vaso con agua destilada para introducir la probeta y una cuchara, que soportará el peso de esta. Se deberá prevenir la existencia de burbujas en la cuchara ya que podría falsear la medida.



**Figura 20.** Preparación de la balanza de precisión para Ensayo de Arquímedes.

Tras recopilar los datos correspondientes a los pesos anteriores, se pueden obtener la densidad aparente y la porosidad abierta, cerrada y total de la pieza, aplicando las siguientes formulas:

- Densidad aparente ( $\rho_{\text{aparente}}$ ):

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{D}{M-S}$$

- Porosidad abierta (PA):

$$\text{PA (\%)} = \frac{M-D}{M-S} \times 100$$

- Porosidad total (PT):

$$\text{PT (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{material}}}\right) \times 100$$

- Porosidad cerrada (PC):

$$\text{PC} = \text{PT} - \text{PA}$$

La gran ventaja de este método radica en que se puede usar para cualquier tipo de geometría. En definitiva, mide la porosidad a través del agua que es capaz de absorber la probeta.

#### 3.3.2 Preparación metalográfica

Para poder llevar a cabo este paso, se decide cortar varias piezas por la mitad, primero de forma transversal y luego longitudinal. Es decir, se observará al microscopio una cuarta parte de la pieza completa.

Las etapas que conforman esta fase se indican a continuación:

1. Corte transversal de la pieza. De esta forma, se puede comprobar de forma directa la existencia de posibles defectos macroscópicos internos (burbuja debido a una solidificación incorrecta).
2. Se prepara un recipiente de papel de aluminio con cera. Este recipiente se deja en una placa calefactora hasta que se observa que la cera se ha fundido por completo.
3. Se sumerge la pieza en la cera y se cubre por completo. Se dejará enfriar cuando no se observen burbujas.
4. Se retira el papel de aluminio y se coloca la pieza cubierta de cera en un molde al que se le echa agente desmoldante previamente.
5. Se prepara una mezcla a base de resina y endurecedor, en una proporción 2:1 respectivamente. A continuación, se vierte esta mezcla sobre la pieza colocada en el molde, verificando que se cubre por completo.
6. Desmolde de la pieza tras el endurecimiento de la resina.
7. Corte de la probeta de forma longitudinal. Para ello se emplea una cortadora de precisión que hace uso de un disco de diamante. Se coloca la pieza en las mordazas y se configura con una velocidad de avance de 0.025 mm/s y una velocidad de giro de 2500 rpm.
8. Desbaste. Se hace uso de dos máquinas pulidoras en las que se colocan láminas de carburo de silicio con las que se irá perfeccionando la superficie del corte. En total, se hace pasar la pieza por 4 láminas distintas, situándola sobre dichas láminas de forma que se ejerza una presión aproximadamente uniforme. Se va variando la orientación de la probeta empastillada 90° en cada cambio de lámina. Es muy conveniente que el resultado final del desbaste sea un plano, para evitar defectos en la posterior visualización al microscopio. Este hecho queda determinado por la presión ejercida durante el proceso de desbaste, que se puede ir ajustando mediante la valoración visual frecuente de la superficie.
9. Pulido. Se utiliza una pulidora en la que previamente se echa polvo de alúmina. La pieza se hace girar en sentido contrario al de rotación con velocidad y presión aproximadamente uniformes. Tras este proceso se eliminará la alúmina residual con agua y alcohol. Finalmente, se seca la superficie de la pieza que va a ser observada al microscopio con aire frío. Es muy importante que el secado se haga de forma completa, ya que la existencia de humedad implicaría distorsiones en la imágenes (se pueden apreciar como manchas de tono rosado).

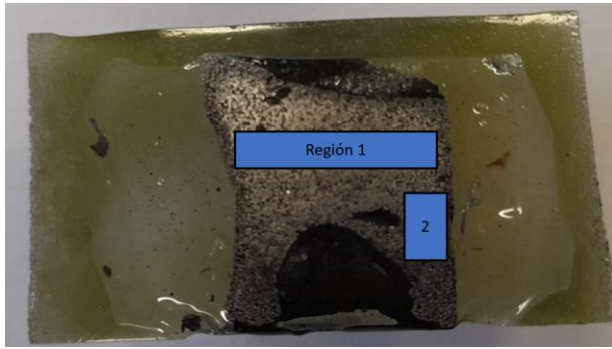
### 3.3.3 Observación al microscopio

Una vez que la pieza está desbastada y pulida correctamente, se procede a la observación de la misma al microscopio. Se tomarán varias imágenes de la microestructura con el software NIS-Elements BR 5.11.02.

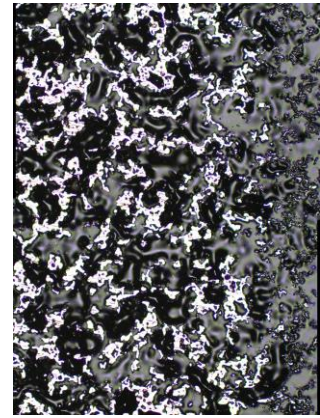
A continuación se muestran algunas zonas de las probetas con distinto porcentaje de PS, empleando un aumento x5 en el microscopio:



- Probeta 15%Ti, 10%PS:



**Figura 21.** Regiones marcadas probeta 15% Ti, 10% PS

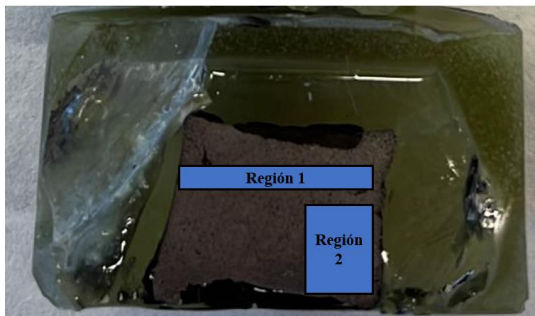


**Figura 22.** Visión región 2 al microscopio (x5)



**Figura 23.** Visión región 1 al microscopio (x5)

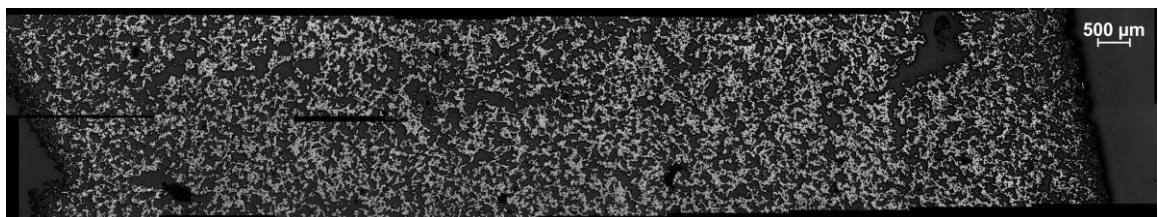
- Probeta 15% Ti, 20% PS:



**Figura 24.** Regiones marcadas probeta 15% Ti, 20% PS



**Figura 25.** Visión región 2 al microscopio (x5)



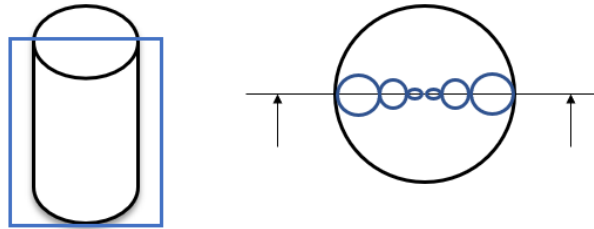
**Figura 26.** Visión región 1 al microscopio (x5)

### 3.3.4 Procesado de las imágenes con ImageJ

Para llevar a cabo el procesado de las imágenes se hace uso del programa ImageJ, que permitirá obtener

posteriormente datos relativos a la porosidad de las piezas.

Teniendo en cuenta el gradiente de temperaturas y la rotación a la que ha estado sometida la pieza, se eligen varias imágenes transversales de la superficie expuesta al microscopio. De esta forma, se deberá comprobar que el tamaño de poro va disminuyendo desde el radio externo hasta el interior de la pieza, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



**Figura 27.** Patrón de solidificación

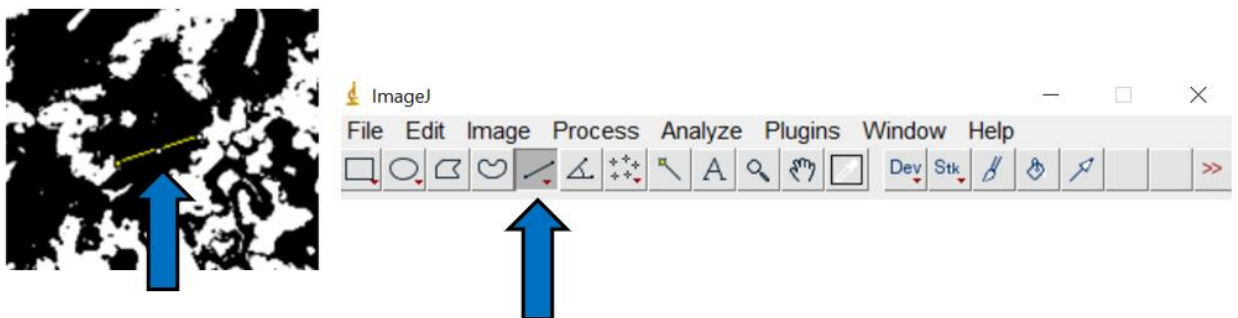
El procesado de lleva a cabo en las siguientes fases:

1. Se carga en el programa la imagen original captada con el software NIS-Elements BR.
2. Se ajusta la escala en función del aumento del microscopio empleado.

**Tabla 7.** Configuración de la escala en ImageJ según objetivo del microscopio

Objetivo	x5	x10	x20	x50	x100
$\mu\text{m}/\text{px}$	0.7600	0.3800	0.1900	0.0763	0.0380

3. Se configura la opción *Process>>Binary>>Make Binary*. A partir de este momento, la imagen puede ser procesada.
4. Se puede medir de forma aproximada el tamaño de poro de forma “manual”. Esta opción se indica en la figura siguiente:

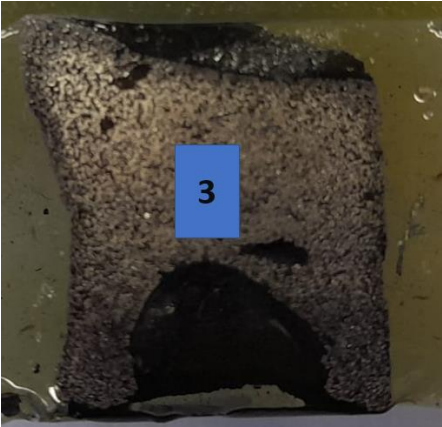


**Figura 28.** Toma de medida manual del diámetro de poro. En el teclado se pulsa espacio + M para ir construyendo una tabla de valores.

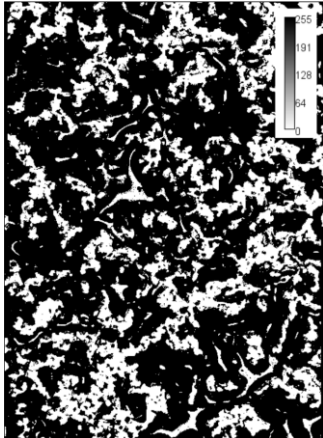
5. Visualización del diámetro de poro con el plugin BoneJ



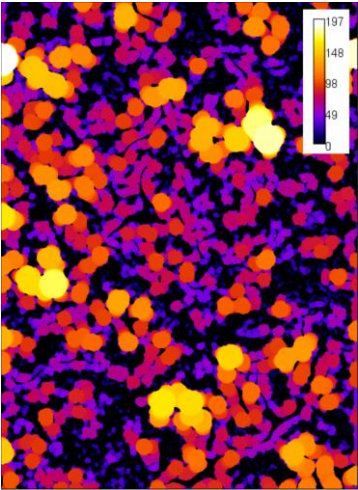
Para ejemplificar estos pasos, se muestran las imágenes pertenecientes a la probeta del 15% Ti, 10% PS:



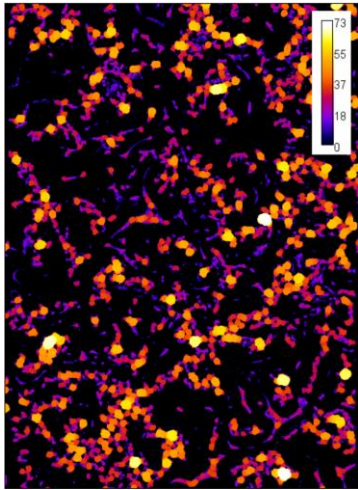
**Figura 29.** Referencia a la zona de captación de la imagen



**Figura 30.** Imagen procesada



**Figura 31.** Procesamiento para obtención de diámetro de poro



**Figura 32.** Procesamiento para obtención de diámetro de pared

# 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 4.1 Caracterización de piezas fabricadas

En este punto se van presentando una a una las probetas fabricadas en el laboratorio. Se indicarán la composición y dimensiones de cada una de ellas, así como el ciclo de sinterización empleado y algunas particularidades en la elaboración de estas.

### 4.1.1 Probeta 1

Como se puede observar en la siguiente tabla, para la fabricación de la probeta 1 se aplica la proporción 15% Ti, 10% PS.

El ciclo de sinterización que se configura es el planteado inicialmente (figura 51). Al ser la primera pieza fabricada, presenta varios defectos que conducirán al reajuste de determinados parámetros durante el procedimiento experimental:

- Existencia de una burbuja interna de gran tamaño: este inconveniente se intenta paliar en piezas futuras aumentando el gradiente de temperaturas durante la solidificación. De esta forma, se hace que el frente atrape a las partículas en suspensión ya que el problema puede radicar en una velocidad de avance alejada de la velocidad crítica.
- Deficiencias en la consolidación de la pieza tras salir del horno: la muestra se fragmenta y presenta desprendimiento de polvo metálico con facilidad. Este factor determina el futuro ajuste del ciclo de sinterización a temperaturas y duración más elevadas.

**Tabla 8.** Caracterización probeta 1

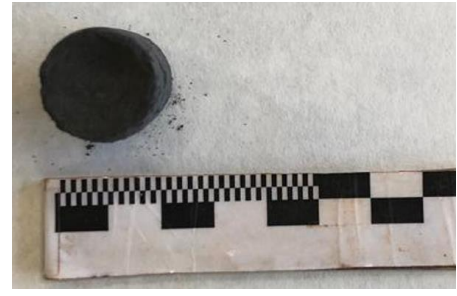
Probeta	Ensayo	Composición (%)		Ciclo sinterización	Dimensiones (mm)	
		Ti	PS		Diámetro	Longitud
1	1	15	10	1	20.03	28.84
	2				18.75	4.49
<b>Observaciones</b>		-En estas piezas la temperatura durante la solidificación baja hasta los 40°C -Al cortarla se observa una burbuja interna considerable -Falta de consolidación al sacarla del horno -Uso de Ti reciclado de otras aplicaciones				

En las siguientes figuras se puede apreciar la rotura de la muestra y la existencia de numerosas franjas. La burbuja interna ha llegado hasta la pared de la muestra, por lo que claramente, los parámetros que afectan al proceso de solidificación necesitan ser modificados.

En definitiva, se trata de una pieza completamente defectuosa que ha servido como toma de contacto con el procedimiento.



**Figura 33.** Vista lateral ensayo 1



**Figura 34.** Vista superior ensayo 1



**Figura 35.** Vista superior ensayo 2

#### 4.1.2 Probeta 2

En la tabla inferior se indican los datos más importantes referentes a la nueva probeta fabricada. Se mantienen las proporciones de Ti y PS y se modifica el ciclo de sinterización y la temperatura de solidificación.

Al extraer la probeta de la liofilizadora, se aprecia mayor consistencia. Para poder examinar el interior de dicha probeta se corta aproximadamente por la mitad. En ambas partes se puede observar una burbuja interior, esta vez de menor tamaño que en el caso previo y más centrada, lo que indica que aunque la solidificación sigue planteando inconvenientes, se ha llevado a cabo de forma más homogénea.

Para optimizar la configuración del ciclo de sinterización, se meten en el horno las dos mitades por separado.

**Tabla 9.** Caracterización de la probeta 2

Probeta	Ensayo	Composición (%)		Ciclo sinterización	Dimensiones (mm)		
		Ti	PS		Diámetro	Longitud	Espesor promedio
2	3	15	10	2	18.36	20.31	4.5
	4				19.31	19.17	5.55
<b>Observaciones</b>		-Uso de Ti nuevo de 45 $\mu\text{m}$ -Existencia de burbuja interior centrada -La temperatura de solidificación se baja hasta los 30°C -En el ensayo 3 se observa la presencia de óxido tras el ciclo de sinterización. -En el ensayo 4 se lleva a cabo el ciclo de sinterización en atmósfera de argón, por lo que no presenta óxido.					

En la siguiente imagen se puede apreciar la notable mejora en la consistencia de la pieza:



**Figura 35.** Vista lateral de la probeta 2

En las figuras 36 y 37 se observa que la muestra presenta tonos blanquecinos. Estas manchas se producen por oxidación. En el horno se crea vacío, por lo tanto, el aire ambiente a mayor presión tiende a invadir el interior del horno (defectos inherentes al sellado). En este momento es cuando tiene lugar la oxidación.



**Figura 36.** Vista lateral ensayo 3



**Figura 37.** Vista superior ensayo 3

En las figuras 38 y 39 se puede valorar la corrección de la oxidación mediante el empleo de argón, que se encargará de desplazar al oxígeno.



**Figura 38.** Vista lateral ensayo 4



**Figura 39.** Vista superior ensayo 4

#### 4.1.3 Probeta 3

En este último ensayo se aumenta la proporción de PS del 10% al 20%. Este aumento de PS constituye otra solución al defecto del hueco interno. El aumento de viscosidad de la mezcla hace que disminuya la precipitación

de las partículas en el frasco inicial y por consiguiente, los gradientes de densidad en el interior de la probeta.

**Tabla 10.** Caracterización de la probeta 3

Probeta	Ensayo	Composición (%)		Ciclo sinterización	Dimensiones (mm)		
		Ti	PS		Diámetro	Longitud	Espesor promedio
3	5.1	15	20	2	16.25	12.61	-
	5.2				16.91	14.67	3
<b>Observaciones</b>		-Se obtiene un vertido óptimo aumentando ligeramente la viscosidad (menor precipitación de las partículas) -Se reduce la burbuja interna					

En las siguientes figuras se puede apreciar la consistencia aproximada de la probeta y el tamaño de la burbuja (mayor radio que en el caso previo, pero menor efecto en longitud).

El proceso de vertido, que en algunos ensayos ha resultado problemático, resulta bastante cómodo en este caso.



**Figura 40.** Vista lateral probeta 3



**Figura 41.** Vista superior probeta 3

## 4.2 Resultados del Ensayo de Arquímedes

Inicialmente, se recogen los datos relativos a los pesos: peso seco, saturado y sumergido. Quedan expuestos en la siguiente tabla, para cada una de las probetas.

**Tabla 11.** Pesos obtenidos tras el Ensayo de Arquímedes

Probeta	Ensayo	Peso seco (g)	Peso saturado (g)	Peso sumergido (g)
15%Ti-10%PS	2	1.04	1.73	0.67
	3	5.11	9.42	3.96
	4	3.52	6.01	2.58
15%Ti-20%PS	5.1	4.49	6.25	3.24
	5.2	3.46	5.75	2.64



Una vez que se han recopilado estos datos, se procede al cálculo de la densidad aparente y la porosidad a partir de las formulas indicadas en el apartado “3.3.1 Ensayo de Arquímedes”. Los resultados se presentan a continuación:

**Tabla 12.** Cálculos de densidad aparente y porosidad

Ensayo	Densidad aparente (g/mL)	Porosidad abierta (%)	Porosidad total (%)	Porosidad cerrada (%)
2	0.98	65.32	78.19	12.87
3	0.94	78.95	79.20	0.25
4	1.03	72.72	77.16	4.43
5.1	1.49	58.39	66.93	8.53
5.2	1.11	73.66	75.32	1.66

Como se puede comprobar, los resultados obtenidos a partir de Arquímedes son tan solo orientativos, debido a los errores de carácter práctico que se han podido producir a lo largo del proceso experimental, con especial impacto en las piezas iniciales (ensayo 2). De hecho, si se ajustaran totalmente a la realidad, se deberían alcanzar resultados similares para los ensayos 3 y 4, y 5.1 y 5.2, al constituir mitades de una misma pieza. Aún así, se puede observar un porcentaje de porosidad abierta que se encuentra en torno al 70%.

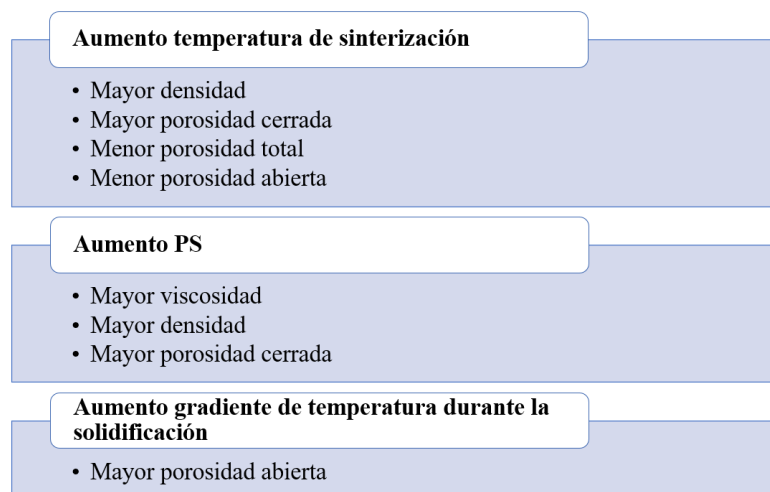
En el caso del ensayo 2 se debe considerar la ineficiencia inicial en la fabricación de la probeta (ciclo de sinterización inapropiado y tamaño muy reducido de la muestra por fragmentación). Esto podría conducir al alto porcentaje de porosidad cerrada que se obtiene.

Otro factor que se debería observar en la tabla es el efecto de la temperatura de sinterización. En el caso de la muestra 2 es ligeramente inferior, por lo que la densidad también debe serlo. Al aumentar la temperatura de sinterización, aumenta la densidad de la muestra. Esto se explica a través del comportamiento de la microestructura del material cuando se le somete a temperaturas cercanas al punto de fusión: se van creando cuellos que propician la aparición de porosidad cerrada, disminuyendo la porosidad total y por tanto, la porosidad abierta de la pieza. En este punto resulta conveniente analizar el punto de equilibrio entre las ventajas en propiedades mecánicas que le otorgaría el aumento de densidad a la pieza y la porosidad que se desea alcanzar.

Una alternativa para aumentar la densidad de la pieza es incrementar el porcentaje de PS existente en la mezcla, ya que evita la pérdida de material metálico por precipitación.

Finalmente se debería considerar la temperatura a la que se configura la etapa de solidificación. En el ensayo inicial (2) la temperatura baja hasta 40°C. En las piezas restantes se aumenta el gradiente de temperatura, estableciendo la solidificación en 30°C. En el caso en el que presenta menor gradiente de temperatura, el frente de solidificación no avanzará con la velocidad suficiente para arrastrar las partículas de forma ordenada alrededor de las dendritas, por lo que se generarán huecos que darán lugar a una mayor porosidad cerrada.

A continuación, queda esquematizada la tendencia que se debería observar en los datos tabulados:



**Figura 42.** Factores para controlar la porosidad en las muestras

En términos generales se puede considerar adecuada la proporción 15% Ti, 20% PS ya que permite realizar de forma conveniente la fase de vertido, que resulta crítica en el procedimiento experimental, obteniendo a su vez buenos resultados en términos de porosidad.

### 4.3 Resultados de porosidad de ImageJ

La proporción y el tamaño de los poros determinará la resistencia mecánica del material. Los parámetros que se deberán valorar son los siguientes:

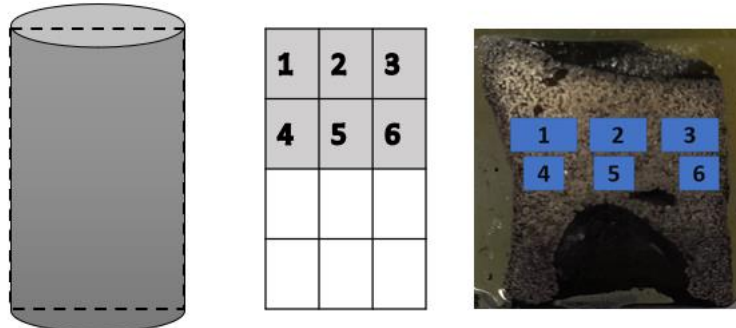
- Existencia de porosidad interconectada: en la medida de lo posible se busca que sea uniforme, para que el hidrogel que se inserta se distribuya de forma equitativa.
- Tamaño del poro: debe ser lo suficientemente grande como para actuar de reservorio de materia, pero con diámetro limitado, para que no tenga un impacto demasiado significativo sobre las propiedades mecánicas de la pieza resultante.

En definitiva, se necesita un poro orientado y lo suficientemente grande.

En este apartado se tabulan los datos generados a través de ImageJ sobre el diámetro de poro y pared de varias regiones de cada probeta.

#### 4.3.1 Probeta 15% Ti, 10% PS

A fin de aclarar las zonas en las que se ha llevado a cabo la observación microscópica, se presenta la siguiente imagen correspondiente a la sección observada:



**Figura 43.** Indicación de las regiones de observación de la probeta 15% Ti, 10% PS

A continuación se exponen los distintos resultados obtenidos tras el procesamiento de la imagen. Para poder ubicarlos visualmente, se incluirán en el cuadrante correspondiente a la mitad superior del cilindro que compone la pieza, tal y como se indica en la figura previa:

- Capturas binarizadas: en el siguiente esquema se recopila el porcentaje de área de la sección ocupado por poros. Se puede comprobar que existe una clara diferencia entre la banda superior y la inferior. Esto puede ser causado por la presencia de la burbuja, que altera los gradientes de densidad cercanos a la región afectada.

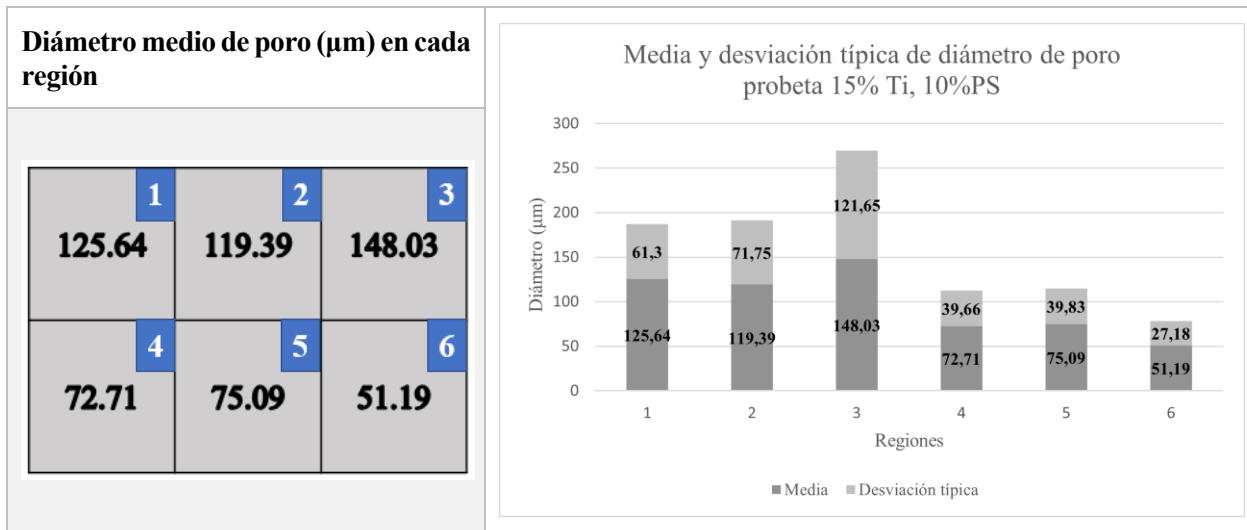
En las regiones 1 y 3 se percibe un ligero incremento de la porosidad con respecto a la región 2, que se encuentra centrada. Es decir, se ajusta al comportamiento previsto: tamaño de poro ligado a la dirección del gradiente de solidificación

1	2	3
87.38%	84.57%	88.59%
4	5	6
68.23%	68.49%	69.66%

Figura 44. Distribución de porosidad en la sección analizada (probeta 15%Ti, 10%PS)

- Diámetro de poro: a partir de los histogramas creados por el programa, se extraen los siguientes datos:

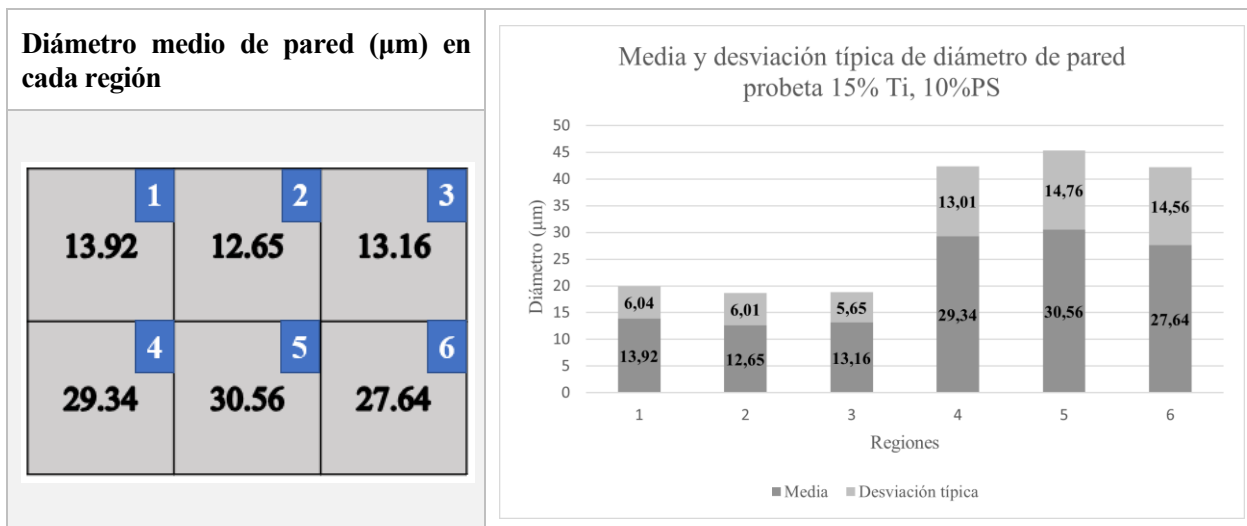
Tabla 13. Datos de diámetro de poro para probeta 15%Ti, 10% PS



Se puede comprobar una clara diferencia de tamaño entre los poros superiores y los inferiores, posiblemente alentada por la existencia de la burbuja central de la probeta y un poro de tamaño excesivo (defectos de solidificación) cercanos a la zona (regiones 4, 5 y 6). La desviación típica también es mayor en la parte superior, de modo que los máximos puntuales también se encontrarán en esta zona. En definitiva, en la banda superior se tiene mayor porcentaje de porosidad con poros de mayor tamaño que en la banda inferior.

- Diámetro de pared: determina el ancho del canal poroso. El programa emplea esferas de forma consecutiva para rellenar este ancho. De esta forma, aporta datos numéricos a partir del diámetro de estas esferas:

Tabla 14. Datos de diámetro de pared para probeta 15%Ti, 10% PS

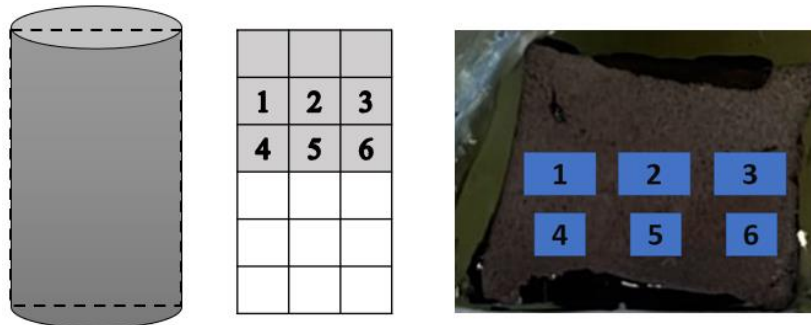




Se observa en este caso que el diámetro de pared es mucho mayor en la banda inferior, aunque la porosidad y el diámetro de poro es menor. Esto se puede deber a la distribución de poros que dan lugar al canal. Igualmente, la desviación típica es mayor en las regiones 4, 5 y 6, por lo que se podrán apreciar en estas zonas los diámetros de pared máximos.

### 4.3.2 Probeta 15% Ti, 20% PS

Inicialmente se expone la sección estudiada mediante la siguiente figura:



**Figura 45.** Indicación de las regiones de observación de la probeta 15% Ti, 20% PS

A través del esquema planteado en la imagen interior, se muestran los datos obtenidos con ImageJ para esta probeta:

- Captura binarizada: ofrece los siguientes datos relativos al porcentaje de porosidad en las distintas zonas:

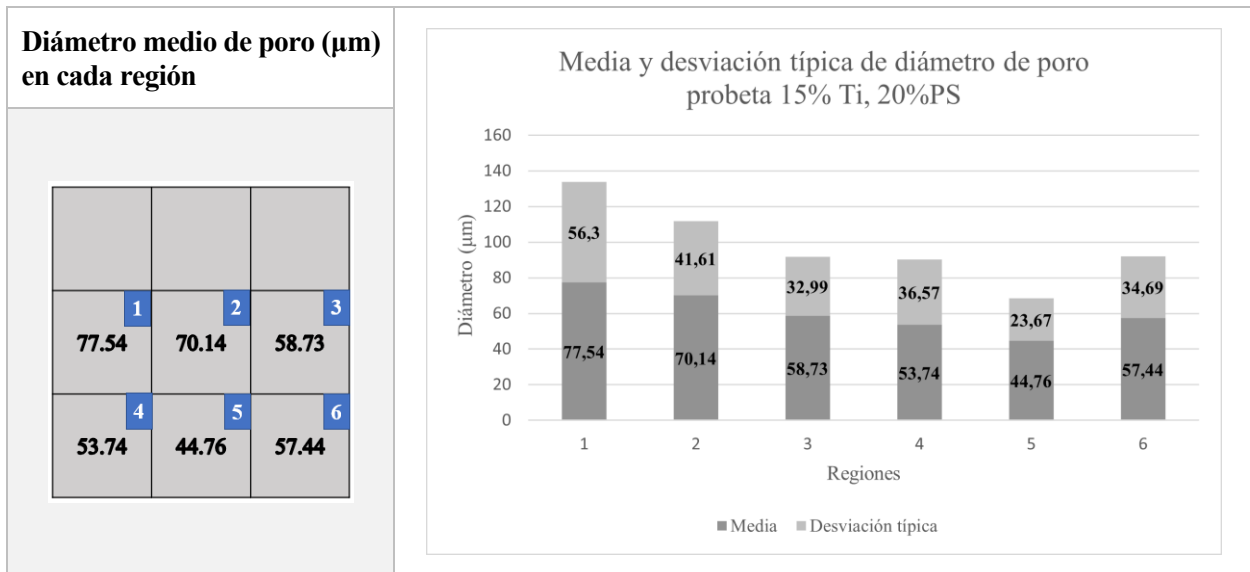
	1	2	3
	<b>75.34%</b>	<b>72.31%</b>	<b>73.06%</b>
	4	5	6
	<b>80.38%</b>	<b>74.79%</b>	<b>73.83%</b>

**Figura 46.** Distribución de porosidad en la sección analizada (probeta 15%Ti, 20%PS)

En este caso, se puede comprobar el incremento de porosidad desde las regiones centrales (2 y 5) hasta las zonas externas (1, 4, 3 y 6), marcando la dirección de solidificación radial. En cuanto a las regiones superior e inferior, la porosidad no exhibe comportamientos tan diferenciados como en la probeta anterior. Esto puede residir en el hecho de que se lleva a cabo una solidificación más homogénea y que por tanto, la influencia de la burbuja no es tan notoria.

- Diámetro de poro:

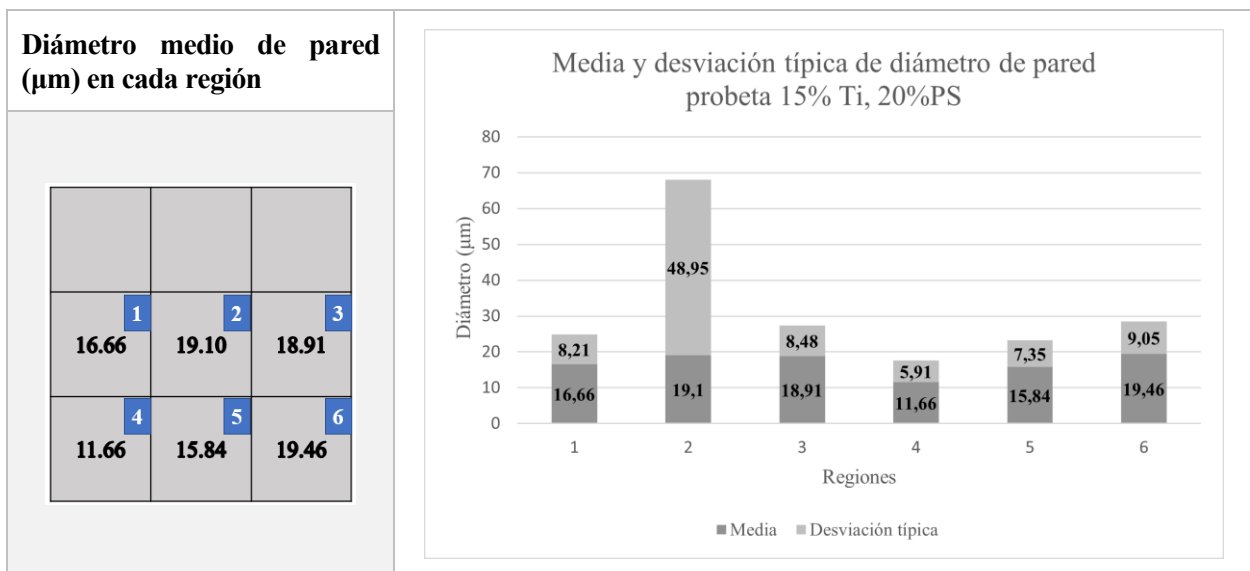
**Tabla 15.** Datos de diámetro de poro para probeta 15%Ti, 20% PS



Un rasgo característico es que los poros son significativamente más pequeños que en la probeta que contiene un 10% de PS. Esto se debe a la menor proporción de canfeno presente en la mezcla, debido al aumento de PS. Otro factor que podría estar implicado es la distorsión de la porosidad generada al ejercer presión sobre la parte superior de la probeta, al extraerla del molde (en la imagen de la pieza empastillada se puede observar una marca que corresponde a dicha maniobra).

- Diámetro de pared: los resultados del programa se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 16.** Datos de diámetro de pared para probeta 15%Ti, 20% PS



En las regiones 4 y 5 se puede afirmar que el diámetro de pared es menor debido a la proximidad de estas zonas a la burbuja central.

En la zona 1, 2 y 3 se obtienen diámetros de pared parecidos, concretamente mayores en las regiones 2 y 3, que son las más alejadas de los defectos de solidificación.

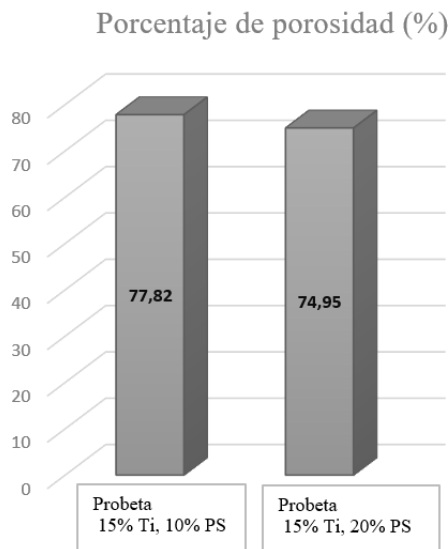
La influencia de la burbuja se confirma a través de las regiones 5 y 6. La zona 5 está más expuesta a los efectos del hueco intermedio.

La región 6 se encuentra más “centrada” en el material, los canales no sufren la posible distorsión que tiene

impacto sobre las zonas 4 y 5.

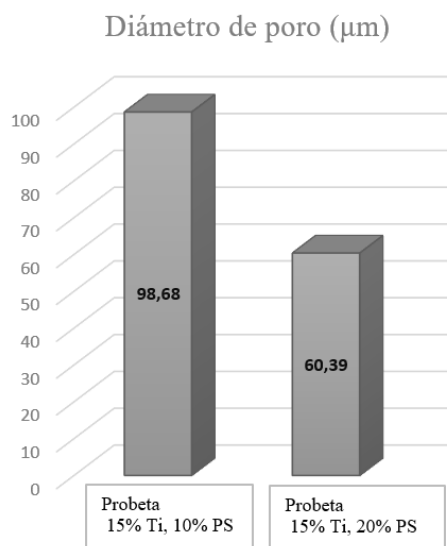
La desviación típica también indica que los mayores espesores de pared se pueden encontrar en las regiones 2 y 3. Es decir, las zonas más alejadas de la burbuja y de la base deformada por presión.

Para poder visualizar de forma directa el efecto del PS, se presentan varias gráficas que comparan las dos probetas observadas al microscopio. Esta comparación se lleva a cabo tomando la media de los valores obtenidos para cada región en cada probeta. Al tener disposiciones distintas dentro de las mismas, estas valoraciones tienen un carácter aproximado.



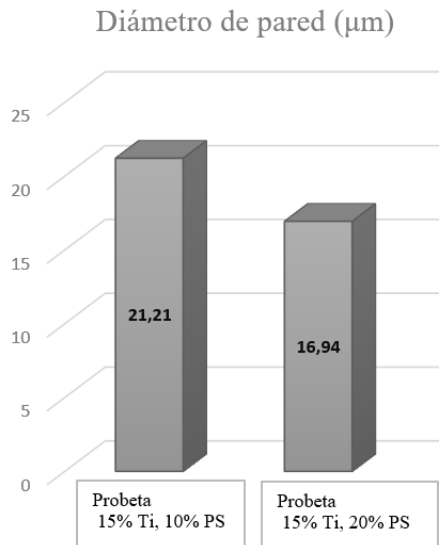
La diferencia de porosidad no resulta significativa entre las dos probetas. Aún así, se puede comprobar que en el caso correspondiente al 10% de PS es ligeramente superior que en el de 20%. Esto puede deberse a la mayor proporción del agente creador de poros en la mezcla (canfeno).

**Figura 47.** Comparativa del porcentaje de porosidad para ambas probetas



En este caso sí se puede apreciar una clara diferencia entre las dos probetas. El diámetro de poro es mayor en la probeta con menor cantidad de PS. Esto puede provocarse debido a la menor densidad en la muestra. La probeta 2 es más densa y homogénea, por lo que presenta menor desviación típica y por tanto ausencia de poros de mayor tamaño que eleven la media.

**Figura 48.** Comparativa del diámetro de poro para ambas probetas



En el diámetro de pared no se perciben diferencias significativas entre ambas probetas. En el caso de la probeta con 10% de PS (con mayor porosidad y diámetro de poro) el diámetro de pared es ligeramente superior. Este hecho puede estar alentado, al igual que en el caso de la porosidad, a la mayor proporción de canfeno en la muestra.

**Figura 49.** Comparativa del diámetro de pared para ambas probetas

En términos generales, tras evaluar ambas probetas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Sería necesario aumentar el tamaño de poro, para ajustarlo al óptimo fijado por las aplicaciones biomédicas.
- La presencia de poros que superan el tamaño recomendado no es significativa (se encuentra tan sólo en uno de los casos expuestos).
- El porcentaje de porosidad es adecuado, teniendo una media de 80% para las secciones observadas pertenecientes a la probeta del 10% de PS y de 75% para el 20% de PS, aproximadamente. Si se tienen en cuenta los resultados de los ensayos de Arquímedes, también se presenta menos porosidad en el caso en el que se tiene más PS, hecho que puede ser explicado a través de la mayor cantidad de canfeno en la primera probeta.
- La tendencia del crecimiento de los poros se ciñe a la base teórica, con excepción de las regiones afectadas por la existencia de burbuja interna o compresión, tal y como se ha indicado previamente. Es decir, el porcentaje de porosidad abierta y el diámetro de poro van aumentando desde el centro de la probeta hasta el extremo.
- La presencia de la burbuja y la deformación por compresión tienen influencia sobre el diámetro de poro y de pared. Este último defecto provoca gradientes de densidad y disminución y deformación de los canales porosos, factor que se deberá tener en cuenta en el futuro rediseño del molde. Este avance tendría implicaciones directas sobre el tamaño de poro.

#### 4.4 Consideraciones sobre el procedimiento

A continuación se presentan algunos puntos que se han tenido en cuenta a la hora de ejecutar las fases anteriores:

- Comprobación del efecto cizalla de las bolas durante la mezcla: las bolas no deben sobrepasar la zona cubierta por la mezcla, para evitar la inclusión de aire. El giro de las mismas quedará reducido a la altura del radio de la base del frasco, aproximadamente. Además, la velocidad de giro durante la mezcla se debe configurar de forma que, como se ha mencionado previamente, las bolas no hagan un giro completo (velocidad excesiva) ni se produzca balanceo de las mismas que cancele el efecto buscado

(velocidad insuficiente), es decir, se busca el efecto “cascada”.

- Control de la viscosidad de la mezcla a partir del porcentaje de PS añadido. En este caso, se prueban las proporciones de 10, 20 y 30%, resultando esta última excesiva.

Se comprueba tras varias elaboraciones, que el factor con mayor impacto en la viscosidad es, efectivamente, la cantidad de PS. De modo que una incorporación de una cantidad de Ti mayor, supondría la disminución del porcentaje de PS para alcanzar una textura adecuada de la mezcla a la hora de realizar el vertido. No se plantea en este caso usar la densidad del PS para aumentar la viscosidad, ya que al aumentar la densidad se podría dificultar la solidificación debido a la longitud de las cadenas y las correspondientes interacciones de estas con el resto de componentes.

- Se decide aumentar el porcentaje de pérdidas relativo a los cálculos del 10 al 30%. Esto se basa en los inconvenientes encontrados durante el vertido: si no se hacía lo suficientemente rápido, parte del contenido precipitaba en el fondo del bote en el instante en el que era colocado de forma vertical, perdiendo una parte significativa del Ti entre las bolas de acero.
- Reducción de la temperatura de solidificación. Inicialmente la temperatura se sitúa en 40°C. Tras obtener una burbuja central en varias probetas, se decide situar la temperatura de solidificación en 30°C. Este aumento del gradiente hace que la solidificación sea más rápida y, por lo tanto, que las partículas no precipiten. Es decir, un enfriamiento rápido conducirá a poros pequeños (dendritas) y un enfriamiento lento a poros de mayor tamaño.

El hueco interno indica que la pieza ha empezado a solidificar en las paredes del material de forma homogénea, de forma que los poros más pequeños del material se situarán fuera y los mayores cerca del núcleo.

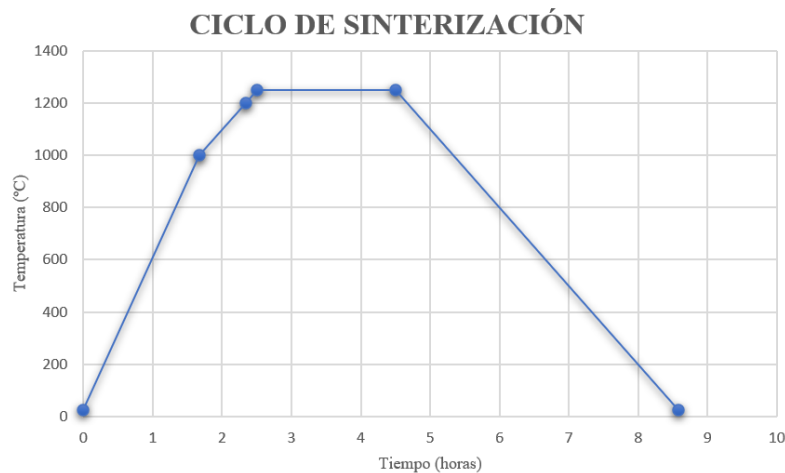
Otra vía para atenuar este problema es reducir la velocidad de giro de la mezcla, para evitar que el Ti se traslade a los extremos del bote.



**Figura 50.** Burbuja en el interior de una pieza.

- No se debe extraer la pieza del molde antes de ser introducida en la liofilizadora, ya que se pueden deformar los canales que posteriormente determinarán la porosidad de la pieza.
- Tras la fabricación de varias muestras, se encuentra como punto común la dificultad para extraer la pieza del molde. Esto se debe a la inherente rugosidad de las paredes del molde, que propicia la adhesión de las partículas durante el proceso. Para solventar este inconveniente se podría rediseñar el molde o como se ha hecho en este caso, aplicar agente desmoldante en las paredes cilíndricas de este antes del vertido. Para facilitar la extracción y evitar la contaminación de la mezcla, se colocan varias capas de papel de acetato sobre dicha superficie.
- En las bases con unión atornillada del molde se colocará papel de teflón, para evitar que el material de la mezcla se adhiera a estas superficies.
- Se empleará atmósfera de argón durante el proceso de sinterizado para evitar la oxidación presentada en algunas piezas fabricadas inicialmente. El fenómeno de oxidación se produce en este caso debido a la inclusión de aire ambiente en el vacío que se forma en el horno. Para desplazar el oxígeno existente en el mismo, se emplea argón.

- En las primeras piezas se emplea un ciclo de sinterización obtenido de la bibliografía [1]. Es necesario reajustarlo debido a que las piezas no adquirirían la consistencia deseada tras el proceso. Además, presentaban zonas “quemadas”.



**Figura 51.** Ciclo de sinterización inicial

En cuanto a la fase de observación microscópica, se deben considerar los siguientes aspectos:

- Comprobar la interpretación que el programa ImageJ hace de la porosidad. En este punto pueden aparecer errores que afecten a la proporción de porosidad medida por el software.
- Como el corte de la pieza se ha efectuado tras empastillarla, se puede afirmar que si se observa resina, hay porosidad interconectada. En el caso improbable de que se cortara un poro cerrado, se observaría parte de la superficie hueca. Igualmente, al procesar la imagen correspondiente, se podría percibir una zona oscura.
- Los resultados obtenidos mediante los ensayos de Arquímedes e ImageJ serán parecidos pero no iguales. Los ensayos de Arquímedes miden la porosidad total de una probeta (3D). ImageJ trabajará sobre una imagen 2D por lo que la “muestra” sobre la que analizar dicho parámetro es mucho menor. Es decir, asumiendo errores de procedimiento asociados a la ejecución manual, se puede afirmar que los resultados logrados tras la realización de ensayos de Arquímedes son más fiables. Para que ambos resultados fueran prácticamente similares, se deberían cumplir dos premisas:
  1. Toda la porosidad debería ser uniforme en el volumen
  2. La porosidad debería tener un tamaño equiaxial
- La diferencia en la proporción de PS podría establecer diferencias en cuanto al tamaño de poro, ya que puede que parte de ese PS se concentre alrededor de algunas partículas.
- El origen de la diferencia existente en la porosidad de dos probetas que constituyen una misma pieza puede radicar en que una de ellas haya sufrido compresión manual durante la extracción del molde. Esta compresión puede haber cerrado canales y por tanto, haber causado disminución de la porosidad.

# 5 CONCLUSIONES

---

Atendiendo a los objetivos marcados al inicio de la memoria y a los resultados finales alcanzados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La proporción óptima de PS para las piezas fabricadas con un 15% de Ti es del 20%. Este porcentaje se alcanza tras elaborar varias muestras al 10% (vertido con deficiencias debido a la pérdida de material por precipitación) y al 30% (piezas completamente defectuosas, exceso de viscosidad en la mezcla).
- La porosidad abierta lograda en las probetas se encuentra entre el 65-70%, la porosidad cerrada en torno al 5% y la densidad tiene una media de 1.3 g/mL (se ve reducida notablemente, lo que la asimila al material óseo). Es decir, se puede obtener un resultado favorable mediante este método de fabricación.
- Gracias a la observación microscópica se pueden detectar los defectos de fabricación en las piezas y asignarles soluciones. En términos generales, se cumplen las premisas teóricas y los resultados alcanzados a través de los ensayos de Arquímedes y la valoración microscópica resultan coherentes.
- Para adaptar el método de Freeze-Casting al equipo del laboratorio y al tipo de probetas elaboradas, se han tenido que reajustar principalmente dos parámetros con respecto a la bibliografía:
  1. Temperatura de solidificación: ha sido necesario aumentar el gradiente de temperatura para atenuar la presencia de burbuja interna en el interior de la microestructura.
  2. Ciclo de sinterización: se añade una etapa constante a 600°C para asegurar la eliminación progresiva del PS y se eleva la temperatura hasta 1300°C, mantenida durante tres horas para asegurar la adquisición de consistencia de la pieza. En definitiva, se llega a la temperatura máxima mediante un ciclo más extenso y escalonado.

Finalmente, se puede afirmar que se trata de un método con gran potencial para la fabricación de implantes, ya que presenta una porosidad interconectada apropiada y un tamaño de poro configurable a través de la velocidad crítica y por tanto, de la velocidad de solidificación (dependiente del gradiente de temperatura), del porcentaje y tamaño de partículas sólidas en la mezcla y de las propiedades del medio dispersante. Con respecto a este último, se ha llegado a la conclusión durante la ejecución práctica, de que el canfeno resulta altamente recomendable, ya que no necesita temperaturas bajas para solidificar. Las temperaturas asociadas a los cambios de fase de este material, facilitan significativamente el procedimiento.

## 6 TRABAJOS FUTUROS

---

Para ampliar el estudio llevado a cabo en este trabajo, se plantean los siguientes puntos:

- Realización de tomografía a probetas del 10% y del 20% en PS, para analizar la microestructura del material por secciones.
- Ampliar la fabricación de ambos tipos de muestras, para obtener resultados más significativos y concluyentes tras efectuar el Ensayo de Arquímedes.
- Fabricar nuevas piezas elevando el porcentaje de Ti y asignar la correspondiente proporción de PS.
- Llevar a cabo ensayos de capilaridad, para examinar el desplazamiento de líquidos a través de los poros generados durante el método de fabricación.
- Realizar la infiltración de hidrogeles para estudiar el comportamiento del material y valorar su uso y eficacia en las aplicaciones biomédicas.



## REFERENCIAS

- [1] (Mehdi Sefiani, 2021). Mehdi Sefiani, H. (2021). *Estudio de infiltración de gelatina tipo a en piezas de titanio poroso* [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Sevilla.
- [2] (Interempresas, 2012). Interempresas. (2012). *Nuevo biomaterial poroso de titanio*. ScienceDirect. <https://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/103676-Nuevo-biomaterial-poroso-de-titanio.html>
- [3] (Biovac, 2022). Biovac. (2022). *Recubrimiento de plasma. Superficie rugosa y porosa al mismo tiempo*. <https://biovac.es/recubrimiento-de-protesis/recubrimiento-de-plasma/>
- [4] (Xie et al., 2017). Xie, B., Fan, Y. Z., Mu, T. Z., & Deng, B. (2017). *Fabrication and energy absorption properties of titanium foam with CaCl<sub>2</sub> as a space holder*. *Materials Science and Engineering: A*, 708, pp. 419-423. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509317312923>
- (Zhang et al., 2021). Zhang, Y., Tao, Y., & Shao, J. (2021). *Application of porous materials for the flow field in polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, vol. 492, 229664. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775321002081>
- [5] (OECD, 2019). OECD. (2019). *Health at a Glance 2019*. OECD, p. 199. <https://doi.org/10.1787/4dd50c09-en>
- [6] (Acosta & García, 2021). Acosta, D. E., & García, V. N. (2021). *Desarrollo de estructuras de titanio con porosidad gradual y su estudio para aplicaciones como bioimplantes* [Proyecto Final]. Córdoba.
- [7] (Arciniegas et al., 2007). Arciniegas, M., Manero, J. M., Peña, J., Mur, F. G., & Planell, J. A. (2007). *Estudio comparativo de módulos elásticos mediante las técnicas de ultrasonidos y nanoindentación para nuevas aleaciones de Ti*. En: *Anales de la Mecánica de Fractura*, vol. 2, pp. 509-514.
- [8] (Domínguez Trujillo, 2019). Domínguez Trujillo, C. (2019). *Implementación, caracterización y validación biológica de técnicas de modificación superficial de titanio poroso pulvimetalúrgico para aplicaciones biomédicas* [Tesis doctoral, Universidad de Sevilla]. idUS. Depósito de Investigación de la Universidad de Sevilla. <https://idus.us.es/handle/11441/89978>.
- [9] (Cadefau Fabregat, 2017). Cadefau Fabregat, N. (2017). *Funcionalización de estructuras porosas de titanio mediante polímeros recombinantes de tipo elastina* [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Sevilla.
- [10] (Shim, 2021). Shim, D.-S. (2021). *Effects of process parameters on additive manufacturing of aluminum porous materials and their optimization using response surface method*. ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421008358>
- [11] (Trueba Muñoz, 2016). Trueba Muñoz, P. (2016). *Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas*. [Tesis doctoral, Universidad de Sevilla]. idUS. Depósito de Investigación de la Universidad de Sevilla. <https://idus.us.es/handle/11441/57227>.
- [12] (López Adán, 2017). López Adán, M. (2017). *Fabricación de piezas porosas de titanio mediante la técnica de solidificación direccional* [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Sevilla.
- [13] (Deville, 2010). Deville, S. (2010). *Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities*. MDPI. <https://www.mdpi.com/1996-1944/3/3/1913/hm#B1-materials-03-01913>
- [14] (Free-Casting, s.f.). Free-Casting.net. (s. f.). *Freeze-Casting*. <http://www.freezecasting.net/freezecast.html>
- [15] (NACSA, 1954). National Advisory Committee for Aeronautics (NACSA). (1954). *Preliminary investigation of the «freeze-casting» method for forming refractory powders*. UNT Digital Library. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc59950/m1/2/>
- [16] Ki Kim & Castro Lugay, 1974). Ki Kim, M., & Castro Lugay, J. (1974, 18 junio). *Fibrous protein materials*.

Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US4001459>

- [17] Madihally, S. V., & Matthew, H. W. (1999). *Porous chitosan scaffolds for tissue engineering*. *Biomaterials*, 20(12), 1133–1142. National Library of Medicine (NIH). National Center for Biotechnology Information. PubMed.gov. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00011-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00011-3)
- [18] (Schoof et al., 2000). Schoof, H., Bruns, L., Fischer, A., Heschel, I., & Rau, G. (2000). *Dendritic ice morphology in unidirectionally solidified collagen suspensions*. ScienceDirect. *Journal of Crystal Growth*, 209(1), pp. 122-129.
- [19] (Shao et al., 2020). Shao, G., Hanaor, D. A. H., Shen, X., & Gurlo, A. (2020). *Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures—A Review of Novel Materials, Methods, and Applications*. *Advanced Materials*, 32(17), 1907176. *Wiley Online Library*. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201907176>
- [20] (Deville, 2008). Deville, S. (2008), *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*. *Adv. Eng. Mater.*, 10 : 155-169. <https://doi.org/10.1002/adem.200700270>
- [21] (Chicote García, 2021). Chicote García, L. (2021). *Caracterización de piezas porosas de Ni para aplicaciones aeroespaciales* [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Sevilla.
- [22] (Cepero Mejías, 2021). Cepero Mejías, M. (2021). *Síntesis de polvos nanométricos de óxido de hierro para el uso del hidrógeno como energía limpia* [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Sevilla.
- [23] (Jung et al., 2015). Acosta, D. E., & García, V. N. (2021). *Desarrollo de estructuras de titanio con porosidad gradual y su estudio para aplicaciones como bioimplantes*. Córdoba.